

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

О. С. Кукурина, А. А. Ляпков



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

О. С. КУКУРИНА, А. А. ЛЯПКОВ

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Учебное пособие



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2020

УДК 665.6
ББК 35.61я73

К 89 Кукурина О. С. Технология переработки углеводородного сырья : учебное пособие / О. С. Кукурина, А. А. Ляпков. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 168 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-4241-6

В данном пособии рассматриваются основные виды углеводородного сырья как для химической промышленности в целом, так и для основного органического синтеза. Приведены конкретные примеры извлечения полупродуктов и использования их в качестве мономеров. Дана классификация химического сырья и предъявляемые к нему основные требования. Охарактеризованы основные технологические процессы переработки всех видов углеводородного сырья — растительного, углехимического, а также нефти и газа. Описаны способы выделения целевых фракций и/или продуктов, методы их очистки.

Пособие предназначено для студентов дневной формы обучения направления «Химическая технология», профилей подготовки «Химическая технология органических веществ» и «Технология и переработка полимеров».

УДК 665.6
ББК 35.61я73

Рецензенты:

Н. А. БАУМАН — кандидат технических наук, директор дирекции химии и переработки полимеров ООО «НИОСТ» Научно-исследовательской организации «СИБУР-Томскнефтехим»;
А. В. БОРИЛО — кандидат химических наук, главный технолог Института химии нефти Сибирского отделения РАН (г. Томск).

Обложка

П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020
© О. С. Кукурина,
А. А. Ляпков, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

Оглавление

Введение	5
1. Сырье в химической промышленности	6
1.1. Общие понятия	9
1.2. Классификация сырья химической промышленности	11
1.3. Подготовка химического сырья к переработке	13
2. Переработка растительного сырья	15
2.1. Жиры и масла. Общая характеристика и производство	16
2.2. Направления использования масел и жиров	23
2.3. Лесохимическое сырье	25
2.4. Продукты переработки древесины	33
2.5. Сахаристые вещества и крахмал	37
3. Углекислотное сырье	41
3.1. Общая характеристика	41
3.2. Классификация каменных углей	45
3.3. Пиролиз (коксование) угля	47
3.4. Гидрирование угля	56
3.5. Газификация угля	58
4. Газообразное сырье	62
4.1. Характеристика газообразного сырья	62
4.2. Промысловая подготовка газа	63
4.3. Процессы переработки природного и попутных газов	65
4.4. Газофракционирование	67
5. Нефть и нефтепродукты	71
5.1. Классификация нефти	72
5.2. Промысловая подготовка нефти	75
5.3. Анализ промышленных способов перегонки нефти	80
5.4. Простая перегонка	81
5.5. Сложная перегонка	83
5.6. Перегонка с водяным паром и в вакууме	83
5.7. Теоретические основы процессов перегонки нефти	86
6. Первичная перегонка нефти на промышленных установках	90
6.1. Классификация установок первичной перегонки нефти	92
6.2. Основные схемы атмосферной перегонки нефти	99
6.3. Основные схемы вакуумной перегонки мазута	105
6.4. Промышленные установки первичной переработки нефти	107

6.5. Комбинированная установка ЭЛОУ-АВТ двукратного испарения нефти	109
6.6. Комбинированная установка ЭЛОУ-АВТ трехкратного испарения нефти	111
6.7. Установки атмосферной перегонки нефти.....	117
6.8. Установки вакуумной перегонки мазута	119
6.9. Вторичная перегонка бензиновой и дизельной фракций .	127
7. Вторичные методы переработки нефти	131
7.1. Классификация вторичных процессов переработки нефти	131
7.2. Крекинг нефтепродуктов	133
7.3. Каталитический риформинг нефтепродуктов.....	144
8. Технология глубокой переработки нефти	148
8.1. Модели комбинированных установок	149
8.2. Переработка нефтезаводских газов	151
8.3. Методы очистки нефтепродуктов	154
Заключение	160
Список литературы и электронных источников	161

Введение

Химическая технология, сочетая в себе три основных (естественно-научных) дисциплины химию, физику и биологию и используя математические инструменты, создает новые технологии и совершенствует уже известные. Химическая технология является крайне разносторонней наукой, что позволяет ей вносить значительный вклад в самые различные сферы от пищевой промышленности до производства полупроводников, от производства энергоносителей до разработки искусственных органов. Таким образом, список товаров и продуктов, которые произведены непосредственно на химическом или нефтехимическом предприятии или с участием химической продукции практически бесконечен.

Многие достижения научно-технического прогресса прошлого столетия были осуществлены при непосредственном участии химической технологии. Только с развитием химической технологии стал возможным расцвет электроники и компьютерной техники. Работая рука об руку с медиками и физиками, инженеры-химики разрабатывают новые материалы для имплантатов и других изделий специального назначения, с фармацевтами – лекарственные препараты более активного действия.

Разработки химической технологии вносят значительный вклад при проектировании новых и реконструкции уже существующих очистных сооружений, как бытового, так и промышленного значения.

В современном сообществе мы уже не представляем свое существование без полимерных материалов, синтетических волокон, каучуков и латексов.

Почему же химическая технология играет столь важную роль в нашем обществе? Эта потребность складывалась в течение многих тысячелетий в необходимости того или иного продукта. Таким образом, человечество, добывая и перерабатывая полезные ископаемые, все больше и больше извлекает выгоду от производства продуктов и материалов самого разного назначения.

1. Сырье в химической промышленности

Химическая промышленность занимает одно из важнейших мест в мировой индустрии.

Традиционным крупным центром химической промышленности является Западная Европа. Если в начале и середине XIX столетия лидерство было за Великобританией, то к концу XIX века Германия заняла прочную позицию в данном секторе экономики и к началу XX столетия завоевывает мировой рынок химической индустрии. В настоящее время крупнейшей компанией мира признана BASF AG (Людвигсхафен, Германия), вместе с Bayer AG (Лeverкузен, Германия) позволяют признать Германию в качестве лидера по производству химической продукции.

В Соединенных Штатах Америки химическая промышленность начала развиваться значительно позднее. Однако после основания в 1897 г. компании Dow Chemical (Мидланд, США) химическая промышленность Америки получила мощный импульс к своему развитию, опираясь на богатейшие запасы полезных ископаемых, разветвленную транспортную сеть страны и мощный внутренний рынок. США будут все больше концентрироваться на инновациях, совершенствовании технологических процессов и услугах. Производство будет смещаться в сторону фармацевтики при одновременном снижении темпов роста базовых химикатов и средств защиты растений [3].

Список крупнейших компаний мира по континентам по данным сайта ЭКСПЕРТ.online [1] представлен в табл. 1.

Таблица 1

Крупнейшие химические компании мира

Компания	Страна	Продажи, млрд долл.	
		2006 г.	2013 (2015) гг.
Америка			
Dow Chemical	США	49,1	57,1
ExxonMobil	США	34,1	39,0
DuPont	США	27,7	31,0
Lyondell	США	22,2	
Европа			
BASF	Германия	52,4	78,6 (78,1)
LyondellBasell Industries (с 2007 г.)	Нидерланды		33,4 (32,7)
INEOS Holding Group	Швейцария / Великобритания	39,0	26,7 (29,65)
Shell Chemicals / Royal Dutch Shell	Великобритания / Нидерланды	36,3	42,3

Компания	Страна	Продажи, млрд долл.	
		2006 г.	2013 (2015) гг.
Total	Франция	24,0	7,6
Bayer	Германия	19,9	26,6 (51,6)*
Basell	Нидерланды	12,8	
Akzo Nobel	Нидерланды	11,8	19,4 (16,2)*
Азия			
Formosa Plastics	Тайвань		37,7
Sinopec	Китай	27,2	60,8
SABIC	Саудовская Аравия	23,1	43,6
Mitsubishi Chemical / Mitsui	Япония	20,6	18,9

* – в 2016 г. по сведениям [3].

Среди основных проблем, определяющих особенности текущего состояния и перспективы развития российского химического комплекса – это износ оборудования (60–80%, один из самых высоких показателей среди отраслей промышленности) и продолжающееся его старение. А также существенным тормозом является отсутствие крупных эффективных компаний, способных на равных конкурировать с ведущими глобальными игроками [2].

Несмотря на тот факт, что более современные сведения по экономическим показателям крупнейших компаний мира в свободном доступе зачастую отсутствуют, все же можно отметить, что удельный вес США и других ведущих развитых стран в мировом производстве химической продукции за прошедшее десятилетие заметно снизился вследствие прогресса этой отрасли в развивающихся странах [2].

Самых феноменальных результатов достиг Китай. За 1998–2009 гг. химическое производство в этой стране выросло почти в 6 раз [2]. Китай прочно занял второе место в мире после США, угрожая обогнать лидера в ближайшие годы. И уже к 2013 г. продажи выросли еще более чем в 2 раза, по отношению к 2009 г. И к настоящему моменту Китай превращается в ведущего производителя химикатов в мире, его доля составит 12–14%.

Так, крупнейшая российская химическая компания «Сибур Холдинг» имела в 2009 г. оборот около 5,3 млрд долл. (в 2015 г. 379,9 млрд. руб. \approx 6,3 млрд долл. по данным рейтинга, опубликованного на сайте www.forbes.ru [4], примерно в восемь раз уступая по этому показателю саудовской SABIC. Остальные крупные российские компании, такие как «Салаватнефтеоргсинтез», «Еврохим» и «Нижнекамскнефтехим», в свою очередь, в два–три раза отстают от «Сибура» по объемам оборота. Кроме того, в компании «Сибур» занято почти в два раза

больше работников, чем в SABIC. Иными словами, по уровню производительности труда российские химические компании вообще не сопоставимы с мировыми лидерами (табл. 2).

Таблица 2

Крупнейшие химические компании России

Компания, штаб-квартира	Объём продаж, млрд руб.		Специализация
	2008	2016	
Сибур Холдинг (Москва)	173,5 (МСФО)	379,9 (МСФО)	Нефтехимия
Салаватнефтеоргсинтез (Салават, Башкортостан) Газпромнефтехим Салават	85,3 (РСБУ)		Нефтехимия
Нижнекамскнефтехим (Нижнекамск, Татарстан)	77,8 (МСФО)	155,8 (МСФО)	Синтетические каучуки
Еврохим (Москва)	73,1 (2009, МСФО)	278,4 (МСФО)	Производство удобрений
Уралкалий (Березники, Пермский край)	62,8 (МСФО)	189,2 (МСФО)	Калийные удобрения
Акрон (Великий Новгород)	37,5 (2009, МСФО)	106,1 (МСФО)	Минеральные удобрения
Казаньоргсинтез (Казань, Татарстан)		68,7	Полимеры и сополимеры олефинов

По сведениям «Стратегии развития химического комплекса на период до 2030 г.» отмечается опережающий рост химического производства ко всему промышленному производству в РФ с 2009 по 2013 гг. [5], а также подчёркивается существенное отставание в развитии химического комплекса от мировых лидеров, так, на 2013 г. лидером по объёму производства в химическом и нефтехимическом комплексе является Китай, за ним следуют США. И отмечается значительная зависимость от импорта по широкой номенклатуре товаров в среднетоннажной химии, включая инженерные пластики, полимерные смолы, кремнийорганические, хлорорганические соединения, акрилаты, уретаны, пигменты, красители и адгезивы, увеличение производства которых неразрывно связано с расширением базовой/крупнотоннажной химией, а в целом эффективным развитием сырьевой базы химической промышленности, расширением ассортимента и повышения качества сырья. Надо отметить, что удельная доля сырья в себестоимости готовой продукции колеблется от 45% до 90%. А в промышленности органического синтеза на один и тот же продукт сразу уходит несколько видов сырья.

В целом динамичный рост химического комплекса приводит к ускоренному потреблению всех видов ресурсов. А в настоящий момент перерабатывающие

предприятия вынуждены приспосабливаться к частому изменению содержания целевых компонентов и качественному составу примесей в сырье. Такая ситуация становится характерной для многих основных видов химического сырья: нефти, полиметаллических руд, фосфоритов и др.

1.1. Общие понятия

Основной задачей химической промышленности является изменение химического строения природных материалов в целях получения ценных продуктов, предназначенных для использования в других отраслях промышленности или для повседневных нужд. Химические вещества получают из соответствующего сырья (в основном углеводородов, минералов и металлов) в результате ряда последовательных стадий обработки. Для превращения в конечные продукты, например, красители, клеи, лекарственные препараты и косметические средства, химические вещества необходимо дополнительно смешивать и/или вводить добавки. Таким образом, химическая промышленность охватывает гораздо более широкую сферу производственной деятельности, чем это следует из термина «химические вещества», поскольку она имеет также дело и с такими веществами, как синтетические волокна и смолы, мыла, красители, фото пленки и т. п.

Главной особенностью отрасли нефтехимического и основного органического синтеза является *многовариантность* путей получения одного и того же конечного продукта. При этом могут быть использованы различные источники сырья, в то же самое время один вид сырья может быть использован для получения различных продуктов. Кроме того, данная отрасль характеризуется *высокой материалоемкостью*.

В общем смысле *сырьем* называют предметы труда, на добычу или производство которых затрачен труд человека. Нефть и газ в недрах земли – это природные ресурсы. Но те же нефть и газ, добытые и доставленные на поверхность земли, – это уже сырье для промышленности.

Таким образом, основным источником сырья является *земная кора*.

Сырье – это основной элемент производства, от которого в значительной степени зависят экономичность производства, выбор технологии и аппаратуры и качество производимой продукции. В целом к ресурсам химической промышленности относятся не только сырье, но и энергия, труд, финансы и фонды (оборудование и материальные запасы).

Продукты химического производства, в общем, можно разделить на три группы, соответствующие основным стадиям и степеням переработки (рис. 1):

- продукты основного органического и неорганического синтеза, которые получают в объемах и обычно перерабатываются в другие виды химической продукции;
- полупродукты, получаемые из основных химических продуктов, и которые в своем большинстве требуют дальнейшей переработки, хотя некоторые из них, например, растворители, используются как таковые;
- конечные химические продукты, получаемые путем переработки полупродуктов, одни из которых (лекарственные препараты, косметические средства, мыла) используются как таковые, другие, например, химические волокна, пластмассы, красители и пигменты, подлежат дальнейшей обработке.

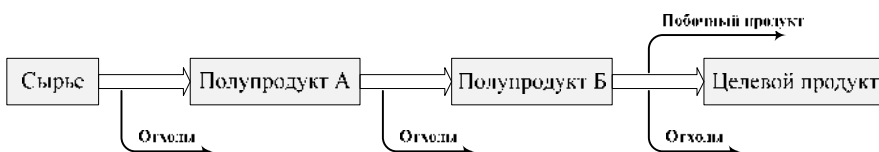


Рисунок 1. Основные стадии и степени переработки сырья

Полупродуктом называют сырьё, подвергшееся обработке на одной или нескольких стадиях производства, но не потребленное в качестве готового целевого продукта. Полупродукт, полученный на предыдущей стадии производства, может быть сырьем для последующей, например: полученная фракция прямогонного бензина при дистилляции нефти используется для дальнейшей пиролизической переработки – синтеза олефинов.

Побочным продуктом называется вещество, образующееся в процессе переработки сырья наряду с целевым продуктом, но не являющееся целью данного производства. Побочные продукты, образующиеся при добыче или обогащении сырья, называются *попутными* продуктами.

Отходами производства называются остатки сырья, материалов и полупродуктов, образующихся в производстве и полностью или частично утратившие свои качества.

Полупродукты, побочные продукты и отходы производства после предварительной обработки или без нее могут быть использованы в качестве сырья в других производствах. Например, образующаяся при коксовании угля каменноугольная смола является источником ценных ароматических соединений.

Качество сырья – это совокупность его технологических, физических и химических свойств, обеспечивающих высокий уровень технологического процесса и качества выпускаемой продукции. Вид и качество сырья определяют режим работы и производительность оборудования, характер технологии,

влияют на качество и себестоимость выпускаемой любой продукции, в том числе и химической.

1.2. Классификация сырья химической промышленности

Потребности химической промышленности в разнообразном, доступном и дешевом сырье и развитие техники постоянно стимулируют расширение сырьевой базы. Сырьём для химической промышленности служат продукты горно-рудной, нефтяной, газовой, коксохимической, лесной и целлюлозно-бумажной отраслей промышленности, черной и цветной металлургии. Таким образом, сырье в химической промышленности необходимо рассматривать как один из элементов всех ресурсов промышленного производства. Эта подгруппа, в свою очередь, включает все виды природного сырья, используемые промышленностью.

Во-первых, виды природных ресурсов, с точки зрения промышленного использования, дифференцируются как:

- Энергетические:
 - горючие полезные ископаемые (нефть, газ, угли и др.);
 - гидроэнергоресурсы (энергия падающей воды и др.);
 - источники биоконверсионной энергии;
 - ядерное сырье, используемое для получения атомной энергии.
- Неэнергетические:
 - полезные ископаемые, не относящиеся к группе каустобиолитов;
 - воды, используемые для промышленного водоснабжения;
 - земли, отведенные под промышленные объекты и объекты инфраструктуры;
 - лесные ресурсы, в качестве сырья для лесохимии и строительной индустрии.

Во-вторых, всё химическое сырье можно разделить на группы по происхождению, химическому составу, видам запасов и агрегатному состоянию. Данная классификация химического сырья представлена на рис. 2.

В свою очередь, исчерпаемые ресурсы на основе интенсивности и скорости их естественного образования делят на подгруппы:

- Невозобновляемые, к которым относят:
 - все виды минеральных ресурсов или полезные ископаемые;
 - земельные ресурсы в их естественном природном виде – это материальный базис, на котором происходит жизнедеятельность челове-

ческого общества. Однажды нарушенные земли (например, карьерами) при крупном промышленном или гражданском строительстве в своем естественном виде уже не восстанавливаются.

- Возобновляемые ресурсы:
 - ресурсы растительного мира;
 - ресурсы животного мира.



Рисунок 2. Классификация сырья в химической промышленности [6]

И те и другие восстанавливаются довольно быстро, и объемы естественного возобновления хорошо и точно рассчитываются. Поэтому при организации хозяйственного использования накопленных запасов древесины в лесах, травостоя на лугах или пастбищах, промысла диких животных в пределах, не превышающих ежегодное возобновление, можно полностью избежать истощения ресурсов.

- Относительно (не полностью) возобновляемые. Некоторые ресурсы хотя и восстанавливаются в исторические отрезки времени, но возобновляемые объемы их значительно меньше объемов хозяйственного потребления. К ним относят:
 - продуктивные пахотно-пригодные почвы (на формирование 1 мм слоя, например, черноземных почв требуется более 100 лет);
 - леса с древостоями спелого возраста (для полного восстановления вырубленных лесов необходимо 80–100 лет для хвойных и 100–120 лет для лиственных древостоев);
 - водные ресурсы в региональном аспекте.

В-третьих, химическое сырьё также принято делить на:

- первичное (извлекаемое из природных источников) и
- вторичное (промежуточные и побочные продукты промышленного производства и потребления, отходы).

Сырьё также можно рассматривать как:

- природное;
- искусственное (полученное в результате промышленной обработки природного сырья).

1.3. Подготовка химического сырья к переработке

К веществам, используемым в качестве химического сырья, предъявляется ряд *общих требований*, а именно, оно должно быть доступным, дешевым и иметь стабильный состав. Кроме того, сырьё для химического производства должно обеспечивать:

- малостадийность производственного процесса;
- агрегатное состояние системы, требующее минимальных затрат энергии для создания оптимальных условий протекания процесса;
- минимальное рассеяние подводимой энергии, а также минимальные потери энергии с продуктами;
- возможно более низкие параметры процесса (температура, давление) и расход энергии на изменение агрегатного состояния реагентов и осуществление химико-технологического процесса;
- максимальное содержание целевого продукта в реакционной смеси.

Если же сырьё, предназначенное для переработки в готовую продукцию, не удовлетворяет определенным требованиям, то проводят комплекс операций, составляющих процесс подготовки сырья к переработке.

Целью подготовки сырья является придание ему состава и свойств, обеспечивающих оптимальное протекание химико-технологического процесса его переработки. В процессе подготовки сырьё приобретает заданную концентрацию полезного компонента, влажность, определяемое условиями переработки содержание примесей, нужную дисперсность. Операции подготовки сырья многообразны и зависят от его агрегатного состояния.

В комплекс операций по подготовке твердого сырья в химической промышленности входят: классификация, измельчение (или в определенных случаях укрупнение), обезвоживание и обогащение.

Классификация – процесс разделения однородных сыпучих материалов на фракции (классы) по размерам составляющих их частиц.

Измельчение – механический процесс деления твердого тела на части за счет приложения внешних сил. Проводят методами удара, раздавливания и истирания.

Обезвоживание материала достигается методами стекания, отстаивания (в случае жидких систем) и сушки.

Сушка – процесс удаления влаги или другой жидкости из твердых материалов путем испарения и отвода образующегося пара.

Обогащение – процесс отделения полезной части сырья (полезного компонента) от пустой породы (балласта) с целью повышения концентрации полезного компонента.

Подготовка жидкого сырья может заключаться в концентрировании основного компонента, проводимое либо *выпариванием*, либо *экстракцией*. В частности при эксплуатации месторождений нефть и попутный газ из скважины проходят через трапы – сепараторы, где попутный газ отделяется от нестабильной нефти. Газообразное сырье также проходит стадию *сепарации*, более подробно которую рассмотрим далее в пособии.

На начальной ступени развития процессов органического синтеза наиболее широко использовалось растительное, животное, а затем и углехимическое сырье, получаемое как побочный продукт при производстве металлургического кокса. В настоящее время в промышленности органического синтеза сырьем в основном служат углеводороды, получаемые при переработке газа и нефти.

Таким образом, *по степени значимости* сырьё химической промышленности можно распределить следующим образом:

1. Нефть и нефтепродукты.
2. Газ (попутный и природный).
3. Уголь.
4. Растительное сырье.

2. Переработка растительного сырья

Данный вид сырья включает сельскохозяйственное и лесохимическое сырье. К его достоинству можно отнести *возобновляемость*. Процессы переработки растительного сырья имеют глубокие исторические корни. Огромное значение для развития человечества сыграло использование древесного угля для производства металлов, выделение смол. С химической переработкой растительного сырья связано освоенное в глубокой древности получение спирта, уксуса, использование дубильных веществ для обработки кожи, окрашивание ткани. Особенно важным этапом в формировании культурного общества стало изобретение в начале первого тысячелетия нашей эры, процесса изготовления бумаги.

Однако в настоящее время объем производства химических продуктов на основе сельскохозяйственного и лесохимического сырья составляет небольшую часть от общего производства, хотя она имеет не меньшее значение и столь же необходима. Растительное сырье служит источником получения уникальных по своим свойствам веществ (целлюлозы, крахмала, древесного угля, моносахаридов, липидов, таннинов и др.), которые либо невозможно, либо неэкономично получить из ископаемого сырья.

С химической точки зрения растительные организмы являются углеродсодержащим сырьем. Кроме того, в растениях содержатся как высокомолекулярные так и низкомолекулярные органические соединения [10]. *Низкомолекулярные соединения* называются экстрактивными, т. к. могут быть выделены с помощью растворителей без особых изменений структуры. Их делят на две группы:

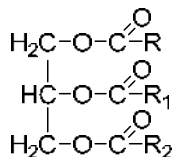
1. Липофильные вещества, т. е. растворимые в неполярных органических растворителях и практически нерастворимые в воде. К ним относятся *изопреноиды* и *жиры*. К изопреноидам относят соединения, предшественником которых при биосинтезе является производное изопрена (изопентенилпирофосфат).
2. Гидрофильные вещества, т. е. растворимые в полярных органических растворителях и воде.

Основными *высокомолекулярными соединениями* растений являются: целлюлоза, гемицеллюлоза, крахмал, пектиновые вещества, лигнин, таннины, белки.

2.1. Жиры и масла. Общая характеристика и производство

Жиры и масла являются продуктами растительного и животного происхождения. В основном получают пищевые растительные масла, пальмовое масло, технические масла, животные жиры и китовый жир.

Основными компонентами жиров и масел являются смешанные триглицериды жирных кислот C_{16} и C_{18} общей формулы:



где R, R_1 , R_2 – радикалы жирных кислот.

Наиболее часто в образовании жиров участвуют:

- стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$,
- пальмитиновая (гексадекановая) C_{16} ,
- олеиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ кислоты.

Известно более 1300 различных жиров. По происхождению природные жиры делят на животные и растительные (масла). Различаются составом и физико-химическими свойствами. *Растительные масла* (кроме пальмовых) имеют жидкую консистенцию, многие из них способны к высыханию с образованием на поверхности твердых и эластичных пленок. Таким образом, растительные масла подразделяются на высыхающие, полувысыхающие и невысыхающие.

Жиры растительные подразделяются на две группы:

- *твердые*: не содержащие летучих кислот (масло какао) и содержащие летучие кислоты (кокосовое масло);
- *жидкие*: содержащие оксикислоты с разным количеством двойных связей, высыхающие с разной скоростью.

Большинство животных жиров имеют твердую или мазеподобную консистенцию и не способны к высыханию.

Животные жиры – твердые легкоплавкие вещества легче воды (плотность 0,91–0,94 г/см³), плохо проводят тепло. Большинство растительных масел – жидкости, застывающие ниже 0°C, но известны и твердые (кокосовое, пальмовое, пальмоядровое, масло какао). Кипят масла при атмосферном давлении лишь при высокой температуре (порядка 300°C) и при этом разлагаются; их можно перегонять только в вакууме.

Разные жиры и масла могут сильно отличаться по внешнему виду, физическим и химическим свойствам. Эти различия, *во-первых*, связаны с тем, что природные жиры и масла – не индивидуальные соединения, а смеси. Очищенные триглицериды – бесцветные соединения без запаха, с определенными физическими свойствами: температурой плавления, плотностью и т. д. Так, трипальмитин – полный эфир глицерина и пальмитиновой кислоты с 16 атомами углерода в цепи (систематическое название – 1,2,3-пропантриолтригексадеканат) имеет плотность 0,88 г/см³ и плавится при 66,4°C. Тристеарин (18 атомов углерода в цепи) плавится при 73°C, тримиристин (14 атомов углерода в цепи) – при 56,5°C, трилаурин (12 атомов углерода) – при 46,4°C, трикаприлин (8 атомов углерода) – при -10 °C, триолеин (18 атомов углерода и одна двойная связь) – при -5,5°C и т. д.

У природных же жиров нет определенной температуры плавления, они часто обладают запахом. Это объясняется тем, что они содержат смесь различных глицеридов, а также свободные жирные кислоты, липиды, витамины, каротин и другие соединения. Так, жир из печени трески («рыбий жир») содержит значительные количества витаминов А и D и применяется в медицине. А печень полярного медведя содержит такие количества витамина А, что может вызвать отравление.

Во-вторых, разнообразие жиров и масел связано с различием углеводородных радикалов R, R₁ и R₂ в их составе. Эти радикалы могут быть одинаковыми или разными, насыщенными или ненасыщенными, гибкими (остатки насыщенных углеводородов) и более жесткими (остатки ненасыщенных жирных кислот с двойными связями). При этом в одной молекуле жира одновременно есть, по крайней мере, два разных радикала. Эти радикалы могут быть насыщенными (их обозначают как S – от *англ.* saturated) и ненасыщенным (U – *unsaturated*). Состав триглицеридов природных жиров зависит от того, какие из трех OH-групп в глицерине – концевые или центральная – замещены соответствующими радикалами. Так, в соевом масле содержится 53,5% триглицеридов UUU, 36,5% SUU, 6,0% SUS, 1,8–1,9% SSU и USU и 0,3% UUU, тогда как говяжий жир имеет совершенно другой жирнокислотный состав: 32,8% SUS, 28,8% SSS, 17,9% SUU, 15,8% SSU, и по 2,2–2,5 % USU и UUU. Помимо полных эфиров глицерина (триглицеридов), в жирах в небольшом количестве (1–3%) содержатся моно- и диглицериды, в которых замещены (этерифицированы) только один или два атома водорода OH-групп глицерина.

Молекулярная масса является одной из важных характеристик чистоты вещества, она повышается с увеличением длины цепи жирных кислот. У основных

видов жидких растительных масел средняя молекулярная масса колеблется от 850 до 990, у кокосового и пальмоядрового от 635 до 700, у пальмового 810–860, у большинства животных жиров от 815 до 885 [7].

Все это определяет внешний вид, физические и химические свойства жиров. Так, триглицериды с насыщенными остатками жирных кислот – твердые при комнатной температуре вещества: свиной и бараний жир, пальмовое масло и др. В зависимости от состава, они могут размягчаться при разных температурах (например, пальмовое масло – при 31–41°C). Жиры с более короткими углеродными цепочками, а также жиры, содержащие в этих цепочках двойные связи, более мягкие или жидкие, к последним относятся в основном растительные масла. Это объясняется тем, что длинные гибкие насыщенные углеводородные цепи позволяют молекулам жиров упаковываться плотно друг к другу с образованием твердых кристаллов. Если же цепи ненасыщенные и более жесткие, плотная упаковка глицеридов и, соответственно, кристаллизация, затруднена, в результате получаются жидкие при обычных условиях жиры, называемые маслами. Вот почему, несмотря на близкое строение, подсолнечное масло жидкое, свиное сало твердое, а сливочное масло или маргарин мягкие и тают во рту.

В табл. 3 представлены основные примеры жирных кислот для различных масел и жиров [11].

Таблица 3

Основные примеры жирных кислот для различных масел и жиров

Растительное масло или животный жир	Карбоновая кислота	Формула	Температура плавления, °C	Изомеризация двойной связи
Кокосовое масло, пальмоядровое масло	Лауриновая	$n\text{-C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$	44,2	
	Миристиновая	$n\text{-C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$	53,9	
Основные растительные масла и животные жиры	Пальмитиновая	$n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	63,1	
	Олеиновая	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	16,0	<i>cis</i> -9
	Линолевая	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$	–9,5	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12

Жидкие растительные масла *добывают из масличных растений*. Согласно данным маркетингового исследования рынка растительных масел, проведенного компанией Global Reach Consulting, основными производителями масличных культур в мире являются Соединенные Штаты Америки, Бразилия, Китай и Аргентина. А вот к ведущим производителям растительного масла в мире относятся Индонезия, Малайзия и Китай. Суммарно на долю этих трех стран приходится более 45% мирового производства данного вида продукции.

Что касается продуктов переработки масличных культур – растительного масла, то мировое производство данного продукта относительно сезона 2009/2010 г. выросло на 4,2%. Основная часть выпуска (около 1/3) пришлась на

пальмовое масло. На втором месте по объему производства – соевое масло. Тройку лидеров замыкает рапсовое масло, доля которого в общемировом производстве с каждым годом растет.

Выделяют масло из растительного сырья путем *прессования* или *экстрагирования*. Эти два основных метода используются в технологии либо порознь, либо в определенном сочетании одного с другим, что диктуется, как правило, видом и качеством перерабатываемого масличного сырья. Содержание масла (в расчете на сухое вещество) зависит от сорта растения, степени созревания и условий роста; оно может составлять от 13% (в сое) до 70% и более (в плодах оливкового дерева или кокосовой пальмы) [7].

Производство растительных масел включает в себя подготовку семян к хранению и хранение семян; подготовительные операции, связанные с подготовкой семян к извлечению масла; прессование и экстракцию масла, первичную и комплексную очистку масла, переработку шрота (рис. 3). Извлечение масла возможно двумя способами: последовательным извлечением масла прессованием, а затем экстракцией, либо однократным извлечением масла *прямой экстракцией*. Первый способ применяют для семян с высоким содержанием масла, а второй – для низкомасличных семян.

Как видно из рис. 3, технологическая схема получения растительных масел существенно упрощается при переходе к схеме прямой экстракции. В этом случае исключаются операции предварительного прессования.

Технологии с использованием экстрагирования являются более перспективными, поскольку доля извлекаемого продукта в этом случае заметно выше, чем при использовании только прессования [8].

Почти все растительные масла хорошо растворяются в неполярных растворителях (гексане, бензине, бензоле, дихлорэтано и др.). В практике экстракции растительных масел наибольшее распространение получили алифатические углеводороды и, в частности, экстракционные бензины.

Для эффективного экстрагирования необходимо обеспечить хорошее проникновение растворителя между частицами и внутрь каждой частицы, а также диффузию растворенного масла во внешний раствор. Температура процесса значительно влияет на скорость и полноту экстракции. Наиболее интенсифицируется процесс вблизи точки кипения растворителя, а по ступеням экстракции – при начальных температурах кипения растворов. Раствор масла в растворителе принято называть *мисцеллой*.



Рисунок 3. Принципиальная технологическая схема получения растительных масел

Экстрактор состоит из следующих основных рабочих органов (рис. 4): загрузочной колонны 1 с шнековым валом 2, горизонтального цилиндра 3 с шнековым валом и вертикальной экстракционной колонны 4 с шнековым валом 5.

На загрузочной колонне установлен декантатор – отстойник 6, на валу 5 экстракционной колонны – выталкиватель шрота. В экстракционной колонне размещена рейка 7, предотвращающая проворачивание экстрагируемого материала вместе с витками шнекового вала, и система оросительных форсунок для ввода растворителя в экстрактор.

Масличный материал поступает на шнековые перья вала 2 загрузочной колонны и транспортируется сверху вниз, на шнек горизонтального вала. Горизонтальный шнек выполняет роль транспортного элемента, который подает экстрагируемый материал на шнековый вал 5.

Декантатор-отстойник 6 предназначен для отделения мисцеллы от масличного материала, самофильтрации мисцеллы через слой экстрагируемого масличного материала и повышения концентрации ее.

витка вверх к выталкивателю, который своим концом через люк экстрактора удаляет шрот в шротовый испаритель. Чистый растворитель, поступающий навстречу движущемуся материалу, перед выходом шрота из экстрактора промывает его, а затем стекает вниз. Пройдя горизонтальный цилиндр, бензин поднимается к декантатору-отстойнику, из которого по трубам в виде мисцеллы выводится из экстрактора.

Люк 9 для выпуска шрота из экстрактора размещен на 1–1,5 м выше места подачи чистого растворителя. Шрот, пройдя расстояние места подачи бензина до выхода его из экстрактора, частично освобождается от свободного бензина, стекающего вниз, и выводится из экстрактора с содержанием до 25–40% растворителя и влаги.

Процесс экстракции протекает бесступенчато, с полным противотоком, т. е. растворитель все время движется навстречу экстрагируемому материалу. Концентрация мисцеллы возрастает равномерно по мере ее движения к выходу и соприкосновения с высокомасличным материалом, поступающим в загрузочную колонку. Время экстрагирования масла из лепестка или крупки при масличности шрота до 1% составляет 45–60 мин.

Если растительное масло подверглось только фильтрации, оно называется нерафинированным и в нем сохраняются полезные биологически активные вещества – витамины, фосфолипиды, стерины и др. После полной очистки, в том числе адсорбентами, получают осветленное рафинированное масло, в котором сохраняются в основном триглицериды. Хранится рафинированное масло такой же срок, как и неочищенное.

Сырьем для получения животных жиров (говяжий, бараний, свиной, конский) служит сало-сырец, получаемое при разделке туш животных. Основным методом получения жиров является *вытапливание*. Перед вытапливанием жировые ткани сортируют, промывают водой и измельчают. Различают два основных метода жиротопления: мокрый и сухой.

При *мокрой методе* жировую ткань обрабатывают водой и водяным паром в автоклаве под давлением до 3–4 атм.

При *сухом методе* жиры выплавляют на открытом огне или в обогреваемых котлах; испаряющаяся при этом влага удаляется в атмосферу или отсасывается.

Для улучшения качества получаемых жиров их подвергают дополнительной очистке путем отстаивания и рафинирования.

Медицинский рыбий жир получают из печени и подкожного сала китов, а также из печени трески, пикши, колючей акулы и ската. Вытопка жира произво-

дится мокрым способом с помощью острого пара под давлением или в вакуумах-аппаратах с внешним обогревом. Вытопленный жир промывают соленым раствором и горячей водой, центрифугируют, охлаждают и фильтруют для отделения от твердой фракции.

Технические жиры (ворвань) получают из подкожного сала, внутренностей, костей и мяса морских животных путем вытапливания с помощью пара под давлением.

Для производства костных жиров используют позвонки, бедренные, берцовые и головные кости. Извлечение жира производится тепловым и холодным способами, выварка костей тепловым способом производится при 80–85°C в открытых котлах или автоклавах при давлении 4–5 атм. При холодном способе (самый лучший способ из всех, до 80% извлечения) извлечение происходит холодной водой в вихреобразном движении в специальных препаратах.

2.2. Направления использования масел и жиров

Растительные масла используют в основном для пищевых целей. Масла подсолнечное, хлопковое, оливковое, арахисовое, соевое и др. потребляются непосредственно в пищу в натуральном (после рафинации) и гидролизованном виде (маргарин и кулинарный жир), а также в составе других пищевых продуктов.

Растительные масла используют также для разбавления красок, размягчения эмульсионных грунтов и масляных лаков. Высыхающие масла – основное сырье в производстве пленкообразователей (олиф, лаков). Очищенные от примесей и обесцвеченные (отбеленные) масла – основные компоненты связующих масляных и составная часть эмульсионных казеино-масляных (темперных) красок. Полувысыхающие масла – добавки, замедляющие высыхание красок.

Натуральные и гидролизованные растительные масла – важнейшие компоненты сырья в производстве туалетного и хозяйственного мыла, косметических средств, составов для обработки кож. В медицинской практике из жидких растительных масел (касторовое, миндальное) готовят масляные эмульсии; оливковое, облепиховое, миндальное, подсолнечное и льняное масла – основы лекарственных мазей и линиментов. Ценным высокобелковым концентрированным кормом служат отходы – жмых и шроты, которые используют для приготовления комбикормов.

В промышленности в огромных масштабах проводится гидролиз жиров; его осуществляют перегретым паром при 200–225°C и давлении 20–25 атм, либо в присутствии различных кислотных или щелочных катализаторов.

При щелочном гидролизе – *омылении* образуются соли жирных кислот – мыла, натриевые соли – твердые мыла, калиевые – жидкие.

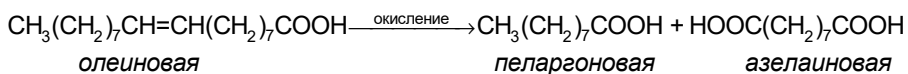
Глицерин и жирные кислоты используются для производства ПАВ, в парфюмерии для изготовления мыла, для получения полимеров (себаценовая кислота для нейлона-6,10). Гидролизом жиров также получают стеарин – полупрозрачную жирную на ощупь массу белого или желтоватого цвета.

Стеарин – это смесь твердых жирных кислот, среди которых преобладает стеариновая (обычно с примесью пальмитиновой и олеиновой), которая плавится в интервале 50–65°C (в зависимости от состава). Его применяют в составе разнообразных смазок, связующего в пиротехнических составах, для получения поверхностно-активных веществ, в мыловарении, текстильной, резиновой и бумажной промышленности. В пищевой промышленности стеарином называют также высокоплавкую часть говяжьего и бараньего жира (ее добавляют к кулинарным жирам, чтобы сделать их твердыми), в отличие от низкоплавкой части – олеомаргарина.

Животные жиры используют для получения мыла, масел, маргарина, витаминов А и D. Некоторые природные жирные кислоты используют в качестве сырья в производстве полупродуктов для получения термопластов, в производстве сложноэфирных смазочных материалов, при получении низкотемпературных пластификаторов, в производстве нейлона-6,9.

Полученные жиры используются в пищевой промышленности, в производстве пленкообразователей, для изготовления мыла, для жирования кож, изготовления лекарственных препаратов.

Некоторые природные жирные кислоты используют в качестве сырья в производстве полупродуктов для получения термопластов. Например, при озонолизе олеиновой кислоты образуются пеларгоновая и азелаиновая кислоты:



Пеларгоновая и азелаиновая кислоты находят применение в производстве сложноэфирных смазочных материалов, а азелаиновая кислота – при получении низкотемпературных пластификаторов и в производстве нейлона-6,9. Кроме того, некоторые растительные масла служат для синтеза двухосновных кислот и аминокислот. Так, из касторового масла получают 11-аминоундекановую кислоту $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$.

В настоящее время продукты переработки растительных масел по реакции *метанолиза* всё шире используются в качестве альтернативных топлив для дизельных двигателей, обладающих лучшими экологическими характеристиками, чем современные нефтяные топлива [7].

Одним из самых современных и активно развивающихся направлений переработки растительного масла является процесс *алкоголиза*. Образующиеся сложные эфиры используются в качестве компонентов топлив для дизельных двигателей.

В соответствии с ГОСТ Р 52368–2005 уже в настоящее время в Российской Федерации разрешается добавка к нефтяному дизельному топливу 5% (об.) метиловых эфиров растительных масел.

2.3. Лесохимическое сырьё

В качестве сырья древесину потребляют три отрасли химической промышленности: целлюлозно-бумажная, гидролизная и лесохимическая. По ориентировочным оценкам мировые разведанные запасы нефти примерно равны запасам древесины на нашей планете, однако ресурсы нефти быстро истощаются, в то время как запасы древесины возможно пополнить в результате естественного прироста.

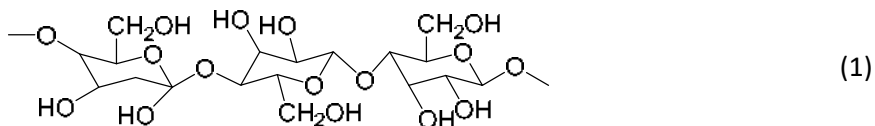
Древесина представляет собой уникальный постоянно возобновляемый полимерный композиционный материал, компоненты которого являются высокомолекулярными соединениями. Химической переработкой древесины получают более 20-ти тысяч наименований различных материалов, продуктов и изделий [9].

Древесина состоит преимущественно из органических веществ (99% общей массы). *Элементный химический состав* древесины разных пород практически одинаков. Абсолютно сухая древесина в среднем содержит 49% углерода, 44% кислорода, 6% водорода, 0,1–0,3% азота. При сжигании древесины остается ее неорганическая часть – зола. В состав золы входят Са, К, Na, Mg и др. элементы.

Перечисленные химические элементы образуют основное органическое вещество:

- целлюлозу;
- лигнин;
- гемицеллюлозу.

Целлюлоза (1) – природный полимер, полисахарид с длинной цепной молекулой. Формула целлюлозы $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n – степень полимеризации равная $6000 \div 14000$.



Это очень стойкое вещество, нерастворимое в воде и обычных органических растворителях (спирте, эфире и др.) белого цвета. Пучки макромолекул целлюлозы – тончайшие волоконца – называются *микрофибриллами*. Они образуют целлюлозный каркас стенки клетки. Микрофибриллы ориентированы преимущественно вдоль длинной оси клетки, между ними находится лигнин, гемицеллюлоза, а также вода.

Природная целлюлоза, или клетчатка, представляет собой естественный высокомолекулярный полисахарид (1), состоящий из цепевидных макромолекул, в основе которых лежат элементарные звенья ангидро-*D*-глюкопиранозы, соединенные между собой β -гликозидной связью. Целлюлоза относится к так называемым жесткоцепным полимерам, характеризующимся высокой степенью асимметрии макромолекул, высокой степенью ориентации и высокой интенсивностью межмолекулярного взаимодействия. Силы межмолекулярного взаимодействия и в первую очередь водородные связи удерживают параллельно расположенные цепевидные макромолекулы на строго определенных расстояниях друг от друга, что приводит к возникновению кристаллической структуры. Микрокристаллиты целлюлозы объединяются в микрофибриллы в различных растительных материалах диаметром от 7×10^{-6} до 24×10^{-6} мм, содержащие несколько сот макромолекул. В природных растительных волокнах микрофибриллы расположены слоями и ориентированы вдоль оси волокна, будучи окружены некоторым количеством неупорядоченной аморфной целлюлозы.

Природная целлюлоза, или клетчатка, является основным веществом, из которого построены клеточные стенки растительных клеток, и растительное сырье разных видов служит единственным источником промышленного производства целлюлозы. Целлюлоза входит в состав древесины, хлопка, льна и других растительных материалов. В наибольшем количестве целлюлоза находится в волокнах хлопка (до 98%); содержание ее в древесине составляет в среднем около 50% от массы сухой древесины.

Процесс получения целлюлозы сводится к освобождению ее от других сопровождающих ее в растительной ткани веществ – лигнина, гемицеллюлоз,

смола, жиров и т. д. – тем или иным способом химической обработки. Поскольку основным веществом, от которого стремятся освободиться в результате такой обработки, является лигнин, процесс получения целлюлозы называют *делигнификацией* соответствующего растительного материала. Продукт делигнификации называется *технической целлюлозой*.

Лигнин – полимер ароматической природы (полифенол) сложного строения; содержит больше углерода и меньше кислорода, чем целлюлоза. Именно с этим веществом связан процесс одревеснения молодой клеточной стенки. Лигнин химически нестойк, легко окисляется, взаимодействует с хлором, растворяется при нагревании в щелочах, в водных растворах сернистой кислот и ее кислых солей.

Гемицеллюлоза – группа полисахаридов, в которую входят пентозаны $(C_5H_8O_4)_n$ и гексозаны $(C_5H_{10}O_5)_n$. Формула гексозанов на первый взгляд идентична формуле целлюлозы. Однако степень полимеризации у всех гемицеллюлоз гораздо меньше и составляет 60÷200. Это свидетельствует о более коротких цепочках молекул и меньшей стойкости этих веществ по сравнению с целлюлозой.

Кроме основных органических веществ, в древесине содержится сравнительно небольшое количество экстрактивных веществ (танидов, смол, камедей, пектинов, жиров и др.), растворимых в воде, спирте или эфире.

Общая схема направлений переработки древесины и получаемые продукты представлены на рис. 5.

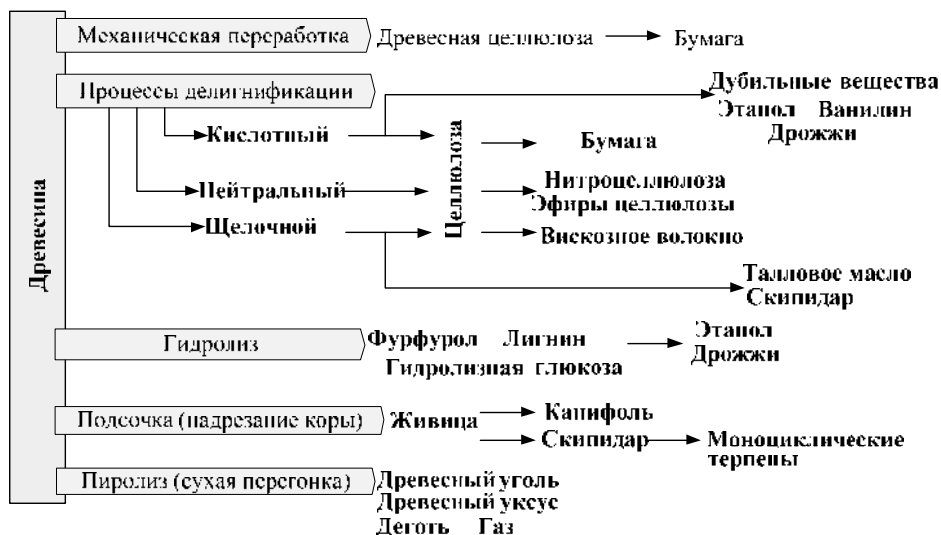


Рисунок 5. Химические продукты, получаемые из древесины

Процессы химической переработки древесины можно разделить на шесть групп:

1. Получение древесной массы, бумаги.
2. Получение целлюлозы и побочных продуктов.
3. Гидролиз (осахаривание) древесины с получением различных побочных продуктов.
4. Сухая перегонка древесины.
5. Получение смолы (канифоли и скипидара).
6. Получение дубильных веществ (на рис. 5 не представлено).

Одной из важнейших отраслей химической переработки древесины является *производство технической целлюлозы* и других волокнистых полуфабрикатов. Технической целлюлозой называют целлюлозу, выделенную из природного растительного сырья, древесного и не древесного, удалением нецеллюлозных компонентов. Таким образом, свойства технической целлюлозы изменяются в широких пределах в зависимости от того, насколько полно в процессе химической обработки были отделены сопутствующие вещества. С помощью химических реакций из технической целлюлозы получают различные производные целлюлозы – искусственные полимеры, главным образом, различные сложные и простые эфиры целлюлозы.

Древесная целлюлоза – один из наиболее многотоннажных продуктов «химического использования» древесины. Получение древесной целлюлозы представляет собой механическую переработку древесины с целью выделения волокон целлюлозы, из которых затем делают дешевые сорта бумаги.

Естественно, что свойства технической целлюлозы изменяются в довольно широких пределах в зависимости от того, насколько полно в процессе химической обработки были отделены сопутствующие вещества, в частности лигнин, и в какой мере оказалась повреждена сама клетчатка. При соответствующем выборе сырья и изменении методов и условий обработки можно получить техническую целлюлозу, более или менее полно освобожденную от посторонних веществ и обладающую требуемыми свойствами.

Целлюлоза содержится в каждом растении, однако далеко не каждое из них пригодно для промышленного извлечения из него целлюлозы. Решающее значение при выборе сырья имеют: содержание в нем клетчатки; структурные особенности составляющих его волокон; возможность применять к нему промышленные способы обработки; качество волокнистого продукта, получаемого в результате этой обработки; распространенность растительного сырья; удобство и стоимость его сбора, доставки, хранения и т. п. Промышленное значение

в производстве целлюлозы приобрели растения лишь относительно немногих видов. Из хвойных древесных пород наибольшее применение имеют ель, сосна, пихта, из лиственных – тополь разных видов, осина, береза, бук и некоторые другие. Из недревесного сырья используется солома культурных злаков – ржи, пшеницы, ячменя, риса, кукурузы и т. п. За рубежом распространена целлюлоза из эспарто – травы, произрастающей на севере Африки и в Испании, а в странах Юго-Восточной Азии и Южной Америки для получения целлюлозы широко используют бамбук и багассу – отжатые после экстракции стебли сахарного тростника.

К недревесному сырью относятся также хлопок, лен, конопля, джут и др., используемые преимущественно в виде текстильных отходов (тряпья). Кроме того, сырьем для получения целлюлозы могут служить и многочисленные дикорастущие однолетние растения – тростник, кендырь, чий и пр. Из хлопка благодаря высокому содержанию в нем клетчатки может быть получена весьма несложными методами наиболее чистая целлюлоза, применяемая главным образом для химической переработки. Тряпичную целлюлозу вследствие ее дефицитности применяют лишь в производстве высокосортной бумаги. Наоборот, древесина и солома – самое дешевое и распространенное сырье, несмотря на то, что получение из него целлюлозы требует более сложного технологического процесса.

Основываясь на высокой химической стойкости целлюлозы, путем воздействия различных агентов на древесину переводят в раствор сопровождающие ее менее стойкие вещества.

Различают три группы способов промышленного получения целлюлозы: *кислотные, щелочные и нейтральные*. Выбор того или иного способа зависит в основном от породного состава перерабатываемого древесного сырья.

К группе *кислотных* способов относятся сульфитный, бисульфитный и азотно-кислотный. При сульфитном способе в качестве сырья используется древесина малосмолистых хвойных (ели, пихты) и ряд лиственных пород. В качестве реагента используется так называемая сульфитная варочная кислота, представляющая собой раствор сернистой кислоты, содержащий некоторое количество бисульфита кальция, магния, натрия или аммония. Бисульфитный способ позволяет использовать для получения целлюлозы древесину практически любых пород. Для бисульфитного способа варки реагентом служит водный раствор бисульфита натрия или магния (в последнее время также аммония). По свойствам бисульфитная целлюлоза очень близка к сульфитной, но отличается от нее более

высокой механической прочностью и более легкой способностью разделяться на волокна при высоком выходе.

Производство целлюлозы по азотнокислотному способу не получило широкого распространения, главным образом по экономическим причинам. Этот способ по существу является комбинированным, так как после варки с азотной кислотой умеренной крепости (7–15%) лигнин в значительной мере остается еще неразтворенным, и для его удаления требуется щелочная обработка.

К группе *щелочных* способов относятся натронный, сульфатный и щелочно-сульфитный.

Натронный способ, представляющий собой старейший промышленный способ производства целлюлозы, позволяет перерабатывать на целлюлозу и полужелюлозу любые древесные породы и однолетние растения. При натронном способе используется в качестве реагента раствор едкого натра. Натронный способ в настоящее время применяется в разных странах лишь на отдельных заводах, перерабатывающих древесину главным образом лиственных пород.

Наибольшее распространение получил *сульфатный* метод. Варка щепы ведется в растворе едкого натра и сернистого натрия. Сульфатный способ позволяет получать более прочные волокна. К достоинствам этого метода относится меньшая продолжительность варки, а также возможность осуществлять процесс по замкнутой схеме (путем регенерации щелока), что уменьшает опасность загрязнения водоемов. Этим способом получают более половины производимой в мире целлюлозы, т. к. он позволяет использовать древесину любых пород.

При сульфатном способе варки реагентом является смесь едкого натра и сульфида натрия. В настоящее время этот способ – самый распространенный из всех промышленных способов получения целлюлозы. Сульфатным способом, как и натронным, можно перерабатывать любые древесные породы и растения. По всем показателям механической прочности сульфатная целлюлоза превосходит сульфитную той же степени провара, полученную из той же древесины. Жесткая сульфатная целлюлоза из хвойной древесины за свою чрезвычайно высокую механическую прочность получила название *крафт-целлюлозы*. По сравнению с сульфитной сульфатная целлюлоза содержит больше пентозанов, значительно меньше смол и жиров, несколько больше α -целлюлозы и имеет несколько меньшую среднюю степень полимеризации и вязкость растворов. Сульфатная целлюлоза труднее отбеливается и труднее размалывается, но легче проклеивается, чем сульфитная, и характеризуется более высокой термостойкостью и долговечностью. Однако выход сульфатной целлюлозы из древесины при

варке до одинаковой степени провара оказывается на 3–4% ниже, чем сульфитной, и это обстоятельство является существенным недостатком способа. С целью повышения выхода предложено много модификаций сульфатного способа, в том числе полисульфидный, получивший промышленное применение.

При щелочно-сульфитном способе используется в качестве реагента смесь едкого натра и сульфита натрия; способ применим для варки различных древесных пород и дает более высокий выход целлюлозы и полуцеллюлозы, чем сульфатный.

К группе *нейтральных* способов получения целлюлозы относятся моносульфитный и гидротропный способы. При моносульфитном способе, часто называемом нейтрально-сульфитным, в качестве реагента применяется сульфит натрия, а в последнее время также и сульфит аммония.

Для получения целлюлозы по гидротропному способу применяют концентрированные водные растворы так называемых гидротропных солей некоторых органических кислот – преимущественно щелочных солей ксилон-, толуол- и цимолсульфоновой кислот, а также щелочные бензоаты, салицилаты и тиоцианаты.

Нейтральный – способ получения целлюлозы из древесины лиственных пород, при котором варочный раствор содержит моносульфиты, имеющие реакцию, близкую к нейтральной.

Общая схема производства целлюлозы сульфитной и сульфатной варкой складывается из следующих основных стадий (рис. 6).

Чистую целлюлозу получают путем удаления из древесной целлюлозы таких веществ, как лигнин, который в древесине связан с целлюлозными волокнами. Ее используют, в частности, как исходное сырье в производстве вискозных волокон (волокон из регенерированной целлюлозы). Из всех промышленных способов получения целлюлозы наибольшее распространение получили сульфитный и сульфатный.

По всем показателям механической прочности сульфатная целлюлоза превосходит сульфитную той же степени провара, но в то же время выход сульфатной целлюлозы на 3–4% ниже, чем сульфитной. Хотя первая обладает гораздо лучшими бумагообразующими свойствами. О качестве получаемой целлюлозы судят по количеству оставшегося лигнина: при содержании лигнина более 3% целлюлоза называется жесткой, менее 2% – мягкой.

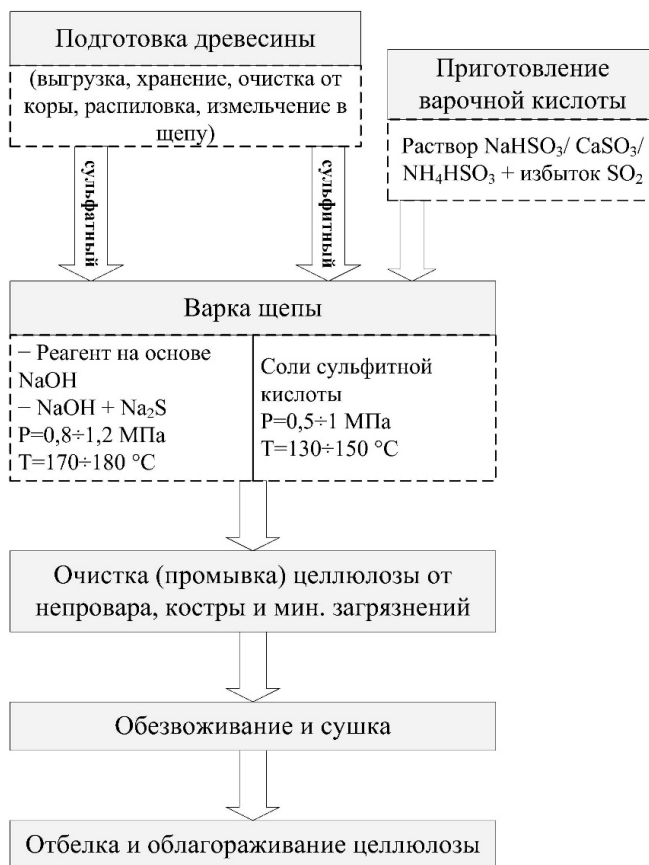
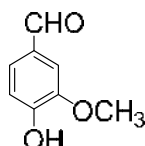


Рисунок 6. Основные стадии производства целлюлозы сульфитной и сульфатной варкой

Кроме перечисленных основных производственных стадий неременной составной частью современного сульфитцеллюлозного завода является цех переработки отработанного сульфитного щелока на полезные побочные продукты – этиловый спирт (по реакции 2), кормовые дрожжи, сульфитные концентраты.



Этот метод позволяет получать в зависимости от типа варочного процесса на заводе мощностью 100 т целлюлозы в сутки 5–12,5 тыс. л спирта ежедневно. При щелочном гидролизе лигнинсодержащих веществ типа тех, которые присутствуют в сульфитном щелоке, образуется ванилин:



Отбелка целлюлозы проводится только в тех случаях, когда вырабатывается беленая целлюлоза, а облагораживание – только при производстве облагороженных видов целлюлозы, чаще всего для химической переработки. Если целлюлозный завод входит в состав целлюлозно-бумажного комбината, отпадает надобность в обезвоживании и сушке целлюлозы, поскольку целлюлоза в подобных случаях передается для переработки на бумажную или картонную фабрику в виде жидкой массы.

Переработка целлюлозы проводится разнообразными методами. Целлюлоза, выделяемая из древесины, поступает на изготовление бумаги, на химическую переработку, в результате которой неплавкая и нерастворимая в обычных растворителях целлюлоза переходит в легко перерабатываемые соединения – простые и сложные эфиры.

Простые эфиры целлюлозы (метилцеллюлоза, этилцеллюлоза и пр.) получают действием алкилирующих веществ – галогенидных алкилов, спиртов – на алкалил целлюлозу. Применяют их для получения пластмасс и других материалов. Этилцеллюлозу используют, в частности, вместо свинцовой изоляции электрокабелей. Технически важные сложные эфиры целлюлозы (нитроцеллюлозу, ацетилцеллюлозу, ацетобутилатцеллюлозу) получают обработкой целлюлозы ацилирующими средствами: кислотами, ангидридами, галогенангидридами кислот. Их применяют в производстве химических волокон, пластмасс, взрывчатых веществ и др.

Различные способы химической модификации целлюлозы применяют для придания хлопчатобумажным изделиям специальных свойств – несминаемости, огнестойкости и др. Так, несминаемость достигается сшиванием молекул целлюлозы с помощью обработки целлюлозы формальдегидом; огнестойкость достигается сшиванием целлюлозы с помощью так называемых антипиренов (огнезащитных веществ) – органических соединений, содержащих фосфор, азот, бор. Большое количество сульфитной целлюлозы используют для производства вискозных волокон.

2.4. Продукты переработки древесины

Значительным резервом повышения ресурсов древесного сырья является увеличение выхода целевых продуктов из древесины.

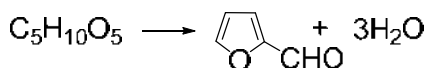
Переработка биомассы растительного сырья базируется в основном на сочетании химических и биохимических процессов.

Под *биотехнологией* обычно понимают промышленный биохимический синтез ценных веществ и переработку продуктов биологического происхождения. Производственной основой современной биотехнологии является микро-биологическая промышленность, включающая гидролизные производства. Эти производства основаны на реакции гидролитического расщепления гликозидных связей полисахаридов биомассы одревесневшего растительного сырья с образованием в качестве основных продуктов реакции моносахаридов, которые подвергаются дальнейшей биохимической или химической переработке, либо входят в состав товарной продукции.

Гидролиз растительного сырья рассматривается как перспективный метод химической переработки древесины, так как в сочетании с биотехнологическими процессами позволяет получать кормовые и пищевые продукты, биологически активные препараты, мономеры и синтетические смолы, топливо для двигателей внутреннего сгорания и разнообразные продукты для технических целей [10]. При взаимодействии водных растворов кислот с древесиной происходит гидролиз целлюлозы и гемицеллюлоз, которые превращаются в простые сахара (глюкозу, ксилозу и др.). Эти сахара можно подвергать химической переработке, получая ксилит, сорбит и др. продукты. Однако гидролизная промышленность в основном ориентируется на последующую биохимическую переработку сахаров.

Реакция гидролиза происходит при довольно высокой температуре (150–190°C) под воздействием концентрированной соляной или разбавленной серной кислотой. В результате получают остатки лигнина и щелока, содержащие сахаристые вещества (приблизительно в виде 4%-го раствора). Ферментацией последнего также можно получить этанол и дрожжи.

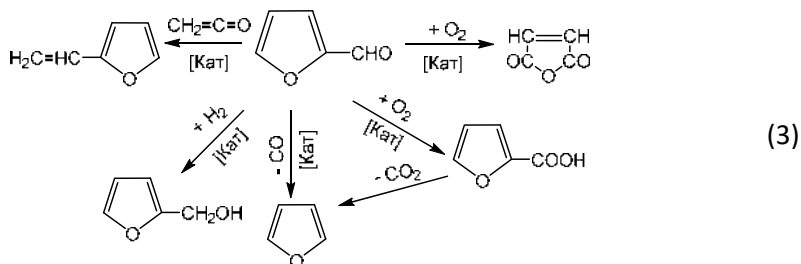
Ферментацией пентоз, образующихся в различных процессах химической переработки древесины, можно получить в качестве побочного продукта фурфурол:



Фурфурол является также продуктом гидролиза некоторых растительных отходов (овсяной лузги, кукурузных початков, стеблей сахарного тростника). Фурфурол используется для получения промышленных клеев, при рафинировании масел, для получения антисептиков.

Фурфурол заменяет другие альдегиды при производстве некоторых синтетических полимеров (3), окисляется в малеиновый ангидрид, восстанавливается

до фурфурола, окисляется до фурфурала, декарбонилируется в фуран, дает с кетеном винилфуран и т. д.



В древесине содержатся различные вещества, которые не входят в состав древесных клеток, в том числе *смолы, терпены* (терпены нашли применение для получения камфары, каучука, скипидара, канифоли и т. д.) и *дубильные вещества* (таннины). Основную часть вырабатываемого скипидара и все талловое масло получают в качестве побочных продуктов при сульфатной варке древесной целлюлозы, причем скипидар извлекают путем ее обработки острым паром (выход около 10 кг из 1 т древесной целлюлозы).

Надрезанием коры деревьев – *подсочкой*, подобно тому, как это делают в производстве натурального каучука, получают живицу, которую разделяют перегонкой на канифоль и скипидар. Перегонка последнего дает три основные фракции: α -пинен, β -пинен и моноциклические терпены. Талловое масло содержит жирные кислоты типа олеиновой (очищенное талловое масло применяется в лакокрасочной промышленности для производства олиф, мастик, красок), а канифоль – кислоты типа абиетиновой (применение: эмульгатор в производстве синтетических каучука, латексов, битумных эмульсий, компонент клеевых и пропиточных составов, добавка к жирам (до 10%) при мыловарении; соли Ca, Zn, Al, Mn и Co – сиккативы).

Помимо дубильных веществ, используемых для выделки кож, ткань дерева, кора и листья содержат эфирные масла, такие, как кедровое и сассафрасовое. Эти эфирные масла находят применение в парфюмерной промышленности; они представляют собой летучие вещества, получаемые из растительного сырья, откуда их выделяют путем экстракции или перегонки с паром. В настоящее время из 3000 известных эфирных масел 150 вырабатываются в промышленном масштабе. Секреты желез животных (цивет, мускус, амбру) и млечные соки многих растений используют в качестве фиксаторов запаха (компонентов духов, регулирующих скорость испарения душистых веществ и обеспечивающих стойкость запаха). Многие эфирные масла сейчас получают искусственно, и в парфюмерной промышленности применяют смеси натуральных и синтетических продуктов.

Сухая перегонка древесины приводит к получению древесного угля, выход которого составляет 20–30%, из которого далее вырабатывают активный уголь, потребляемый в значительных количествах химической промышленностью. В качестве побочных продуктов образуются уксусная кислота, метанол и ацетон, выделяемые из подсмольной воды (выход 520 л из 1 т древесины твердых пород) и древесная смола. В начале XX в. этот процесс был важным источником перечисленных веществ, но затем он был вытеснен более экономичными процессами. В древесной смоле содержится много фенольных соединений – крезолы, ксиленолы, гваякол и креозол (метилгваякол). С помощью щелочной экстракции в определенных условиях получают креозот, состоящий в основном из гваякола и метилгваякола.

Широкое применение находят *производные целлюлозы*. При взаимодействии целлюлозы с растворами NaOH, HNO₃ и H₂SO₄ или уксусным ангидридом можно получить искусственные ткани (штапель, вискозный и ацетатный шелок), кордонное волокно для изготовления автомобильных и авиационных шин, целлофан, целлулоид, кино- и фотопленки, нитролаки, нитроклей и др. продукты.

Одним из самых важных продуктов растительного происхождения является *натуральный каучук*. Он может накапливаться в млечном соке, в корнях и стеблях, в листьях и зеленых тканях молодых побегов. Промышленное значение имеют латексные деревья, которые не только накапливают каучук в большом количестве, но и легко его отдают. Из них наиважнейшее – гевея бразильская (*Hevea Brasiliensis*), дающая 96% мирового производства каучука. Гевея растет очень быстро и в течение 6–7 лет дает значительные количества каучука, сбор которого на наиболее высокопроизводительных участках достигает 1300–1700 кг с гектара.

Натуральный каучук получают коагуляцией млечного сока (латекса) каучконосных растений. Состав латекса следующий: 65–70% воды, 25–30% натурального каучука, 1–2% протеина, 1% минералов. Латекс добывается при вырубании V-образного клина в стволе дерева. Он собирается в специальные коллекторы порциями, затем отстаивается в течение длительного времени. В результате сок превращается в плотную и очень прочную резиновую массу, из нее отжимают воду и высушивают.

Гектар плантаций гевеи бразильской дает от 950 до 2000 кг каучука в год. В настоящее время странами-лидерами в области производства каучука являются Индонезия, Малайзия, Таиланд и Шри-Ланка.

Натуральный каучук растворим в углеводородах и их производных (бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде и т. д.), а в воде, спирте, ацетоне практически не набухает и не растворяется. Уже при комнатной температуре каучук присоединяет кислород, происходит окислительная деструкция (старение каучука), при этом уменьшается его прочность и эластичность. При температуре выше 200°C натуральный каучук разлагается с образованием низкомолекулярных углеводородов.

При взаимодействии натурального каучука с серой, хлористой серой, органическими пероксидами (вулканизация) происходит соединение через атомы серы длинных макромолекулярных связей с образованием сетчатых структур. Это придает каучуку высокую эластичность в широком интервале температур. Натуральный каучук перерабатывают в резину. В сыром виде применяют не более 1% добываемого натурального каучука (резиновый клей). Более 60% натурального каучука используют для изготовления автомобильных шин.

2.5. Сахаристые вещества и крахмал

Данные вещества являются представителями важнейшего класса органических веществ – углеводов. Они представляют собой первичные продукты фотосинтеза и исходные продукты биосинтеза других веществ в растениях (органические кислоты, аминокислоты). В клетках растительных и животных организмов углеводы и их производные служат энергетическим, структурным и пластическим материалом, а также регуляторами важнейших биохимических процессов. В животной клетке содержание углеводов колеблется в пределах 1–2%, в растительной оно может достигать в некоторых случаях 85–90% массы сухого вещества.

Различают два типа углеводов – моносахариды и полисахариды с общей формулой $C_m(H_2O)_n$. Моносахаридами являются соединения с $m = n$, а полисахаридам отвечает соотношение $m > n$, поскольку их молекулы построены из фрагментов моносахаридов, сочлененных по принципу образования простого эфира.

В свою очередь, полисахариды могут быть условно разделены на две группы. К первой относятся олигосахариды, молекулы которых состоят из небольшого числа фрагментов моносахаридов. Их простейшие представители – дисахариды ($n = m - 1$), наиболее важными из которых являются *мальтоза*, *целлобиоза*, *лактоза*, *сахароза*. Вторую группу составляют высокомолекулярные полисахариды, состав которых приближается к общей формуле $(C_6H_{10}O_5)_x$,

например, такие важнейшие природные полисахариды, как *крахмал* и *целлюлоза*.

Получение сахара из сахарного тростника было известно с давних времен. В промышленных масштабах производство сахара началось в XVI веке в Индии. Сахарозу получают из сахарной свеклы и сахарного тростника. Вместе с тем сладкие продукты (глюкозу, фруктозу, ксилит, сорбит) можно изготавливать из разного растительного сырья, содержащего крахмал (кукурузы, овса, ячменя, картофеля и т. д.).

Чтобы получить из свеклы сахара ей придают вид стружки, такой способ называется диффузионным. Толщина нормальной стружки должна быть 0,5–1 мм. На хороших диффузионных аппаратах получают стружку высокого качества, которая в процессе перемешивания должна не смешиваться, а перемещаться. Температура при этом процессе должна быть оптимальной и при отсутствии воздуха.

Далее следует процесс очищения полученного диффузионным способом сока, который содержит сахарозу и прочие сахара, которые препятствуют получению сахарозы в кристаллическом виде – а значит, от них требуется избавиться. Для этого используют физико-химические процессы очистки. Самый простой способ очистки – применение извести. В нагретый до 90°C сок вводят известь, и при противоточном движении известь позволяет полностью осадить неподдающиеся кристаллизации вещества.

Затем полученный сок сгущают выпариванием. Кристаллизация сахара считается завершающим этапом. Происходит выделение чистой сахарозы со смеси, именуемой сиропом. Часть сахарозы превращается в сахар-песок, а часть остается в мелассе.

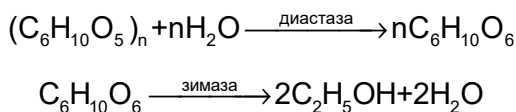
Маточный сироп, остающийся после удаления кристаллов сахара из упаренного раствора тростникового сахара (этот сироп содержит 55% сахара, из них 35–40% сахарозы и 15–20% инвертного сахара, т. е. глюкозы и фруктозы), известен под названием черная патока или тростниковая меласса.

Высококачественной мелассой является неочищенный сок сахарного тростника, в котором большая часть сахара превращена путем кислотного гидролиза в инвертный сахар. В свекловичной мелассе присутствует 48–52% сахарозы и практически нет инвертного сахара. Оба вида мелассы можно подвергать ферментации. Полученный при этом *этанол*, выход которого составляет 90% (считая на сахаристые вещества), очищают дистилляцией.

Для выделения *крахмала* из картофеля массу перетертого картофеля обрабатывают водой и отделяют крахмал отстаиванием или центрифугированием,

в случае кукурузы ее сначала проращивают, ростки отделяют (получают кукурузное масло) и дальше обрабатывают водой.

Различные крахмалсодержащие продукты (зерно, картофель и др.) можно использовать в качестве исходного сырья для получения этанола, подвергая их ферментации. В случае кукурузы сначала производят обжаривание и осахаривание зерен для перевода крахмала в поддающиеся ферментации сахаристые вещества. Осахаривание осуществляют обработкой разбавленной H_2SO_4 или ферментом диастазой:



Доля этанола, вырабатываемого из сельскохозяйственного и лесохимического сырья путем ферментации, в общем объеме выпускаемого этанола непрерывно сокращается.

Крахмал используют для получения патоки, глюкозы, ацетона, молочной и лимонной кислот, глицерина, в производстве антибиотиков, витаминов, для проклеивания бумаги и картона (табл. 4). Большое значение имеют химически модифицированные крахмалы (частично гидролизованные, окисленные, алкилированные, ацилированные), на основе которых получают пленки, пленки, волокна, клеи, пластификаторы.

Таблица 4

Методы модификации крахмала [12]

Тип модификации	Продукт модификации и способ ее проведения
Физические методы	
Тепло- и влагообработка	Нагревание крахмала при температуре выше его температуры желатинизации при недостатке влаги. Высокотемпературная обработка пульпы гранулированного крахмала при температуре ниже его температуры желатинизации для пролонгированного действия
Предварительное желирование (набухание крахмала)	Крахмал для продуктов быстрого приготовления/набухающий крахмал получают в результате следующих операций: сушки в барабанной сушилке, разбрызгивания, экструзии и экстракции
Конверсия	
Частичный кислотный гидролиз	Обработка соляной, ортофосфорной или серной кислотами
Частичная ферментация	Обработка водным раствором при температуре ниже температуры желатинизации в присутствии амилазы
Щелочной гидролиз	Обработка гидрооксидом Na или K

Тип модификации	Продукт модификации и способ ее проведения
Окисление	Воздействие надуксусной кислотой и/или пероксидом водорода, гипохлоритом Na, хлоритом Na, диоксидом серы, перманганатом K, персульфатом аммония
Декстринизация	Пиродекстрин – полученный из сухого крахмала, подверженного обжигу кислотному гидролизу
Химическая модификация	
Этерификация	Гидроксипропиловый крахмал – этерификация пропиленоксидом
Эстерификация	Ацетат крахмала – этерификация с уксусным ангидридом или винилацетатом. Ацетилованный адипат крахмала – этерификация уксусным и адипиновым ангидридом. Na соль октенилсукцината – этерификация с октенилсукциновым ангидридом
Сшивание	Этерификация с ортофосфорной кислотой, ортофосфатами Na или K, или триполифосфатом Na. Этерификация триметафосфатом Na или оксихлоридом фосфора

При молочнокислом брожении глюкозы, полученной, например, при гидролизе того же растительного сырья, образуется молочная кислота, которая перерабатывается в акрилаты.

3. Угলেখимическое сырье

Данный вид сырья относится к твердому виду, сюда же относятся торф, бурые угли, антрацит, горючие сланцы – ископаемые твердые топлива. К искусственным топливам относят каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, полученный пирогенетической переработкой различных видов природного топлива.

В конце прошлого – начале нынешнего века большинство продуктов органической химии производилось из каменных углей. По мере увеличения добычи нефти химические вещества угольного происхождения начали вытесняться продуктами нефтехимического синтеза, производимыми более простыми и менее энергоемкими методами.

Основными потребителями угля являются энергетика (40%), металлургия (20%) и химическая промышленность. Используя уголь в химической промышленности, получают продукцию свыше 200 наименований, в том числе смолы, лекарственные препараты, сельскохозяйственные удобрения, пластмассы, красители, газообразное и жидкое топливо.

Угольные запасы рассредоточены по всему миру. Большинство промышленных стран ими не обделено. Землю опоясывают две богатые угольные зоны. Одна простирается через страны бывшего СССР через Китай, Северную Америку до Центральной Европы. Другая более узкая и менее богатая, идет от Южной Бразилии через Южную Америку в Восточную Австралию. Наиболее значительные залежи каменного угля находятся в странах СНГ (суммарно), США и Китая.

3.1. Общая характеристика

Твердые топлива составляют основную массу известных ископаемых топлив на планете. Их суммарные запасы на несколько порядков превосходят запасы жидкого (нефть) и газообразного топлива. Твердые топлива, используемые как источник энергии и сырье для химического производства, подразделяются на топлива естественного происхождения – природные и топлива искусственного происхождения – синтетические.

К природным (ископаемым) топливам относятся торф, бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы. Искусственными топливами являются каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, полученные пирогенетической переработкой различных видов природного топлива, а также брикеты и угольная пыль – продукты механической переработки твердого топлива.

Ископаемым твердым топливом называют естественные твердые горючие вещества органического происхождения, образовавшиеся из остатков умерших растений и планктонов в результате бактериального воздействия. Гниение было прервано в результате прекращения доступа воздуха, поэтому эти остатки растений не смогли отдать в атмосферу отобранный у нее кислород. Доступ воздуха прекращался особенно резко там, где болота и заболоченные леса опускались в результате тектонических подвижек и изменения климатических условий и покрывались сверху другими веществами. При этом растительные остатки превращались под воздействием бактерий и грибов в торф и дальше в бурый уголь, каменный уголь, антрацит и графит.

Превращение древесины в уголь протекает в следующем порядке:

дерево → торф → бурый уголь → каменный уголь → антрацит.

В состав основного материала, из которого формировались горючие ископаемые, входят белки (протеины), целлюлоза, лигнин, воски, смолы, жиры.

Исходя из элементного состава основным компонентом высших растений – углеобразователей является целлюлоза, а вторым по значимости – лигнин. В отличие от этого низшие растения (водоросли) и особенно бактерии состоят преимущественно из жиров и белков и совсем не содержат лигнина.

В земной коре твердые горючие ископаемые находятся в виде углеродистых осадочных пород, образующих месторождения или бассейны. Все ископаемые твердые топлива относятся к каустобиолитам (от греч. καυστός – «горючий», βίος – «жизнь» и λίθος – «камень») – горючие полезные ископаемые органического происхождения, представляющие собой продукты преобразования остатков растительных, реже животных, организмов под воздействием геологических факторов. А по материалу, из которого они образовались, делятся на сапропелиты и гумолиты.

Сапропелиты возникли в результате восстановительного разложения остатков сапропеля – илистых отложений, образовавшихся на дне водных бассейнов из планктона и низших растений. К сапропелитам относятся горючие битуминозные сланцы и некоторые другие ископаемые.

Гумолиты возникли в результате окислительного разложения остатков высших растений. Они подразделяются на:

- гумиты, состоящие в основном из гумусовых веществ;
- липтобиолиты, образовавшиеся из стойких структурных элементов низших растений (споры, пыльца и т. п.).

Основные виды ископаемых твердых топлив (торф, бурые и каменные угли, антрацит) относятся к гумитам [13].

Глубина превращения исходных биогенных материалов в результате углеобразования в твердые топлива характеризуется *степенью углефикации*, под которой понимают среднее содержание углерода в топливе (в масс. % или долях). Степень углефикации некоторых твердых топлив приведена в табл. 5.

Кроме углерода в органическую массу топлив также входят кислород, азот и водород.

Каменные угли различной природы являются наиболее распространенным видом твердого ископаемого топлива. Это неоднородные твердые вещества черного или черно-серого цвета, включающие четыре типа макроингредиента, различающих по блеску, внешнему виду и составу: блестящий (витрен) – твердый, но хрупкий, полублестящий (кларен), матовый (дюрен) – твердый и плотный и волнистый (фюзен) – напоминающий древесный уголь. Соотношение этих ингредиентов, составляющих органическую массу каменных углей, характеризует их структуру, химический и минералогический состав и обуславливает их многообразие и различие свойств.

Таблица 5

Состав и степень углефикации некоторых ископаемых твердых топлив

Вид топлива	Состав, %		
	С	О+Н	Н
Дерево	50	44	6
Торф	55–64	39–35	5–7
Бурый уголь	60–75	34–17	4–8
Каменный уголь	78–90	19–4	4–6
Антрацит	94–98	3–1	1–3
Графит	100	–	–

В состав органической части каменных углей входят битумы, гуминовые кислоты и остаточный уголь. Молекулярная структура органической части угля представляет собой жесткий трехмерный полимер нерегулярного строения, содержащий подвижную фазу в виде разнообразных мономолекулярных соединений (рис. 7). Обе фазы построены из отдельных фрагментов, включающих ароматические, в том числе многоядерные и гидрированные системы с алифатическими заместителями и азотсодержащие гетероциклы, соединенные мостиковыми связями С–С, С–О–С, С–S–С и С–NH–С. Степень конденсированности фрагментов (n) зависит от степени углефикации каменного угля. Так, при степени уг-

лефикации 78% $n = 2$, при степени 90% $n = 4$, для антрацита $n = 12$. В составе каменных углей установлено также наличие различных функциональных групп: гидроксильной (спиртовые и фенольные), карбонильной, карбоксильной, серо-содержащих групп $-SR$ и $-SH$.

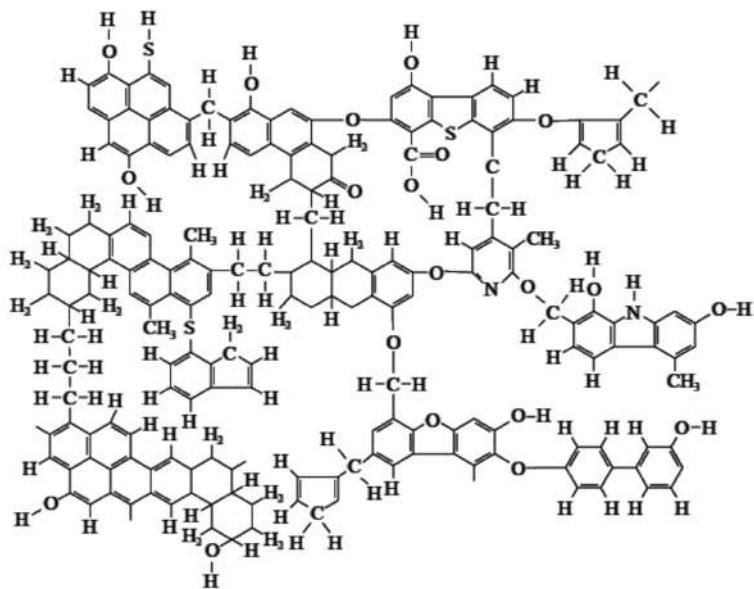


Рисунок 7. Фрагмент гипотетической структуры угля [13]

При оценке твердых горючих ископаемых, кроме установления элементного состава, необходимо выполнить технический и петрографический анализы, а также определить спекаемость. Петрографический анализ включает определение петрографического состава и отражательной способности витринита.

Технический анализ включает определение влаги, зольности, выхода летучих веществ, содержание серы, установление теплотворной способности.

Итак, рассмотрим важнейшие характеристики каменных углей, от которых зависят возможность и эффективность их использования.

Зольность. Золой называется негорючая часть угля, состоящая из минеральных веществ, содержащихся в ископаемых углях. Высокая зольность снижает теплоту сгорания угля и ухудшает качество получаемого кокса. Зольность каменных углей колеблется от 3 до 30% и может быть снижена их обогащением. Угли, используемые для коксования, должны иметь зольность не выше 7–7,5%.

Влажность. Общая влажность угля складывается из внешней, образующей капли или пленку на поверхности, и внутренней, выделяемой в процессе коксования. Влага является балластом, удорожает транспортировку угля, затрудняет

подготовку его к коксованию, хранение и дозировку, а также повышает расход тепла на коксование и увеличивает время коксования. Влажность углей, используемых для термохимической переработки, не должна превышать 7%.

Сернистость. Сера в каменных углях находится в виде колчеданной, сульфатной и органической. Общее содержание серы колеблется от 0,4 до 8%. Так, в процессе коксования большая часть серы остается в коксе и уголь необходимо десульфировать обогащением.

Выход летучих веществ. Летучими веществами каменного угля называются парообразные и газообразные вещества, выделяющиеся из угля при нагревании его без доступа воздуха при определенной фиксированной температуре. Выход летучих веществ зависит от условий образования, химического состава и степени углефикации угля, а также от температуры, скорости нагревания и выдержки при заданной температуре. С увеличением степени углефикации выход летучих веществ уменьшается. Так для торфа он составляет около 70%, для бурых углей 65–45%, каменных углей 45–10%, для антрацита менее 10%.

Механические свойства. Для углей, применяемых в качестве сырья для термохимической переработки, также важны *спекаемость* и *коксуемость*, которые зависят от степени углефикации, выхода летучих веществ, температурного интервала перехода углей в пластическое состояние, степени вязкости в этом состоянии, динамики газовыделения, а также технологии подготовки угольной шихты и режима коксования.

3.2. Классификация каменных углей

Существует три типа классификаций твердых горючих ископаемых: генетическая, структурная и технологическая.

Генетическая классификация основана на представлениях о составе и свойствах исходного растительного материала, из которого образовались горючие ископаемые, условий его накопления и преобразования.

Структурная классификация учитывает строение вещества, в первую очередь, основанное на его элементном составе. К основным видам веществ, слагающие твердые горючие ископаемые, относятся битумы, гуминовые кислоты, которые возможно выделить с помощью щелочи, и не выделяемый остаточный продукт.

Независимо от процесса формирования углей, они обладают разными характеристиками и свойствами. При использовании угля для получения энергии или продуктов его пиролиза, полукокса или кокса, смол или газа необходимо

иметь критерии для оценки качества углей. С этой целью начали создавать промышленные или технологические классификации.

В основу *технологической классификации* каменных углей положены выход летучих веществ и толщина образующегося при нагревании пластического слоя (табл. 6). В РФ для каждого угольного бассейна принята своя классификация (стандарт), так как при одинаковых классификационных параметрах по спекаемости угли различного происхождения должны давать кокс одинакового качества.

Таблица 6

Технологическая классификация углей

Марка угля		Выход летучих веществ, %	Толщина пластического слоя, мм
Наименование	Обозначение		
Длиннопламенный	Д	42	–
Газовый	Г	35	6–15
Жирный	Ж	35–27	13–20
Коксовый	К	27–18	14–20
Отощенный спекающий	ОС	22–14	6–13
Тощий	Т	17–19	–
Антрацит	А	9	–

В Международной классификации угли разделяются на классы по выходу летучих веществ и теплоте сгорания [14]. В зависимости от значения показателей угли имеют трехзначные коды: первая цифра показывает классы углей по возрастающему выходу летучих веществ, а для углей с высоким выходом летучих веществ – по убывающей теплотворной способности, вторая цифра кода означает группу по спекаемости, а третья – подгруппу по коксуемости.

Однако в настоящее время значительно расширено количество показателей, которые используются для оценки углей. Это обусловлено тем, что существенно выросли объем потребления и разнообразие используемых углей, что затруднило их выбор и решение вопроса взаимозаменяемости углей в разных направлениях использования.

Значительная часть ископаемых углей подвергается высокотемпературной (пирогенетической) переработке, то есть является химическим сырьем. Цель такой переработки – получение из угля ценных вторичных продуктов, используемых в качестве топлива и полупродуктов основного органического синтеза.

Из большого числа химических продуктов коксования, идущих для целей органического синтеза, особенно для производства полимеров, наиболее важное значение имеют бензол и его гомологи, нафталин, фенольные продукты и инден-кумароновые смолы.

Все методы переработки ископаемых углей основаны на гетерогенных, в большинстве случаев некаталитических, процессах, протекающих в многофазной системе при высоких температурах. В этих условиях материал угля претерпевает глубокие изменения, приводящие к образованию новых твердых, жидких и газообразных продуктов. По назначению и условиям процессы пирогагенетической переработки твердого топлива подразделяются на три типа: пиролиз, газификация и гидрирование (гидрогенизация).

3.3. Пиролиз (коксование) угля

Пиролизом или сухой перегонкой называется процесс нагревания углехимического сырья без доступа воздуха с целью получения твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения. Различают низкотемпературный пиролиз или полукоксование и высокотемпературный пиролиз или коксование.

Полукоксование проводят при температуре ниже 600°C (500–580°C) с целью получения искусственного жидкого и газообразного топлива более транспортабельного и ценного, чем исходное твердое топливо. Сырьем для полукоксования служат низкосортные каменные угли с высоким содержанием золы, бурые угли и горючие сланцы. Наиболее распространено полукоксование горючих сланцев и бурых углей. Для проведения процесса используют аппараты непрерывного действия с внешним или внутренним подводом тепла.

Продуктами полукоксования являются:

- *горючий газ*, используемый в качестве топлива с высокой теплотой сгорания и сырья для органического синтеза;
- *смола* (5–25%), служащая источником получения моторных топлив, растворителей и мономеров;
- *подсмольная вода*;
- *полукокс* (50–70% от массы исходного топлива), используемый как местное топливо и добавка к шихте для коксования.

Коксованием называется разновидность сухой перегонки (пиролиза) каменного угля, проводимая при 900–1200°C с целью получения кокса, горючих газов и сырья для химической промышленности.

По масштабам производства, объему и разнообразию производимой продукции процесс коксования занимает первое место среди всех процессов переработки углехимического сырья. Основной продукт коксохимического производства – искусственное твердое топливо, выход которого составляет до 75% от

массы коксующего сырья. Кокс необходим в черной и цветной металлургии (металлургический кокс), литейном производстве и химической промышленности.

Современное коксохимическое предприятие – это крупномасштабное комплексное производство, в котором утилизируются и перерабатываются все компоненты коксующего сырья. Существует два типа коксохимических предприятий:

- заводы с полным циклом коксохимического производства, размещаемые отдельно от металлургических предприятий;
- коксохимические цеха (производства), входящие в состав металлургических комбинатов, и размещаемые на одной площадке с ними.

Целевое назначение этого процесса состоит в производстве металлургического кокса. Каменный уголь специальных марок (коксующийся уголь) или смесь углей (шихта) нагревают без доступа воздуха примерно до 1000°C в специальных коксовых печах.

Процесс коксования осуществляют периодическим, полунепрерывным и непрерывным методами. Периодический метод коксования в коксовых кубах и полунепрерывный – в коксовых керамических печах в настоящее время применяют крайне редко. Чаще всего используют полунепрерывный метод коксования в необогреваемых камерах и непрерывный.

Коксовый газ, выходящий из печи, содержит пары летучих органических соединений, воды, аммиака и т. д. Дальнейшая переработка газа состоит в конденсации малолетучих веществ и улавливании аммиака, пиридиновых оснований и несконденсировавшихся соединений (рис. 8).

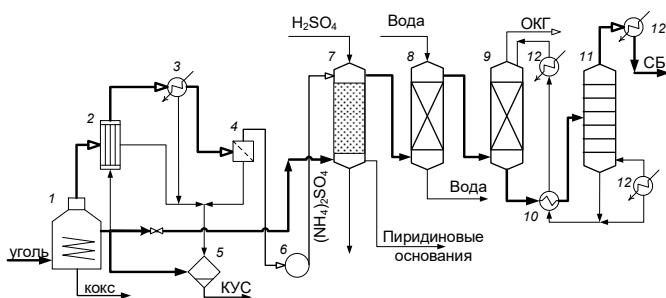


Рисунок 8. Общая схема коксохимического производства: 1 – коксовая печь; 2 – газосборная труба; 3, 8, 12 – холодильники; 4 – электрофильтр; 5 – газодувка; 6 – сепаратор; 7 – установка для улавливания аммиака и пиридиновых оснований; 9 – абсорбер; 10 – теплообменник; 11 – десорбер.

Летучие продукты коксования (*прямой коксовый газ – ПКГ*) из печи 1 проходят первичное охлаждение (до $85\text{--}90^{\circ}\text{C}$) в газосборной трубе 2, где происходит частичная конденсация за счет испарения аммиачной воды. Далее коксовый газ

охлаждается до 30–35°C в холодильнике 3, где конденсируется дополнительное количество смолы. Выходящий газ содержит смоляной туман, который отделяется в электрофилтре 4, затем газ транспортируется газодувкой 5 на последующие операции.

Конденсат из газосборной трубы 2, холодильника 3 и электрофилтра 4 разделяют в сепараторе 6 на органический и водный слой. Первый представляет собой *каменноугольную смолу (КУС)*, содержащую более высококипящие органические вещества и направляемую на переработку в смолоперегонный цех. Водный слой (аммиачная вода) частично возвращают в газосборную трубу для первичного охлаждения продуктов коксования, а остальное поступает на установку 7 для улавливания аммиака и пиридиновых оснований, сюда также поступает газовая фракция после электрофилтра. Установка 7 состоит из испарителя аммиака, сатуратора для поглощения азотистых оснований серной кислотой, кристаллизатора сульфата аммония и аппарата для выделения пиридиновых оснований из их сульфатов.

Газ после установки 7 еще содержит пары летучих органических соединений (бензол, толуол). Для их улавливания газ охлаждают водой в холодильнике непосредственного смешения 8 и далее в абсорбере 9 выделяют поглотительным маслом. Очищенный в абсорбере 9 газ – *обратный коксовый газ (ОКГ)*, частично используют для обогрева коксовых печей.

Насыщенное поглотительное масло подогревается в теплообменнике 10 и поступает в десорбер 11. Там происходит ректификация, в результате которой отгоняется смесь легких ароматических соединений (*сырой бензол СБ*). Поглотительное масло далее охлаждается и вновь используется для абсорбции фракции СБ из коксового газа.

Коксование сопровождается глубокими химическими превращениями органической массы углей, при которых, как и в процессах термического расщепления нефтепродуктов, образуются кокс, жидкие продукты коксования и газ. Уголь беднее водородом, чем нефть, и поэтому выход кокса очень велик (75–80%), а выход жидких продуктов незначителен (4–5%).

Последовательность процессов, протекающих в шихте при повышении температуры в печи, может быть представлена в следующем виде:

- 250°C – отщепление H_2O , CO , CO_2 , H_2 ;
- 300°C – начало выделения КУС, выделение пирогенетической воды;
- 350–500°C – пластификация угольной шихты;

- 500–550°C – разложение органической части угля с выделением первичного газа и паров первичной смолы, спекание твердого остатка с образованием полукокса;
- 600–700°C – разложение полукокса и полное выделение летучих веществ;
- 700°C – упрочнение твердой массы и образование кокса.

Химические превращения при коксовании могут быть сведены к реакциям двух типов: первичным и вторичным.

К *первичным* реакциям, протекающим в шихте при ее нагревании, относятся:

- реакции деструкции сложных молекул;
- реакции фенолизации;
- реакции карбонизации органической части угля;
- реакции отщепления атомов водорода, гидроксильных;
- карбоксильной и метоксильной OCH_3 групп.

В процессе первичных превращений из угольной шихты выделяются первичный газ и пары первичной смолы и образуется кокс.

К *вторичным* реакциям, которые протекают при контакте выделившихся первичного газа и первичной смолы с нагретой стенкой печи, относятся:

- реакции крекинга алканов: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{C}_m\text{H}_{2m+2} + \text{C}_p\text{H}_{2p}$;
- реакции полимеризации алкенов: $3\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \Delta\text{C}_n\text{H}_{2n}$;
- реакции дегидрогенизации нафтендов: $\Delta\text{C}_n\text{H}_{2n} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n-6} + 3\text{H}_2$;
- реакции конденсации ароматических углеводородов, например: $2\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_4$;
- реакции образования карбенов с последующим превращением их в полукокс и кокс.

Продуктом вторичных превращений является сложная смесь газообразных и парообразных при температуре коксования веществ различной природы – прямой коксовый газ (ПКГ).

Летучие продукты, выделяющиеся при коксовании и образующие ПКГ составляют до 15% от массы коксуемой шихты, или около 300 м^3 на тонну шихты. В состав ПКГ входят пирогенетическая вода, смесь высококипящих многоядерных и гетероциклических соединений – каменноугольная смола, ароматические углеводороды ряда бензола, нафталин, аммиак, соединения циана, сернистые соединения и образующие после их отделения обратный коксовый газ, водород, метан, оксиды углерода (II) и (IV) и газообразные углеводороды различной природы. В ПКГ содержатся также в незначительных количествах сероуглерод CS_2 ,

сероксид углерода COS, тиофен C₄H₄S и его гомологи, пиридин C₅H₅N и пиридиновые основания.

В цехе улавливания и разделения из ПКГ извлекаются основные компоненты не в виде индивидуальных химических соединений, а в виде их смесей: *каменноугольной смолы (КУС)* и *сырого бензола (СБ)*. Все соединения аммиака и свободный аммиак перерабатываются при этом в *сульфат аммония* (см. рис. 8).

Выход продуктов коксования зависит от степени углефикации, насыпной плотности, выхода летучих и влажности угольной шихты, конструкции печей, режима коксования (температуры) и других факторов. В частности выход КУС и СБ выше для углей с большим выходом летучих веществ, то есть марок «Г» и «Ж». Этим, помимо качества кокса, объясняется использование при составлении угольной шихты углей именно этих марок.

Сырой бензол (СБ) представляет собой смесь ароматических углеводородов с температурой кипения до 180°C, получается в количестве 0,7–0,8% от веса коксуемого угля. Фракция СБ извлекается из ПКГ абсорбцией высококипящими растворителями с последующей его отгонкой. В качестве подобных сорбентов используется соляровое масло ($t_k = 300\text{--}350^\circ\text{C}$) или фракция КУС ($t_k = 230\text{--}300^\circ\text{C}$).

Цель дальнейшей переработки сырого бензина – получение индивидуальных ароматических углеводородов путем разделения смеси составляющих СБ веществ на отдельные компоненты. В основном это – бензол (65–70%), толуол (12–18%) и ксилол (3–4%) – так называемая фракция БТК.

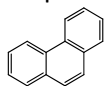
Важнейшей операцией при переработке СБ является очистка фракции БТК. Она проводится для удаления из фракции непредельных и сернистых соединений, которые могут вызвать нестабильность полученных продуктов и отравление катализатора, если они используются в качестве сырья для последующей переработки. Для очистки фракции БТК используют сернокислотный метод и метод каталитической гидроочистки.

Каменноугольная смола (КУС), вязкая черная жидкость с характерным фенольным запахом, продукт коксования каменных углей (выход 3,5% от массы угольной шихты). Термодинамически неустойчивая дисперсная система олигомеров, индивидуальных веществ, их ассоциатов и молекулярных кристаллов. Плотность 1,17–1,20 г/см³, низшая теплота сгорания 35,6–39,0 МДж/кг; ПДК в воздухе рабочей зоны 15–10⁴ мг/м³.

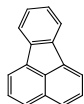
В состав КУС входит около 10 тыс. соединений, из которых выделено и идентифицировано более 480 (до 50% от общей массы). Одну треть массы КУС составляют следующие соединения (содержание в % по массе):



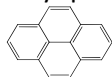
Нафталин.....8–12



Фенантрен.....4–5



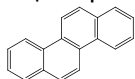
Флуорантен.....1,6–3



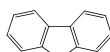
Пирен.....1–2



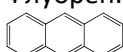
Аценафтен.....1–2



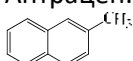
Хризен.....1–2



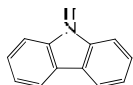
Флуорен.....1–1,8



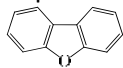
Антрацен.....1–1,8



2-Метилнафталин.....1,2–1,8



Карбазол.....1,2–1,5



Дибензофуран.....1,1–1,2

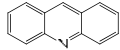


Инден.....1–1,2

Ряд других компонентов составляют еще примерно 5% от массы КУС, а именно:



Тионафтен



Акридин



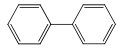
1-Метилнафталин



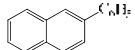
Фенол



m-Крезол



Бифенил



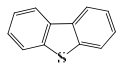
2-Фенилнафталин



Толуол



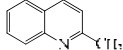
Хинолин



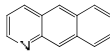
Дибензотиофен



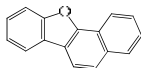
Изохинолин



Хинальдин



7,8-Бензохинолин



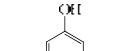
Бензонафтофуран



Индол



2,4-Ксиленол



3,5-Ксиленол



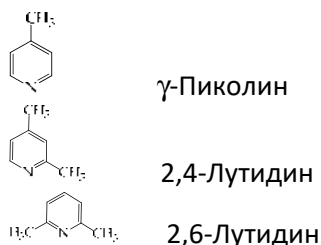
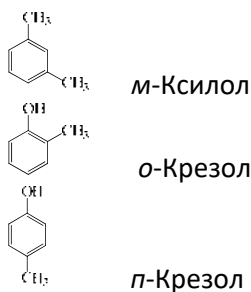
Пиридин



α-Пиколин



β-Пиколин



Выход и состав КУС зависят от состава угольной шихты и условий ее коксования. С углублением степени пиролиза первичных продуктов коксования возрастают плотность КУС, содержание в ней нафталина, нерастворимых в толуоле и хинолине веществ, увеличивается выход *пека каменноугольного*. Наряду с этим снижаются выходы фенолов, низкокипящих масел, метилнафталинов и других углеводородов.

КУС содержит эмульгированную воду, которая конденсируется вместе с ней из *коксового газа*. В воде растворены соли аммония, такие как NH_4Cl , NH_4SCN , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а также CO_2 , H_2S и т. д. В КУС имеются также нерастворимые в ней углеродистые вещества – фусы, представляющие собой основную часть зольного остатка. Перед переработкой КУС из нее необходимо удалить воду и растворенные соли, вызывающие коррозию оборудования, а также фусы, повышающие зольность пека и загрязняющие аппаратуру. Это достигается отстаиванием КУС в специальных хранилищах или центрифугированием.

Переработка КУС состоит в разделении ее на фракции ректификацией с последующей кристаллизацией, экстракцией и повторной ректификацией полученных фракций. Процесс осуществляют на установках непрерывного действия с подогревом КУС до 380–400°C в трубчатых печах высокой производительности (100–200 тыс. т/год) и разделением на фракции в мощных ректификационных колоннах. В промышленности применяют следующие основные системы переработки КУС:

- одноколонные и двухколонные атмосферные с однократным испарением сырья;
- многоколонные атмосферно-вакуумные с многократным подводом теплоты в нижнюю часть колонн от так называемых донных продуктов, циркулирующих через трубчатые печи (рис. 9).

Из всех содержащихся в КУС индивидуальных веществ наибольший интерес представляет нафталин. Поэтому при ректификации КУС необходимо обеспечить возможно более полное его выделение при одновременном получении

остальных продуктов высокого качества, особенно электродного пека и поглотительного масла.

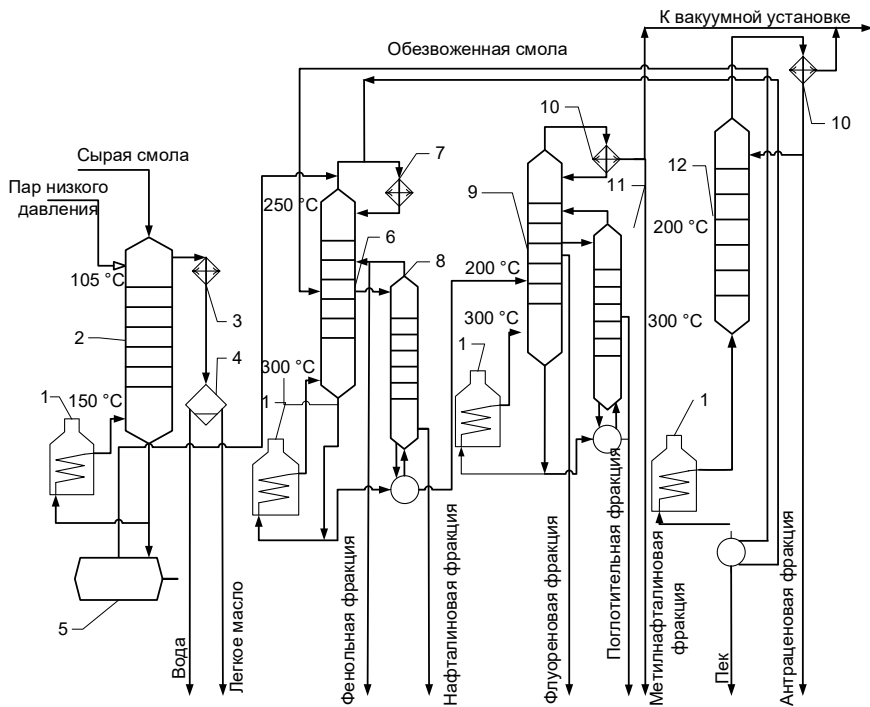


Рисунок 9. Многоколонная атмосферно-вакуумная ректификация каменноугольной смолы: 1 – трубчатые печи; 2 – колонна для обезвоживания смол; 3 – холодильник; 4 – сепаратор; 5 – хранилище смол; 6, 8, 9, 11, 12 – колонны для фенольной, нафталиновой, метилнафталиновой, поглотительной и антраценовой фракций, соответственно; 7 – конденсатор; 10 – конденсатор-парогенератор.

Фракции, выделенные при ректификации КУС, за исключением пека, являющегося товарным продуктом, подвергают дальнейшей переработке. Выход фракций КУС приведен в табл. 7.

Таблица 7

Выход фракций каменноугольной смолы

Фракция	Пределы выкипания, °С	Выход, % на безводную смолу
Легкая	до 170	0,4–0,5
Фенольная	170–200	2–6
Нафталиновая	200–240	8–12
Поглотительная	240–270	5–9
Антраценовая	270–350	21–24
Пек	>350	55–60

Во фракциях, выкипающих до 350°C, присутствуют в основном соединения, содержащие два и три цикла: углеводороды, азотистые основания и фенолы. В неперегоняющемся остатке – пеке присутствуют более конденсированные ароматические соединения.

Название фракций указывает на преобладание определенного соединения. Легкая фракция (легкое масло) по составу подобна сырому бензолу, поэтому их перерабатывают совместно. Фенольная фракция содержит главным образом фенолы, нафталин, гомологи бензола, а также пиридиновые и хинолиновые основания и др. После экстракции фенолов и оснований нейтральную часть фенольной фракции ректифицируют, выделяя фенольное масло, или тяжелый сольвент, и некоторую часть нафталиновой фракции. Последнюю объединяют с основной нафталиновой фракцией (кроме нафталина содержит метилнафталины, тионафтен, индол, крезолы, ксиленолы, основания), промывают растворами кислот и щелочей для удаления фенолов и оснований и направляют на производство нафталина. Для его выделения очищенную фракцию подвергают кристаллизации при охлаждении с послед горячим прессованием, очисткой и повторной ректификацией. Выход кристаллического прессованного нафталина 5–8% от массы КУС.

Поглотительная фракция содержит преимущественно нафталин и его метильные гомологи, аценафтен, флуорен, дибензофуран, индол, дифенил, хинолин и его производные, фенолы, сернистые и непредельные соединения, а также до 20% неидентифицированных углеводородов. Для извлечения фенолов и хинолиновых оснований эту фракцию обрабатывают растворами щелочей и кислот и применяют затем в виде поглотительного масла с целью улавливания бензола из коксового газа.

Антраценовые фракции, состоящие в основном из фенантрена, антрацена, карбазола, пирена и др. многоядерных углеводородов, кристаллизуют с выделением смеси антраценового масла и сырого антрацена, который используют для получения антрацена, фенантрена и карбазола, а также технического углевода (сажи), дубителей и красителей.

КУС – важный источник сырья для химической промышленности и других отраслей (цветной металлургии, сельского хозяйства, железнодорожного транспорта, дорожного строительства). На базе использования продуктов переработки КУС и сырого бензола в конце XIX века возникла одна из ведущих отраслей промышленности – основной органический синтез. КУС и сейчас сохраняет свое значение как сырье для производства нафталина, крезолов и антрацена, пека и пекового кокса, масел для пропитки древесины, получения технического

углерода, пестицидов и т. п. Более 50 индивидуальных веществ КУС (ароматические углеводороды, гетероциклические соединения и др.) используют для тонкого органического синтеза.

3.4. Гидрирование угля

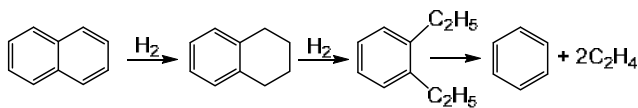
Гидрированием (гидрогенизацией) называется процесс превращения органической части углехимического сырья в жидкие продукты, обогащенные водородом.

В результате гидрогенизации всех видов твердого топлива образуется жидкий продукт, содержащий изоалканы и нафтены, используемый в качестве сырья для каталитического риформинга и гидрокрекинга, а также котельное топливо и газ.

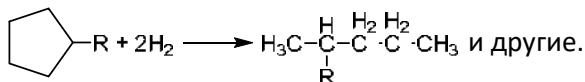
Проблема гидрирования твердого топлива возникла в связи с возросшим потреблением нефти и необходимостью эффективно использовать низкокалорийные и высокозольные ископаемые угли, представляющие сложности при их сжигании. В промышленном масштабе гидрирование твердого топлива впервые было организовано в 30-х гг. XX века в Германии и получило развитие в связи с необходимостью использовать для производства моторных топлив тяжелых смолистых нефтей с высоким содержанием серы. В настоящее время в различных странах работают установки деструктивной дегидрогенизации топлив производительностью от 200 до 1600 т/сутки.

Гидрирование твердого топлива представляет деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре 400–560°C под давлением водорода 20–70 МПа. В этих условиях происходит разрыв межмолекулярных и межатомных (валентных) связей в органической массе топлива и протекают реакции:

- деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля:
$$\{C\}_n + nH_2 \rightarrow C_nH_{2n}$$
- гидрирования образовавшихся алкенов:
$$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$$
- деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы:
$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p} \quad \text{и} \quad C_pH_{2p} + H_2 \rightarrow C_pH_{2p+2}$$
- гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и деалкилированием:

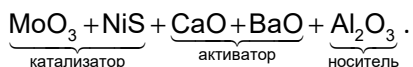


- раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов:



Так как процесс гидрогенизации протекает в избытке водорода, то реакции полимеризации и поликонденсации первичных продуктов деструкции подавляются и при достаточно высоком отношении водород/углерод продукты уплотнения почти не образуются.

Процесс гидрогенизации является каталитическим. В качестве катализаторов используют контактные массы на основе соединений молибдена, никеля или железа с различными активаторами, например:



Также могут использоваться Co/Mo, Ni/Mo или Ni/W на оксиде кремния и/или алюминия. Основная задача в данном процессе – это взаимодействие катализатора с твердыми частицами угля. Эта проблема решается двумя способами. Во-первых, уголь вводят в горячий высокоароматичный растворитель в качестве суспензии, где он частично растворяется и взаимодействует с поверхностью катализатора. Второй способ заключается в частичном гидрировании растворителя (например, нафталина), который, в свою очередь, реагируя с молекулой угля, отдает свой протон. Подобный процесс приведен на рис. 10.

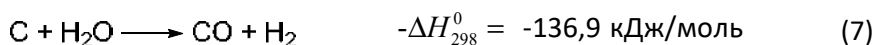
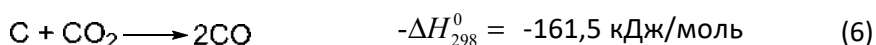
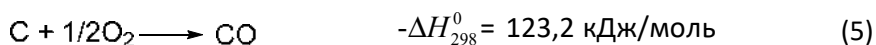
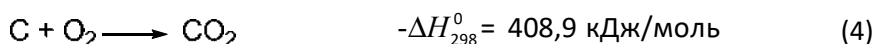
Уголь образует суспензию в 1 с растворителем (тяжелым нефтяным остатком), смешивается с водородом, подогревается в 2 и поступает реактор 3 кипящего слоя, заполненный катализатором. После реактора из продуктов отделяют водород в сепараторе 4 и возвращают его в процесс, а жидкие продукты разделяют ректификацией, при этом тяжелый остаток поступает опять в процесс в качестве растворителя.

Остаток после ректификации поступает на установку коксования, где получают жидкие продукты и кокс, идущий на газификацию для получения водорода. Растворитель регенерируют в реакторе 7, обогащая его водородом, и далее поступает в 1 для получения суспензии.

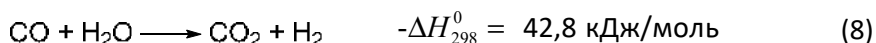
Процесс газификации представляет собой негетерогенный некаталитический процесс. Он включает последовательные стадии диффузии газообразного окислителя, массопередачи и химических реакций неполного окисления. В качестве окислителей при ГТТ используются воздух (воздушное дутье), кислород (кислородное дутье), водяной пар (паровое дутье), а также их смеси.

Природа протекающих при этом реакций, а следовательно, состав соответствующего генераторного газа, зависят от типа окислителя.

Совокупность процессов, протекающих в ходе газификации твёрдых горючих ископаемых – пиролиз, полное окисление называют *конверсией*. При этом протекают следующие реакции:



Кроме того, происходит конверсия оксида углерода водяным паром по реакции:



Получение синтез-газа из угля основано на взаимодействии с ним водяного пара по обратимой эндотермической реакции (7).

Ее равновесие смещается вправо при 1000–1100°C, когда достаточно высокой является и скорость реакции. При подаче только пара уголь постепенно охлаждается, поэтому раньше процесс проводили с чередованием стадий парового дутья и разогрева угля путем его частичного сжигания при воздушном дутье. Позже стали применять непрерывный способ с парокислородным дутьем, когда в газогенераторе одновременно протекает экзотермическая реакция сгорания угля, обеспечивающая нужный тепловой баланс процесса.

Первоначально газификацию угля проводили при давлении, близком к атмосферному, что не обеспечивало высокой производительности установок. Позже по тем же причинам, как и при конверсии углеводородов, перешли к газификации при 2–3 МПа.

Существует несколько способов проведения процесса газификации сырья: кускового – в плотном слое, мелкозернистого – в «кипящем слое», пылевидного и жидкого – в факеле.

Газогенератор обычно представляет собой шахту, внутренние стенки которой выложены огнеупорным материалом. Сверху этой шахты загружается топливо, а

снизу подаётся дутьё. Слой топлива поддерживается колосниковой решёткой. Процессы образования газов в слое топлива газогенератора показаны на рис. 11.

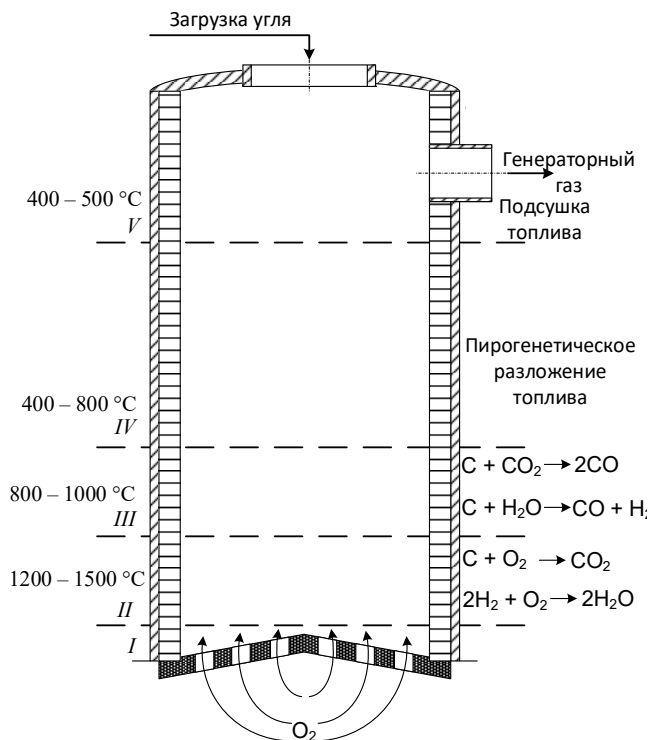


Рисунок 11. Схема прямого процесса образования газа в газогенераторе

Подаваемое в газогенератор дутьё вначале проходит через зону золы и шлака *I*, где оно немного подогревается, а далее поступает в раскалённый слой топлива (окислительная зона, или зона горения *II*), где кислород дутья вступает в реакцию с горючими элементами топлива. Образовавшиеся продукты горения, поднимаясь вверх по газогенератору и встречаясь с раскалённым топливом (зона газификации *III*), восстанавливаются до окиси углерода и водорода.

При дальнейшем движении вверх сильно нагретых продуктов восстановления происходит термическое разложение топлива (зона разложения топлива *IV*) и продукты восстановления обогащаются продуктами разложения (газами, смоляными и водяными парами).

В результате разложения топлива образуются вначале полукоксы, а затем и кокс, на поверхности которых при их опускании вниз происходит восстановление продуктов горения (зона *III*). При опускании ещё ниже происходит горение кокса (зона *II*). В верхней части газогенератора происходит сушка топлива теплом поднимающихся газов и паров.

Синтез-газ выходит из газогенераторов при 700–800°C, проходит системы утилизации тепла, очистки от смол, сернистых соединений и CO₂; после этого его направляют потребителю.

Недостатками газификации угля по сравнению с конверсией углеводородов являются большие капиталовложения на стадиях измельчения и транспортирования угля и более сложная система очистки газа. В настоящее время разрабатываются агрегаты большой мощности с комплексной энерготехнологической системой переработки продуктов и утилизации тепла.

Во всех случаях экономически и технологически целесообразно использовать для газификации низкосортное твердое топливо – торф, бурые угли, сланцы, полукокс, отходы лесоразработок и др.

До 50-х гг. прошлого столетия метод газификации каменного угля использовался для получения синтез-газа. Однако позднее данный метод был вытеснен методами, основанными на использовании природного газа и нефти.

Дефицит углей для коксования, потребность в дешевом сырье для получения новых химических продуктов и развитие, в связи с этим, методов комплексного использования сырья, наконец, исключительно крупные масштабы производств по переработке топлива, вызвали острую необходимость в совершенствовании коксохимического и других производств по переработке твердого топлива. Интенсификация и сокращение времени процесса коксования возможны за счет усовершенствования конструкций коксовых камер, повышения теплопроводности материалов печи и автоматизации процесса.

Для утилизации всех компонентов и получения продуктов многоцелевого назначения необходимо повышение комплексности переработки углей и других видов твердого топлива. Так, например, при комплексной безотходной переработки торфа из 1 т сухого сырья можно получить (кг): гуминовых веществ – 450–800, красителей – 350–450, целлюлозы – 150–200, битумов – 50–100, воска – 40–50, «парафина» – 20–30, этилового спирта – до 45, уксусной кислоты – до 15, щавелевой кислоты – до 200, кормовых дрожжей – 200–220, дегтя – 80–100, дубильных веществ – до 50 и ряд др. химических веществ [10].

4. Газообразное сырье

По происхождению все газообразное сырье подразделяется на природное (ископаемое) и синтетическое. К природному газообразному сырью относят:

- собственно природные газы, месторождения которых не связаны с месторождениями нефти;
- попутные газы, которые растворены в нефти или находятся над скоплениями ее в виде «газовой шапки», т. е. газы, месторождения которых генетически связаны с месторождениями нефти;
- газы газоконденсатных месторождений, обогащенные жидкими легкокипящими углеводородами, которые отделяются от газа при снижении давления в виде жидкой фазы – конденсата.

К синтетическому газообразному сырью относятся разнообразные горючие газы, полученные при переработке твердого и жидкого топлива: газы нефтепереработки, генераторные газы, обратный коксовый газ и др.

4.1. Характеристика газообразного сырья

Состав газообразного сырья зависит от его природы, происхождения и способа получения. Природные газы состоят преимущественно из метана с незначительным содержанием других низших алканов, оксидов углерода и азота. В попутных газах содержится значительное количество алканов от этана до пентана и выше, при относительно низком содержании метана. Газы газоконденсатных месторождений по составу занимают промежуточное место. Во всех углеводородных газах природного происхождения содержатся в различных количествах азот, оксид углерода (IV), сероводород, аргон и гелий (табл. 8).

Для транспортировки газообразного природного топлива используются газопроводы диаметром до 1 м, по которым газ под давлением 7 МПа перемещается со скоростью до 8,3 м/с.

Таблица 8

Состав газов природного происхождения (% об.)

Вид газа	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ и выше	CO ₂ , N ₂ , H ₂ , He
Природный	98,9	0,3	0,2	0,1	–	0,5
Попутный	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–
Газоконденсатных месторождений	84,7	4,6	1,6	0,8	1,9	6,4

По сравнению с твердым газообразное сырье имеет ряд преимуществ. К ним относят:

- образование гомогенных систем с воздухом и, как следствие, малый избыток воздуха и минимальные потери теплоты с продуктами горения;
- легкость воспламенения;
- возможность предварительного нагрева и получение высокой температуры пламени;
- отсутствие золы и шлака при горении и простота конструкции топки;
- отсутствие дыма и малое содержание SO_2 в продуктах горения, что улучшает экологическую обстановку в зоне ТЭЦ;
- удобство и дешевизна транспортировки.

4.2. Промысловая подготовка газа

Природный и попутный газ имеют различный углеводородный состав, но могут содержать капельную влагу, сероводород, азот, углекислый газ и другие газы. Влага, образуя с углеводородами газогидраты, снижает пропускную способность трубопроводов, сероводород и диоксид углерода вызывают интенсивную коррозию оборудования, труб и арматуры. Тем самым задачей промышленной подготовки газа является его очистка от механических примесей, тяжелых углеводородов, паров воды, сероводорода и диоксида углерода [16].

Очистка газа от механических примесей осуществляется в масляных или в циклонных пылеуловителях. В масляных пылеуловителях лабиринтом перегородок задается такая траектория движения газа, при которой взвешенные частицы выпадают в масло и обволакиваются им.

В циклонных пылеуловителях, проходя через батарею циклонов, газ очищается от влаги и механических примесей. Под действием центробежной силы твердые и жидкие частицы отбрасываются к периферии, затормаживаются стенкой циклона и выпадают в нижнюю часть аппарата. Очищенный газ, изменяя направление движения, попадает в верхнюю часть аппарата, откуда выводится через патрубок. В товарном газе содержание механических примесей не должно превышать $0,05 \text{ мг/м}^3$.

Осушка газа осуществляется с использованием следующих процессов: охлаждение, абсорбция и адсорбция.

При больших значениях пластового давления газ охлаждают посредством дросселирования. При этом температура газа достигает точки росы, а пары воды конденсируются.

Абсорбционная осушка осуществляется с помощью диэтиленгликоля (ДЭГ). Газ поступает в абсорбер снизу и поднимается вверх, проходя через систему тарелок. Навстречу газу стекает раствор ДЭГ, который поглощает пары воды. В верхней скрубберной секции газ освобождается от захваченных капель раствора и выходит из аппарата.

При адсорбционной осушке (рис. 12) влажный газ поступает в адсорбер 1, где проходит снизу вверх через слой адсорбента, поглощающего пары воды, и выводится из аппарата. Примерно через 15 ч влажный газ направляют в адсорбер 2, а адсорбер 1 ставят на регенерацию. Для этого через регулятор давления 3 из газовой сети отбирается сухой газ и в подогревателе 7 нагревается до 200°С. Далее газ подается в адсорбер 1. Сконденсировавшаяся вода собирается в емкости 5. Процесс регенерации адсорбента продолжается около 7 ч. В качестве адсорбентов используются бокситы, цеолиты, силикагель, хлористый кальций.

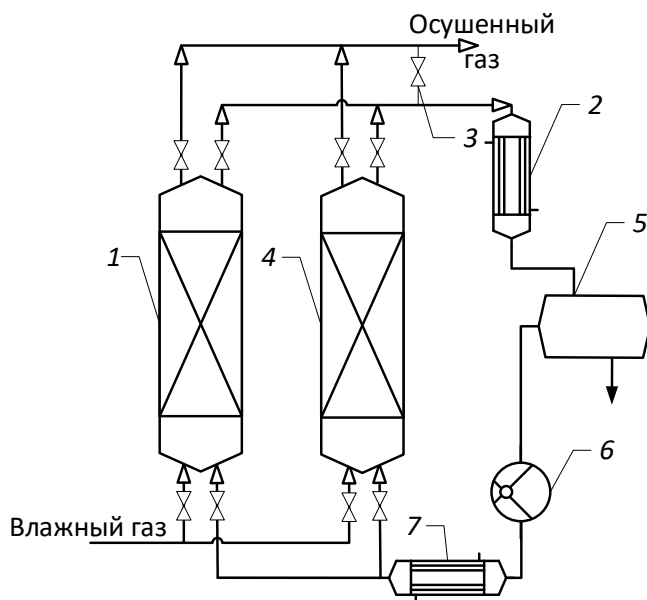


Рисунок 12. Принципиальная схема осушки газа методом адсорбции: 1, 2 – адсорберы; 3 – регулятор давления; 4 – холодильник; 5 – емкость; 6 – газодувка; 7 – подогреватель газа.

Очистка газа от сероводорода осуществляется методами абсорбции и адсорбции. Очистка методом адсорбции аналогична схеме осушки газа. В качестве адсорбента используют гидрат оксида железа и активированный уголь.

Очистка методом абсорбции осуществляется при противотоке очищаемого газа и раствора адсорбента. В качестве жидкого поглотителя сероводорода ис-

пользуются водные растворы этанол аминов. Эти абсорбенты вступают в химическую реакцию с сероводородом. Очищенный газ выводится из абсорбера через скрубберную секцию. Далее абсорбент регенерируется в выпарной колонне и вновь используется. Из полученного сероводорода вырабатывают серу.

Очистка от углекислого газа осуществляется в реакторе, заполненном железными кольцами, орошаемые водой под давлением. Выделяемый из воды углекислый газ используется для производства соды и сухого льда.

4.3. Процессы переработки природного и попутных газов

Природный и попутный газы являются главным источником низших парафинов (C_1 - C_5), из которых в качестве сырья для органического синтеза больше всего используют метан, н- и изобутан. Значительно меньше применяют изопентан, этан и особенно пропан. Для этого газообразное сырье предварительно разделяют на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки фракции. Суть предварительной переработки газа заключается в отделении фракций C_{2+} от метана, кислых (сероводород) и инертных (азот) газов, а также воды и механических примесей. Процессы выделения ценных фракций из попутного газа основаны на двух принципах.

Первый реализуется на установках *низкотемпературной конденсации* (НТК), где газы разделяются по температурам сжижения. Например, метан при атмосферном давлении переходит в жидкое состояние при $-161,6^{\circ}\text{C}$, этан – при $-88,6^{\circ}\text{C}$. Пропан сжижается при -42°C , бутан – при $-0,5^{\circ}\text{C}$. То есть, если газовую смесь охладить, из нее начнет конденсироваться жидкость, содержащая *пропан, бутан* и более тяжелые компоненты, а в газообразном состоянии останутся *метан и этан*. Жидкая продукция установок НТК носит название *широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ)*, так как представляет собой смесь веществ с числом атомов углерода два и больше (фракция C_{2+}), а газообразная часть (метан и часть этана) называется *сухой отбензиненный газ (СОГ)* – он направляется в газотранспортную систему ОАО «Газпром».

Второй принцип реализуется на установках *низкотемпературной абсорбции* (НТА) и заключается в различии растворимости газов в жидкостях. Колонны НТА могут быть наполнены, например, циркулирующим жидким пропаном, а через него пузырьками проходит исходный газ – барботируется или, по-простому, «пробулькивает». При этом целевые компоненты растворяются в жидком пропане, а метан и этан – компоненты сухого газа – проходят без поглощения. Таким

образом, после серии циклов жидкий пропан обогащается «жирными» компонентами, после чего в качестве *ШФЛУ* используется как товарная продукция. В ряде случаев в качестве жидкого абсорбента применяют углеводороды. Тогда для разделяющего оборудования применяется не совсем удачный, но исторически устоявшийся термин *маслоабсорбционная установка (МАУ)*. В них реализуются следующие процессы:

- низкотемпературная конденсация, при которой газ в результате охлаждения превращается в двухфазную систему, механически затем разделяемую на жидкость и газ;
- абсорбция, при которой отдельные компоненты газа извлекаются из него при охлаждении жидкими углеводородами с последующей десорбцией полученных растворов в отпарной колонне – десорбере;
- низкотемпературная ректификация, при которой предварительно охлажденный газ в смеси с образовавшимся при этом конденсатом разделяется под давлением в ректификационной колонне.

Газовые и газоконденсатные месторождения также поставляют в нефтехимию ценное сырье. В природном газе помимо метана, который является основным компонентом (обычно 82–98%), содержится также и некоторое количество других углеводородов. В этом смысле природный газ менее богат *фракциями* C_{2+} , чем попутный газ нефтяных месторождений, но и сами объемы добычи природного газа выше, а это означает его высокую важность для нефтехимии. Например, содержание *этана* в природном газе колеблется от 4% до 8%, *пропана* – до 3%, *бутана* – до 2,5%. Пока единственной причиной, по которой в России фракции C_{2+} выделяют из природного газа, являются технические требования к содержанию этих компонентов для приема на транспортировку по газотранспортной системе ОАО «Газпром». Иными словами, содержание «жирных» компонентов снижают до требований техусловий, после чего газ отправляется на использование. Транспортировать «жирный» газ особого смысла нет, ведь из трубопроводов он все равно попадает на сжигание. Кроме того, из-за давления в газопроводах «жирные» компоненты газа начинают конденсироваться и скапливаться на дне, что влечет за собой дополнительные затраты на эксплуатацию труб и работу нагнетательных агрегатов.

Целенаправленно ценные компоненты газа извлекают в том случае, если газ содержит большое их количество, что экономически оправдывает его качественную переработку. Например, газ Оренбургского газоконденсатного месторождения богат этаном и гелием, поэтому эти компоненты (наряду с не-

которыми другими) целенаправленно выделяются на мощном газоперерабатывающем комплексе «Газпрома» в Оренбургской области, в состав которого также входит Оренбургский гелиевый завод – главный в стране производитель этана для нефтехимии, который поставляется по трубопроводам на нефтехимические комплексы «Казаньоргсинтез» и «Салаватнефтеоргсинтез».

Технологически переработка природного газа с выделением ценных фракций похожа на переработку попутного газа: все основано на разности температур кипения газов. Условно говоря, осушенный и обессеренный газ ступенчато охлаждают и постепенно выделяют его компоненты. Немного особняком стоит переработка сырья так называемых газоконденсатных месторождений. *Газовый конденсат* – это, по сути, бензин-керосиновые жидкие углеводороды с растворенными в них легкими газами: метаном, этаном, пропаном и бутанами. Газоконденсатные месторождения выделяют в особый вид, поскольку газовый конденсат в пластовых условиях, то есть под высоким давлением и температурой, находится в газообразном состоянии и перемешан с природным газом. Но выходя на поверхность, газовый конденсат начинает конденсироваться в жидкость (отсюда и название). Обычно конденсат (называемый «нестабильным») отделяют от собственно природного газа и этана прямо на промыслах и отправляют на переработку. Например, в Западной Сибири крупнейшими заводами по переработке конденсата являются Сургутский завод стабилизации конденсата ОАО «Газпром» в ХМАО и Пуровский завод по переработке конденсата ОАО «НОВАТЭК» в ЯНАО. Собственно, переработка или «стабилизация» *конденсата* заключается в выделении растворенных в нем газов. Таким образом, заводы по переработке конденсата дают сразу два вида сырья для нефтехимии: *широкую фракцию легких углеводородов* и стабильный конденсат, т. е., по сути, *прямогонный бензин* хорошего качества.

4.4. Газофракционирование

Одним из важнейших этапов на пути превращения углеводородного сырья в продукты нефтехимии является *газофракционирование* – разделение *широкой фракции легких углеводородов* или аналогичных смесей на составляющие компоненты – индивидуальные углеводороды.

Зачем это нужно делать? Во-первых, индивидуальные газы, такие как пропан, бутан или изобутан, а также их смеси разного состава сами по себе являются

важным и законченным товарным продуктом нефтехимической промышленности. Эти газы или их смеси носят общее название *сжиженные углеводородные газы (СУГ)*.

СУГ находят широкое применение в качестве топлива для промышленности и бытовых хозяйств в тех регионах России, куда пока не дошла газификация – централизованное снабжение природным газом по сетевым трубопроводам. Стоит отметить, что газификация пока не охватывает большую часть территории нашей страны, главным образом регионы Восточной Сибири и Дальнего Востока. Стоящие во дворах домов большие емкости с надписью «пропан-бутан» – бытовые газгольдеры – хранилища тех самых СУГ, которые производит нефтехимия. И уж точно каждый хоть раз в жизни сталкивался с красными баллонами, используемыми для питания бытовых плит и отопления в загородных домах. Это тоже смесь пропана и бутана, а красная маркировка баллонов свидетельствует о том, что внутри горючие сжиженные углеводородные газы.

Вторым важным, но пока не нашедшим в России достойного распространения направлением использования СУГ является их применение в качестве топлива для автомобильного транспорта. Это всем известный «автогаз», используют который в основном коммерческий транспорт и автобусы.

Во-вторых, сжиженные газы являются более эффективным сырьем для нефтехимии, чем *нефтя*, *ШФЛУ* или *БГС*. Почему это так, мы поймем позднее.

Разделение газов на *газофракционирующих установках (ГФУ)* основывается на тех же принципах различия их температур кипения. Однако, если на газоперерабатывающих заводах основная задача – отделить «жирные» фракции от метана и этана, то на *ГФУ* разделение должно быть более тщательным и более дробным – с выделением индивидуальных фракций углеводородов. Поэтому *ГФУ* представляют собой каскады внушительных колонн, на которых последовательно выделяются сжиженные газы или смеси. Наиболее крупнотоннажной в России является смесь технических пропана-бутана – этот продукт применяется для топливных нужд и поставляется населению и промышленным предприятиям, а также на экспорт. Далее по важности идут индивидуальные высококонцентрированные фракции пропана и бутана, технический бутан (менее чистый) и фракция изобутана.

Однако кроме пропана, бутана и смесей на их основе газифракционирование позволяет выделять из углеводородного сырья множество других важных компонентов. Это, например, *изобутан-изобутиленовая фракция* – важное сы-

рье для производства синтетических каучуков и топливных присадок, нормальный пентан и изопентан – сырье для синтеза изопрена, из которого потом производят определенные виды каучуков (так называемые изопреновые).

В целом первичная подготовка и переработка газообразного сырья представлена на рис. 13.

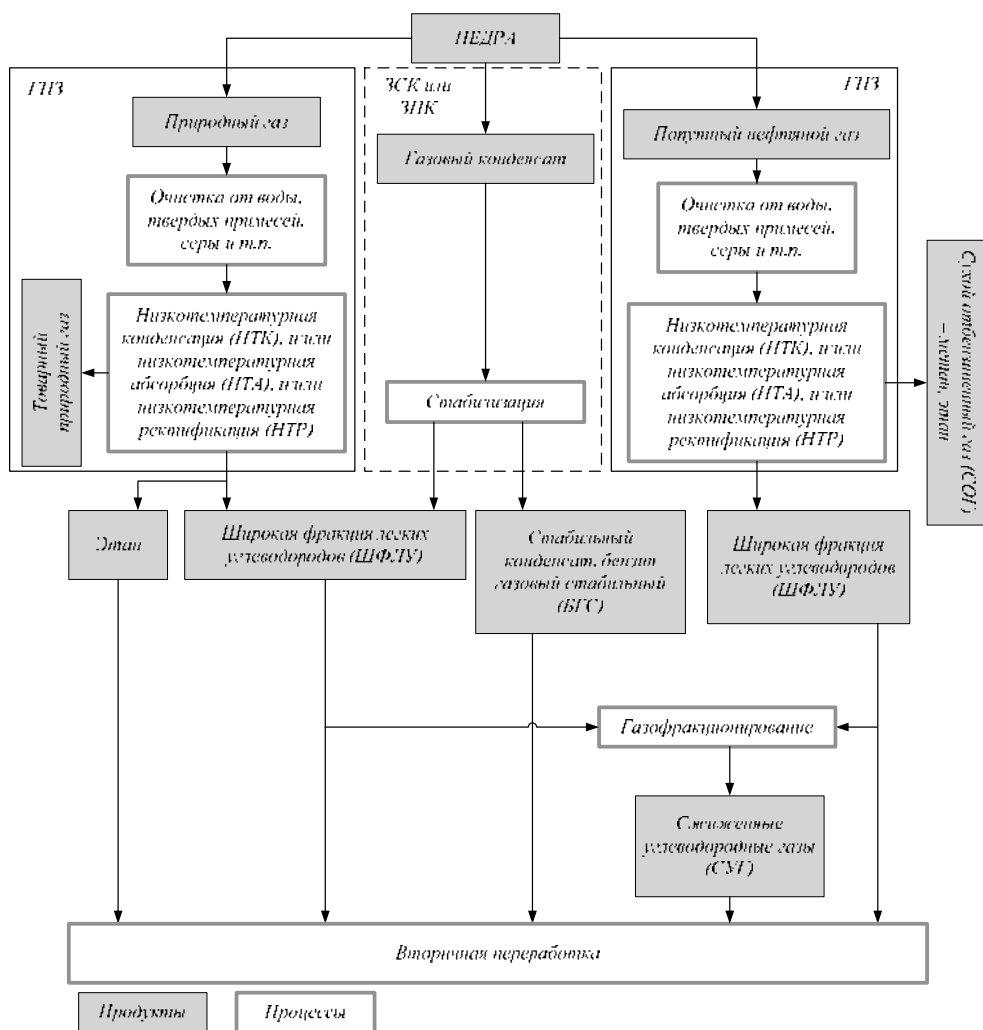


Рисунок 13. Первичная подготовка и переработка газообразного сырья

Для химической переработки выделенных из газа углеводородов используются, практически, все основные реакции органического и нефтехимического синтеза: пиролиз, конверсия, окисление, гидрирование и дегидрирование, гидратация, алкилирование, реакции введения функциональных групп – сульфирование, нитрование, хлорирование, карбонилирование и др.

При этом получают следующие основные продукты:

- водород, угарный газ (CO), смесь этих соединений (синтез-газ), синильная кислота, ацетилен и сажу; метод – электрокрекинг, 1600°C.
- олефины и диолефины (этилен, пропилен, бутадиен, изопрен и т. д.); метод – нагреванием до 600°C с или без катализаторов.
- кислородсодержащие соединения (формальдегид, метанол, ацетальдегид, ацетон и т. д.); метод – прямое окисление.
- хлор и нитросоединения (нитрометан, хлористый метил, CCl₄); метод – хлорирование, нитрование.

В свою очередь эти полупродукты являются сырьем в производстве многочисленных целевых продуктов для различных отраслей народного хозяйства: высококачественного топлива, пластических масс, эластомеров, химических волокон, растворителей, фармацевтических препаратов, стройматериалов и др.

5. Нефть и нефтепродукты

Нефть – горючая маслянистая жидкость, являющаяся смесью углеводородов, красно-коричневого, иногда почти черного цвета, хотя встречается и слабо окрашенная в желто-зеленый цвет и даже бесцветная. Нефть имеет специфический запах.

Нефть относится к группе горных осадочных пород вместе с песками, глинами, известняками, каменной солью и др. Она обладает одним важным свойством – способностью гореть и выделять тепловую энергию.

Основными нефтедобывающими странами являются 15 стран, входящих в так называемый «Клуб миллионеров», суточная добыча нефти которых превышает 1 млн барр. В табл. 9 приведены данные о добыче нефти на 2011 г. [20].

Таблица 9

Основные нефтедобывающие страны

Страна	Добыча	
	Баррель в год	Тонн в год
Саудовская Аравия	4 069 750 000	555 113 900
Россия	3 726 650 000	508 315 060
США	3 293 395 000	449 219 078
Иран	1 544 315 000	210 644 566
КНР	1 486 645 000	202 778 378
Канада	1 311 080 000	178 831 312
ОАЭ	1 126 755 000	153 689 382
Мексика	1 070 910 000	146 072 124
Кувейт	978 930 000	133 526 052
Ирак	962 870 000	131 335 468
Бразилия	961 045 000	131 086 538
Нигерия	921 625 000	125 709 650
Венесуэла	895 345 000	122 125 058
Европейский союз	830 740 000	113 312 936

Организация стран – экспортеров нефти (*англ.* The Organization of the Petroleum Exporting Countries; сокращённо ОПЕК, *англ.* OPEC) – международная межправительственная организация (также называемая *картелем*), созданная нефтедобывающими странами в целях стабилизации цен на нефть в сентябре 1960 г. В состав ОПЕК входят 12 стран: Иран, Ирак, Кувейт, Саудовская Аравия, Венесуэла, Катар, Ливия, Объединённые Арабские Эмираты, Алжир, Нигерия, Эквадор и Ангола. Целью ОПЕК является координация деятельности и выработка общей политики в отношении добычи нефти среди стран-участниц организации, поддержания стабильных *цен на нефть*, обеспечения стабильных поставок нефти потребителям, получения отдачи от инвестиций в нефтяную отрасль.

С 1998 года Россия является наблюдателем в ОПЕК. Начиная с этого периода, Россия участвует в сессиях Конференции ОПЕК, а также в совещаниях экспертов и других мероприятиях организации с представителями стран, не входящих в нее. Чтобы упростить экспорт, были придуманы некие стандартные сорта нефти, связанные либо с основным месторождением, либо с группой месторождений. Для России это тяжёлая Urals и легкая нефть Siberian Light, в Великобритании – Brent, в США – Light Sweet и WTI.

Известно, что в мировой практике устанавливается квота на добычу нефти для поддержания цен на нефть на определенном уровне в соответствии с мировым спросом. Конъюнктура мирового нефтяного рынка зависит от многих факторов экономического и политического характера.

Большое значение для стабильного нефтяного рынка имеет сбалансированность спроса и предложений. Однако ряд причин (усиление конкуренции, изменение затрат на транспортировку, локальные конфликты в нефтеперерабатывающих регионах, появление альтернативных источников энергии) может вызвать существенные колебания цен на нефть.

5.1. Классификация нефти

Нефть и нефтепродукты представляют собой достаточно сложные смеси углеводородов и гетеропроизводных и в зависимости от месторождения нефть имеет различный качественный и количественный состав. Элементный состав нефтей колеблется в очень незначительных пределах: углерод 84–87%, водород 12–14%, сера 0,1–5%, кислород и азот (в сумме) до 1,0%.

В зависимости от того, *углеводороды* какого класса преобладают в составе нефти, они подразделяются на парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтенно-ароматические, нафтенно-ароматические, ароматические. Наиболее распространены нефти так называемого смешанного основания, в которых нельзя выделить определенный класс углеводородов.

В *неуглеводородную часть* нефти входят различные кислородные (фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы), азотистые (производные пиридина и хинолина, амины) и сернистые (тиофен, тиоспирты и тиозефир) соединения.

Минеральные примеси в нефти составляют различные соли, перешедшие в нее из пластовых вод, механические примеси песка и глины и эмульгированная вода. В нефтях в весьма малых количествах содержатся такие элементы как ванадий, никель, железо, титан, германий и др.

В соответствии с *технологической классификацией* [18] нефть подразделяют на:

- классы – по содержанию серы:
 - малосернистые (с содержанием до 0,5% S);
 - сернистые (с содержанием от 0,5% до 2,0% S);
 - высокосернистые (с содержанием выше 2,0% S).
- типы – по выходу фракций, выкипающих до 350°C:
 - Т1 – тип нефти, в которой указанных фракций не меньше 45%;
 - Т2 – выход фракции от 30 до 44,9%;
 - Т3 – меньше 30%.
- группы – по потенциальному содержанию масел:
 - М1 – не меньше 25%;
 - М2 – меньше 25%.
- виды – по содержанию парафина:
 - если в нефти содержится не более 1,5% парафина и из этой нефти можно без депарафинизации получить реактивное топливо, зимнее дизельное топливо с пределами перегонки 240–350°C и температурой застывания не выше –45°C, а также промышленные базовые масла, то такую нефть относят к малопарафинистым;
 - если в нефти содержится 1,5–6,0% парафинов и из нее можно без депарафинизации получить реактивное топливо и летнее дизельное топливо с пределами кипения 240–350°C и температурой застывания не выше –10°C, то нефть относят к парафинистым. Для получения дизельного зимнего топлива и базовых дистиллятных масел из этих нефтей требуется депарафинизация;
 - нефти, в которых содержится более 6,0% парафина, называют высокопарафинистыми. Из них и реактивное, и летнее дизельное топливо получают только после депарафинизации.

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

Следует подчеркнуть, что нефть – уникальное невозполнимое природное богатство. Рациональное использование «черного золота» является важнейшей государственной задачей. Таким образом, необходимо повысить глубину переработки за счет более полного извлечения топливных фракций из нефти при ее первичной перегонке, подбора наиболее благоприятного состава топливных продуктов (бензин, реактивное топливо, дизельное топливо), а самое главное,

за счет развития деструктивных процессов переработки нефтяных остатков с получением ценных топливных и нефтехимических продуктов.

Однако при современном уровне техники и технологии добычи из нефтяных пластов извлекается лишь около 50%, содержащейся в них нефти.

В наступившем XXI в. актуальнейшей проблемой мировой экономики будет исчерпание запасов нефти. Извлекаемых ее запасов в мире (≈ 140 млрд т) при сохранении нынешнего уровня добычи ($\approx 3,2$ млрд т) хватит примерно на 40 лет. А запасов нефти в России (< 7 млрд т) при нынешнем уровне добычи ≈ 500 млн т/год) хватит лишь на 14–15 лет [16]. Запасы ее в последнее десятилетие практически не восполнялись новыми геологическими открытиями месторождений типа Самотлора, и к тому же они истощались в результате неэффективной разработки и неглубокой переработки. Так, за период с 1991 по 1999 гг. темпы прироста извлекаемых запасов нефти по отношению к объему ее добычи уменьшились с 1,81 до 0,42. К тому же в ближайшие два-три десятилетия мы обречены работать с трудноизвлекаемыми низкорентабельными запасами, малодебитными месторождениями с высокой степенью выработанности начальных запасов нефти. Так, степень выработанности начальных запасов нефти по разрабатываемым месторождениям Западной Сибири составляет ныне 38,7%, по Волго-Уральскому региону – 68,8, Северному Кавказу – 82. Выработанность наиболее крупных месторождений составляет: Самотлорского – 68, Федоровского – 63, Мамонтовского – 74, Ромашкинского – 86 и Арланского – 84%. С ростом выработанности естественно растет обводненность добываемой нефти; снижаются дебиты скважин и темпы отбора запасов. Обводненность извлекаемой нефти в среднем по России в настоящее время 82%. Дебиты добывающих нефтяных скважин снизились за последние 20 лет более чем в 5 раз, при этом в некоторых регионах (Татнефть, Башнефть, Пермьнефть) их уровень составляет около 5 т/сут.

Таким образом, проблема дефицита дешевой нефти для России становится исключительно актуальной. Но, тем не менее, Россия, как и в годы «нефтяного бума», продолжает экспортировать нефть в больших объемах (более половины добычи). Не исключено, что если своевременно не покончить с ошибочными представлениями о «неиссякаемости, неисчерпаемости и дешевизне нашей нефти», то через несколько десятилетий придется внести ее в «Красную книгу» природных ресурсов и последующее поколение россиян будет вынуждено синтезировать ее из твердых горючих ископаемых [19].

Из сравнения эффективности переработки добываемой нефти в России, США и Западной Европе в 2005 г. (табл. 10) следует, что нефтепереработка России существенно отстает как по объему и глубине переработки нефти, так и по превращению ее в моторные виды топлива.

Таблица 10

Показатели нефтеперерабатывающего комплекса мира, США, Западной Европы и России (за 2005 г.)

Показатель	США	Западная Европа	Россия	Мир
Добыто нефти, млн т	389	351	478	4104
Переработка, млн т	1020	734	207	4104
Глубина переработки нефти, % масс.	95,0	87	71	82
Произведено моторных топлив, млн твг (%), в т. ч.:	636,8 (72,3)*	294,5 (42,9)*	100,2 (48,4)	—
бензинов	380,5 (43,2)*	130 (19)*	32 (15,5)	—
дизельных топлив	181,0 (20,6)*	132 (19,2)*	60,1 (29)	—
реактивных топлив	75,3 (8,5)*	32,5 (4,7)*	8,1 (4,0)	—

* Данные за 1999 г.

В условиях реально наступающего дефицита нефти и возрастающих сложностей по ее извлечению из недр земли, а также при наличии в достаточных количествах газового и угольного топлива для сжигания в топках котлов существующая практика нерационального расходования нефтяных ресурсов не может быть оправдана.

5.2. Промысловая подготовка нефти

Извлеченная из скважин сырая нефть содержит попутные газы (50–100 м³/т), пластовую воду (200–300 кг/т) и растворенные в воде минеральные соли (10–15 кг/т), которые отрицательно сказываются на транспортировке, хранении и последующей ее переработке. Поэтому подготовка нефти к переработке обязательно включает дегазацию, обезвоживание, обессоливание и стабилизацию.

Дегазация нефти осуществляется в аппарате, который называется сепаратором, а процесс – *сепарацией*. Процесс сепарации осуществляется в несколько этапов (ступеней). Чем больше ступеней сепарации, тем меньше газа содержится в нефти. Различают сепараторы вертикальные, горизонтальные и гидроциклонные.

Достоинствами вертикальных сепараторов являются относительная простота регулирования уровня жидкости, а также простота в обслуживании при удалении отложений парафина и механических примесей. Эти сепараторы занимают небольшую площадь, что особенно важно в условиях морского промысла.

В горизонтальных сепараторах используется тот же технологический прием, как и в вертикальных сепараторах. Иногда для повышения эффективности процесса сепарации в горизонтальных сепараторах устанавливают гидроциклоны. В гидроциклоне нефть образует нисходящий вихрь и под действием центробежной силы прижимается к стенкам, а очищенный от капель жидкости газ движется в центре. Горизонтальные сепараторы имеют большую производительность и эффективность по сравнению с вертикальными сепараторами.

Обезвоживание – одна из основных операций промышленной подготовки нефти. Процесс обезвоживания нефти связан с необходимостью разрушения эмульсий, которые образует с нефтью вода. По характеру дисперсионной среды и дисперсной фазы различают два типа эмульсий: «нефть в воде» и «вода в нефти». Их формированию и стабилизации способствуют присутствующие в нефти природные эмульгаторы (асфальтены, нафтены, смолы) и диспергированные механические примеси (частицы глины, песка, известняка, металлов). Пластовая вода, как правило, в значительной степени минерализована хлоридами Na, Mg, Ca (до 2500 мг/л солей даже при наличии в нефти всего 1% воды), а также сульфатами и гидрокарбонатами и содержит механические примеси.

Обессоливание нефти осуществляется смешением нефти с пресной водой, после чего искусственную эмульсию вновь обезвоживают. При этой операции содержание солей в нефти доводится до величины менее 0,1%.

Для разрушения нефтяных эмульсий используются механические (отстаивание), термические (нагревание), химические и электрические методы.

Наиболее эффективное удаление солей и вод достигается при электрохимическом методе обессоливания, в котором сочетаются термохимическое отстаивание и разрушение эмульсии в электрическом поле, который проводят в присутствии деэмульгатора при 50–80°C и атмосферном давлении или при 120–160°C и давлении до 1,5 МПа.

После обработки содержание воды и хлоридов металлов в нефти снижается на первой стадии до 0,5–1,0% и 100–1800 мг/л соответственно, и на второй стадии до 0,005–0,1% и 3–5 мг/л.

Обессоливание и обезвоживание нефти увеличивает сроки межремонтной работы установок гонки нефти и снижает расход тепла, а также уменьшает расход реагентов и катализаторов в процессах вторичной переработки нефтепродуктов.

Стабилизация нефти – это отделение от нее легких фракций (пропан-бутановых и бензиновых) с целью уменьшения потерь нефти при ее транспортировке

за счет испарения. Стабилизация осуществляется методом горячей сепарации или методом ректификации.

При горячей сепарации нефть подогревается до 40–80°C, а затем подается в сепаратор. Выделяющиеся легкие углеводороды направляются в холодильную установку, где более тяжелые конденсируются, а более легкие собираются и закачиваются в газопровод. К степени стабилизации товарной нефти предъявляются жесткие требования: давление упругости паров при 38°C не должно превышать 0,066 Мпа (500 мм рт. ст.).

Процессы обезвоживания, обессоливания и стабилизации нефти осуществляются на *установках комплексной подготовки нефти (УКПН)*. В зависимости от условий стабилизацию нефти осуществляют методом сепарации непосредственно в районе ее добычи или на газоперерабатывающих заводах [20]. Принципиальная схема УКПН с ректификацией приведена на рис. 14.

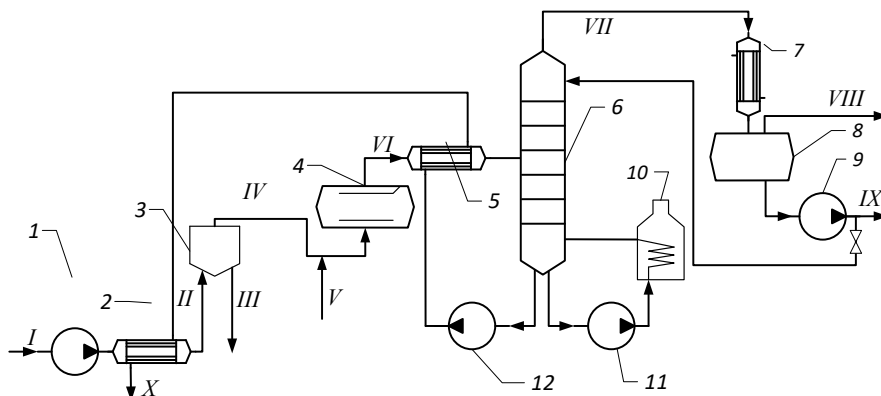


Рисунок 14. Принципиальная схема комплексной подготовки нефти: 1, 9, 11, 12 – насосы; 2, 5 – теплообменники; 3 – отстойник; 4 – электродегидратор; 6 – стабилизационная колонна; 7 – конденсатор-холодильник; 8 – емкость орошения; 10 – печь; I – сырая нефть; II – подогретая нефть; III – дренажная вода; IV – частично обезвоженная нефть; V – пресная вода; VI – обезвоженная и обессоленная нефть; VII – пары легких углеводородов; VIII – несконденсировавшиеся пары; IX – ШФЛУ; X – стабильная нефть.

Холодная сырая нефть из резервуаров центрального сборного пункта насосом 1 через теплообменник 2 подается в отстойник 3 непрерывного действия. Здесь большая часть минерализованной воды оседает на дно и отводится для подготовки к закачке в пласт. Далее в поток вводится пресная вода для уменьшения концентрации солей. В электродегидраторе 4 производится окончательное отделение воды от нефти, после чего нефть через теплообменник 5 посту-

пает в стабилизационную колонну 6. За счет прокачки нефти через печь 10 насосом 11 ее температура доводится до 240°C. Легкие фракции нефти поднимаются в верхнюю часть колонны и поступают в конденсатор-холодильник 7. Здесь пропан-бутановая и пентановая фракции конденсируются, образуя так называемую широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ). Стабильная нефть из низа колонны насосом 12 откачивается в товарные резервуары. На этом пути горячая стабильная нефть отдает часть своего тепла сырой нефти в теплообменниках 2 и 5. Таким образом, в УКПН используются одновременно подогрев, отстаивания и электрическое воздействие, т. е. сочетание сразу нескольких факторов.

В качестве отстойника-сепаратора 3 чаще всего используют аппараты обезвоживания нефти БУОН® (ТУ 3615-001-79172827-2013). Устройство такого аппарата показано на рис. 15.

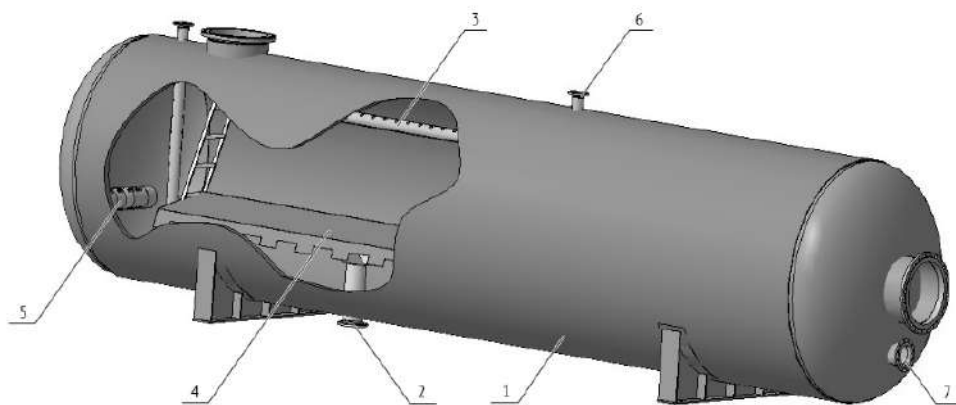


Рисунок 15. Аппарат обезвоживания нефти БУОН®: 1 – корпус; 2 – ввод нефтяной эмульсии; 3 – устройство сбора нефти и отделившегося газа; 4 – система гидростатического распределения и коалесценции; 5 – устройство сбора воды; 6 – вывод нефти и отделившегося газа; 7 – вывод воды.

Обессоливание нефти на НПЗ осуществляется на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ). Сущность процесса электрообессоливания нефти заключается в ее смешении с промывной водой и деэмульгатором с последующим отделением соленой воды в электродегидраторах, где под действием переменного

электрического поля высокой напряженности в сочетании с повышенной температурой водонефтяная эмульсия разрушается.

Современные блоки ЭЛОУ комплектуются высокоэффективными горизонтальными электродегидраторами, рассчитанными на давление 1,8 МПа, что позволяет комбинировать их с установками АТ или АВТ. Электрическое поле в них создается между горизонтальными электродами, подведенными на изоляторах на середине высоты электродегидратора. В зависимости от величины подаваемого на электроды напряжения (22, 33 или 44 кВ) и расстояния между электродами (120-400 мм) напряженность электрического поля меняется в пределах 100-300 кВ/м. Водно-нефтяную эмульсию вводят в межэлектродную или подэлектродную зоны, либо одновременно – в обе зоны. На рис. 16 приведен поперечный разрез типового электродегидратора типа ЭГ.

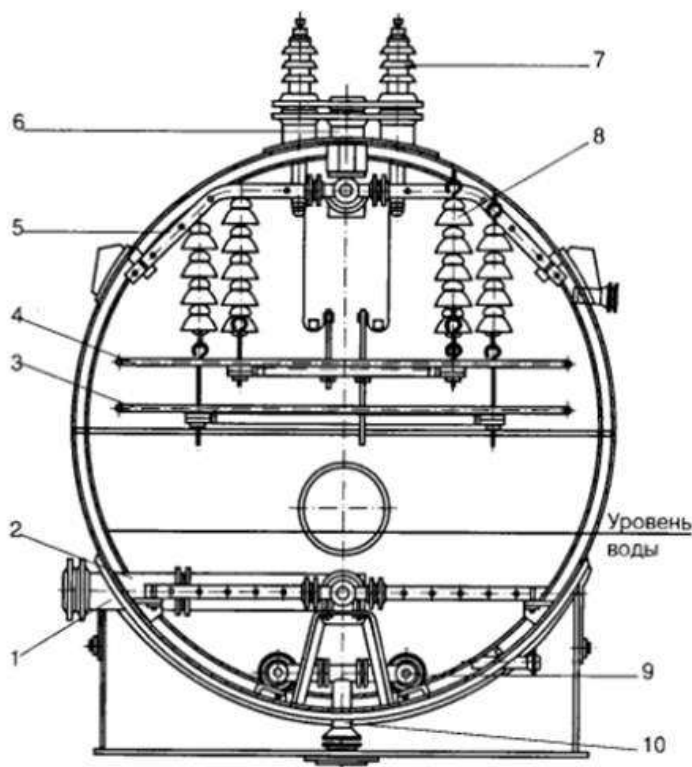


Рисунок 16. Поперечный разрез горизонтального электродегидратора типа ЭГ: 1 – штуцер ввода сырья; 2 – нижний распределитель сырья; 3 – нижний электрод; 4 – верхний электрод; 5 – верхний сборник обессоленной нефти; 6 – штуцер вывода обессоленной нефти; 7 – штуцер проходного изолятора; 8 – подвесной изолятор; 9 – дренажный коллектор; 10 – штуцер вывода соленой воды.

В качестве деэмульгаторов применяются нефтерастворимые деэмульгаторы «Сепарол 5271», «Кемеликс 3398», «Виско-412». Расход деэмульгатора составляет 4–5 г/т. Эти деэмульгаторы не требуют разведения и подаются насосом в чистом виде.

В верхней части электродегидрататора имеется блокировка по уровню, отключающая напряжение на электроды в случае образования «газовой пробки» вверх или падения уровня. Для дополнительной очистки дренажных стоков ЭЛОУ от нефтепродуктов на установке предусмотрена емкость, откуда отстоявшийся нефтепродукт может быть возвращен на переработку. Стоки ЭЛОУ после этой емкости, имеющие температуру около 100°C и выше, направляются на блоках захлаживания в аппараты воздушного охлаждения и затем на очистные сооружения.

Далее по нефтепроводу нефть поступает на нефтеперерабатывающие заводы.

Парафины в основном перерабатывают на нефтеперерабатывающих заводах (разделяют, подвергают изомеризации и т. д.), а олефины перерабатывают на нефтехимических комбинатах, вводя в реакции с другими атомами, соединениями (такими, как кислород, хлор, вода, аммиак) или даже друг с другом.

5.3. Анализ промышленных способов перегонки нефти

Процессы разделения смесей и получение индивидуальных веществ различной чистоты играют ключевую роль в современной промышленности. При этом наблюдается ярко выраженная тенденция получения все более чистых веществ. Среди процессов разделения доминирующую роль играет ректификация, и ее количественная доля составляет около 90%.

Объясняется это достаточной универсальностью процессов ректификации или дистилляции и способностью перерабатывать огромные массовые потоки веществ.

Однако современные дистилляционные процессы отличаются огромным потреблением энергии, затрачиваемой на испарение и охлаждение смеси веществ и разделяемых продуктов. Очень часто расходы энергии на дистилляцию составляют более 50% потребления энергии от всего производства. Кроме того, современные дистилляционные колонны отличаются огромными размерами. Часто высота ректификационных колонн достигает 30–50 и более метров и по сути они определяют внешний вид многих современных химических и нефтехимических предприятий.

Современная промышленная ректификация сложилась около 40–50 лет назад и за последнее время не претерпела принципиальных изменений. Усилия тысяч инженеров и ученых были направлены на достаточно мелкие улучшения промышленных процессов дистилляции, но сами основы существующего дистилляционного процесса до сих пор остались без изменений [18–22].

В основе технологии первичной перегонки нефти лежит перегонка – процесс физического разделения нефти на составные части, именуемые фракциями. Перегонка осуществляется различными способами частичного выкипания нефти, отбора и конденсации образовавшихся паров, обогащенных легколетучими компонентами, в качестве дистиллятных фракций. По способу проведения процесса перегонка делится на простую и сложную.

5.4. Простая перегонка

Простая перегонка осуществляется путем постепенного, однократного и многократного испарения жидких смесей.

Перегонка с постепенным испарением (рис. 17, а) состоит в постепенном непрерывном нагревании жидкой смеси в кубе 1 от начальной до конечной температуры при непрерывном отводе образующихся паров, конденсации их в аппарате 3 и сборе в приемнике 4 целиком или выводе из него периодически отдельными фракциями.

Этот способ перегонки нефти и нефтепродуктов преимущественно применяют в лабораторной практике при определении фракционного состава по ГОСТ 2177–82 на стандартном аппарате периодического действия; анализ дает возможность судить о технической ценности нефти эксплуатационных свойствах нефтепродукта.

Перегонка однократным (равновесным) испарением (рис. 17, б). Исходную жидкую смесь непрерывно подают в кипятыльник 2, где она нагревается до определенной конечной температуры при фиксированном давлении; образовавшиеся и достигшие состояния равновесия паровая и жидкая фазы однократно разделяются в адиабатическом сепараторе 5. Паровая фаза, пройдя конденсатор 3, поступает в приемник 4, откуда непрерывно отводится в качестве дистиллята (отгона). С низа сепаратора 5 непрерывно отводится жидкая фаза – остаток.

Отношение количества образовавшихся паров при однократном испарении к количеству исходной смеси называют долей отгона.

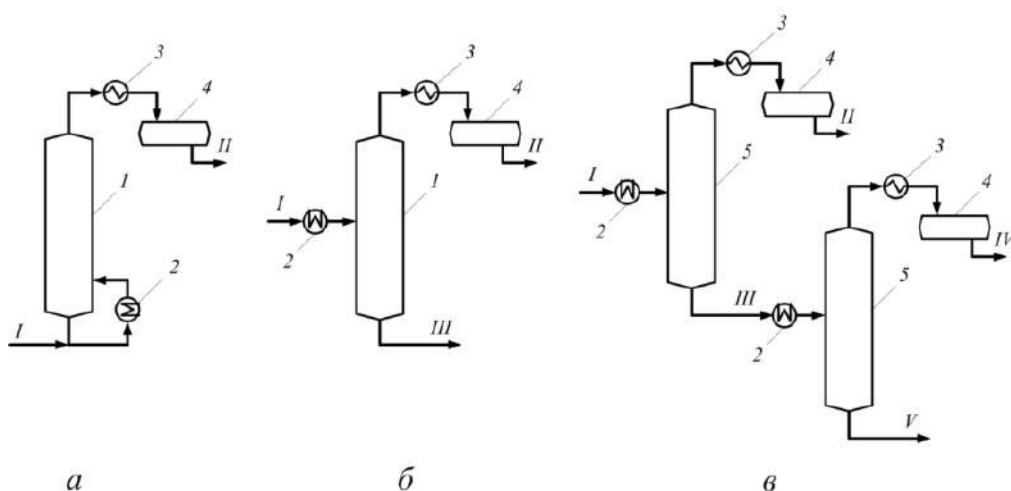


Рисунок 17. Схемы простой перегонки: *а* – постепенная; *б* – однократная; *в* – двукратная; 1 – куб; 2 – кипятильник; 3 – конденсатор; 4 – приемник; 5 – сепаратор; *И* – сырье; *II* – отгон; *III* – остаток; *IV* – отгон второй ступени; *V* – остаток второй ступени.

Перегонка с однократным испарением обеспечивает большую долю отгона, чем с постепенным при одинаковых температуре и давлении. Это важное преимущество используют в практике перегонки нефти для достижения максимального испарения при ограниченной температуре нагрева вследствие разложения (крекинга) отдельных компонентов нефти.

Многократное испарение заключается в последовательном повторении процесса однократного испарения при более высоких температурах (или низких давлениях) по отношению к остатку, полученному от предыдущего однократного испарения жидкой смеси. На рис. 17, *в* показана схема двукратной перегонки. Остаток однократного испарения первой ступени после нагрева до более высокой температуры поступает в сепаратор второй ступени, с верхней части которого отбирают отгон второй ступени, а с нижней – остаток второй ступени.

Способы перегонки с однократным и многократным испарением имеют наибольшее значение в осуществлении промышленной переработки нефти на установках непрерывного действия. Так, примером процесса однократного испарения является изменение фазового состояния (доли отгона) нефти при нагреве в регенеративных теплообменниках и в змеевике трубчатой печи с последующим отделением паровой от жидкой фазы в секции питания ректификационной колонны.

Простая перегонка, особенно вариант с однократным испарением, не дает четкого разделения смеси на составляющие компоненты. Для повышения четкости разделения перегонку ведут с дефлегмацией или с ректификацией.

5.5. Сложная перегонка

Перегонка с дефлегмацией основана на частичной конденсации образующихся при перегонке паров и возврате конденсата (флегмы) навстречу потоку пара. Благодаря этому однократному и одностороннему массообмену между встречными потоками пара и жидкости уходящие из системы пары дополнительно обогащаются низкокипящими компонентами, так как при частичной конденсации из них преимущественно выделяются высококипящие составные части.

Дефлегмацию осуществляют в специальных по конструкции поверхностных конденсаторах воздушного или водяного охлаждения, размещаемых над перегонным кубом.

Перегонка с ректификацией дает более высокую четкость разделения смесей по сравнению с перегонкой с дефлегмацией. Основой процесса ректификации является многократный двусторонний массообмен между движущимися противотоком парами и жидкостью перегоняемой смеси. Этот процесс осуществляют в ректификационных колоннах. Для обеспечения более тесного соприкосновения между встречными потоками пара и жидкости ректификационные колонны оборудованы контактными устройствами – тарелками или насадкой. От числа таких контактов и от количества флегмы (орошения), стекающей навстречу парам, в основном зависит четкость разделения компонентов смеси.

Современная промышленная технология первичной перегонки нефти основана на процессах одно- и многократной перегонки с последующей ректификацией образовавшихся паровой и жидкой фаз. Перегонку с дефлегмацией и периодическую ректификацию, так же как перегонку с постепенным испарением, применяют в лабораторной практике.

5.6. Перегонка с водяным паром и в вакууме

Нефтяные смеси термически нестойкие. Среди входящих в их состав компонентов менее стойки к нагреву сернистые и асфальтосмолистые соединения. Парафиновые углеводороды термически менее стойки, чем нафеновые. Последние при нагреве легче разлагаются, чем ароматические. Термическая стабильность

нефтяных смесей зависит в основном от температуры нагрева и времени ее воздействия. Порог термической стабильности для непрерывной перегонки выше, чем для периодической.

Разложение при перегонке ухудшает эксплуатационные свойства нефтепродуктов: понижает их вязкость, температуру вспышки, стабильность к окислению. В целях уменьшения разложения ограничивают время пребывания нефтяных остатков при высоких температурах. Рекомендуемое время пребывания мазута в нижней части атмосферной колонны не более 5 мин, гудрона внизу вакуумной колонны – 2–5 мин.

Когда температура кипения нефтяной смеси при атмосферном давлении превышает температуру ее термического разложения, при перегонке применяют вакуум и водяной пар. Вакуум понижает температуру кипения. Действие водяного пара аналогично действию вакуума: понижая парциальное давление компонентов смеси, он вызывает кипение ее при меньшей температуре. Водяной пар используют как при атмосферной, так и при вакуумной перегонке. При ректификации его применяют для отпаривания низкокипящих фракций от мазута и гудрона, из топливных и масляных фракций. Сочетание вакуума с водяным паром при перегонке нефтяных остатков обеспечивает глубокий отбор масляных фракций (до 530–580°C).

Однако действие водяного пара как отпаривающего агента ограничено. Поскольку теплота на испарение отнимается от перегоняемой жидкости, то по мере увеличения расхода водяного пара температура ее и, следовательно, давление насыщенных паров понижаются. Отпарка постепенно снижается, так как давление насыщенных паров жидкости сравнивается с парциальным давлением нефтяных паров. Наиболее эффективным является расход водяного пара в пределах 2–3% на сырье отгонной колонны при числе теоретических ступеней контакта 3–4. В этих условиях количество отпариваемых из мазута низкокипящих компонентов достигает 14–23%. При перегонке с водяным паром количество отпариваемых фракций можно рассчитать по уравнению:

$$G_{\text{H}} = \frac{M_{\text{H}}}{18} \cdot \frac{P_{\text{H}}}{\Pi - P_{\text{H}}} \cdot Z,$$

где G_{H} и Z – количество нефтяных паров и водяного пара; 18 и M_{H} – молекулярная масса водяных и нефтяных паров; Π – общее давление в системе; P_{H} – давление насыщенных паров нефтепродукта при температуре перегонки.

Температура водяного пара должна быть не ниже температуры перегоняемого нефтепродукта, чтобы избежать его обводнения. Обычно применяют пар с температурой 380–420°C, давлением 0,2–0,3 МПа.

Технология перегонки с водяным паром имеет свои преимущества. Наряду с понижением парциального давления нефтяных паров, водяной пар интенсивно перемешивает кипящую жидкость, предотвращая возможные местные перегревы ее, увеличивает поверхность испарения за счет образования пузырей и струй.

Водяной пар применяют также для интенсификации нагрева нефтяных остатков в трубчатых печах при вакуумной перегонке. При этом добиваются большей степени испарения нефтепродукта, предотвращения закоксовывания труб. Расход острого пара в этом случае принимают 0,3–0,5% на сырье.

В некоторых случаях отпарку легкокипящих фракций для повышения температуры вспышки керосина и дизельного топлива осуществляют не водяным паром, а однократным испарением. Этим предотвращают образование стойких водных эмульсий в топливах, удаление которых связано с длительным отстоем.

Место ввода в ректификационную колонну нагретого перегоняемого сырья называют питательной секцией (зоной), где осуществляется однократное испарение. Часть колонны, расположенная выше питательной секции, служит для ректификации парового потока и называется концентрационной (укрепляющей), а другая – нижняя часть, в которой осуществляется ректификация жидкого потока, – отгонной, или исчерпывающей, секцией.

Различают простые и сложные колонны.

Простые колонны обеспечивают разделение исходной смеси (сырья) на два продукта: ректификат (дистиллят), выводимый с верха колонны в парообразном состоянии, и остаток – нижний жидкий продукт ректификации.

Сложные ректификационные колонны разделяют исходную смесь более чем на два продукта. Различают сложные колонны с отбором дополнительных фракций непосредственно из колонны в виде боковых погонов и колонны, у которых дополнительные продукты отбирают из специальных отпарных колонн, именуемых стриппингами. Последний тип колонн нашел широкое применение на установках первичной перегонки нефти.

Для разделения бинарных или многокомпонентных смесей на 2 компонента достаточно одной простой колонны (если не предъявляются сверхвысокие требования к чистоте продукта). Для разделения же многокомпонентных непрерывных или дискретных смесей на более чем 2 компонента (фракции) может применяться одна сложная колонна либо система простых или сложных колонн, соединенных

между собой в определенной последовательности прямыми или обратными паровыми или (и) жидкими потоками. Выбор конкретной схемы и рабочих параметров процессов перегонки определяется технико-экономическими и технологическими расчетами с учетом заданных требований по ассортименту и четкости разделения, термостабильности сырья и продуктов, возможности использования доступных и дешевых хладагентов, теплоносителей и т. п.

5.7. Теоретические основы процессов перегонки нефти

Перегонка – старейший метод разделения нефти на фракции, содержащие компоненты с близкими молекулярными массами, которым удалось выделить из нефтей ряд индивидуальных соединений. Так, еще в конце XIX века дробной перегонкой были выделены и идентифицированы пентан, изопентан, 2-метилпентан, 2,3-диметилбутан, 2- и 3-метилгексаны и ряд других низкокипящих углеводородов.

Различные виды перегонки и ректификации широко используют и в настоящее время – ни одна схема анализа нефтей не обходится без фракционирования при атмосферном давлении или под вакуумом.

Фракционный состав нефти определяют с помощью перегонки при атмосферном давлении без ректификации на стандартном аппарате. При этом оценивают выход фракций, выкипающих до 300°C; перегоняют более высококипящие нефтяные фракции и нефтепродукты при атмосферном давлении не рекомендуется, так как они при этом могут разлагаться.

Для определения группового углеводородного и структурно-группового состава обезвоженную нефть разделяют ректификацией при атмосферном давлении на унифицированных аппаратах (типа ЦИАТИМ-58а или АРН-2 [23]) на стандартные фракции: <60, 60–95, 95–122, 122–150, 150–200°C. Затем под вакуумом при остаточном давлении 666,5–133,3 Па (5–1 мм рт. ст.) отбирают средние фракции: 200–250, 250–300 и 300–350°C. Для приведения температур кипения в вакууме к температурам кипения при атмосферном давлении пользуются специальными пересчетными формулами или номограммами, чаще всего номограммой UOP [24].

Для фракционирования масляных фракций вместо насадочных аппаратов можно применять колонки с вращающимся ротором, имеющие меньшее гидравлическое сопротивление и обеспечивающие получение фракций без разложения вплоть до 550°C.

Для выделения высококипящих масляных фракций возможно использование молекулярной перегонки. Процесс протекает в глубоком вакууме (остаточное давление $< 0,1$ Па) при небольшом расстоянии между поверхностями испарения и конденсации (10–30 мм), меньшем, чем длина свободного пробега молекул. В связи с этим испарившиеся молекулы не сталкиваются и достигают конденсатора с минимальными затратами энергии. Современные роторные пленочные аппараты позволяют отгонять фракции с температурой кипения до 650°C практически без разложения [25].

Ректификация при различных давлениях используется для выделения индивидуальных углеводородов из бензиновых фракций. При этом учитывается, что наиболее пологий характер зависимости давления насыщенного пара от температуры отмечается для *n*-алканов, более крутая зависимость характерна для алканов изостроения и циклоалканов.

Для разделения смесей углеводородов с близкими температурами кипения, например аренов C_8 , необходима сверхчеткая ректификация. Так, для выделения наиболее высококипящего изомера – *o*-ксилола (коэффициент относительной летучести α ключевой пары компонентов *p*-ксилол – *o*-ксилол при 180°C равен 1,135) используют ректификационные колонны, имеющие 100–150 тарелок при кратности орошения (5–8) : 1.

Одним из методов газоразделения наряду с абсорбцией является низкотемпературная ректификация с использованием таких хладагентов, как аммиак или пропан.

Четкость погоноразделения – основной показатель эффективности работы ректификационных колонн, характеризует их разделительную способность. Она может быть выражена в случае бинарных смесей концентрацией целевого компонента в продукте. Применительно к ректификации нефтяных смесей она обычно характеризуется групповой чистотой отбираемых фракций, то есть долей компонентов, выкипающих по кривой истинных температур кипения (ИТК) до заданной температурной границы деления смеси в отобранных фракциях (дистиллятах или остатке), а также отбором фракций от потенциала. Как косвенный показатель четкости (чистоты) разделения на практике часто используют такую характеристику, как налегание температур кипения соседних фракций в продукте. В промышленной практике обычно не предъявляют сверхвысоких требований по отношению к четкости погоноразделения, поскольку для получения сверхчистых компонентов или сверхузких фракций потребуются соответственно сверхбольшие капитальные и эксплуатационные затраты. В нефтепереработке, напри-

мер, в качестве критерия достаточно высокой разделительной способности колонн перегонки нефти на топливные фракции считается налегание температур кипения соседних фракций в пределах 10–30°C.

Установлено, что на разделительную способность ректификационных колонн значительное влияние оказывают число контактных ступеней и соотношение потоков жидкой и паровой фаз. Для получения продуктов, отвечающих заданным требованиям, необходимо наряду с другими параметрами ректификационной колонны (давление, температура, место ввода сырья и т. д.) иметь достаточное число тарелок (или высоту насадки) и соответствующее флегмовое и паровое числа.

Флегмовое число (R) характеризует соотношение жидкого и парового потоков в концентрационной части колонны и рассчитывается как $R = \frac{L}{D}$, где L и D – количества соответственно флегмы и ректификата.

Паровое число (Π) характеризует соотношение контактирующихся потоков пара и жидкости в отгонной секции колонны, рассчитываемое как $\Pi = \frac{G}{W}$, где G и W – количества соответственно паров и кубового продукта.

Число тарелок (N) колонны (или высота насадки) определяется числом теоретических тарелок (N_T), обеспечивающим заданную четкость разделения при принятом флегмовом (и паровом) числе, а также эффективностью контактных устройств (обычно КПД реальных тарелок или удельной высотой насадки, соответствующей одной теоретической тарелке).

Очевидно, при увеличении количества орошения будут расти эксплуатационные затраты (связанные с расходом энергии на перекачку, тепла в кипятильнике и холода в конденсаторах), а капитальные затраты вначале будут существенно уменьшаться в результате снижения высоты, а затем расти из-за увеличения диаметра колонны. Из опыта эксплуатации ректификационных колонн установлено, что оптимальное значение флегмового числа, соответствующее минимуму общих затрат на ректификацию, не намного превышает минимально необходимое R_{\min} :

$$R_{\text{опт}} = \beta \cdot R_{\min},$$

где β – коэффициент избытка флегмы (в пределах 1,0–1,3).

Фактическое число тарелок N_{Φ} определяется либо аналитическим расчетом (на ЭВМ с использованием уравнений равновесия фаз, материального и теплового балансов потоков), либо исходя из опытных данных с учетом эффективного КПД тарелки η_T :

$$N_{\Phi} = \frac{N_T}{\eta_T}.$$

В зависимости от конструкции и места расположения в колонне η_T изменяется в пределах 0,3–0,9. На технико-экономические показатели и четкость погоноразделения ректификационной колонны, кроме ее разделительной способности, в значительной степени влияют физические свойства (молекулярная масса, плотность, температура кипения, летучесть и др.), компонентный состав, число (би- или многокомпонентный) и характер распределения (непрерывный, дискретный) компонентов перегоняемого сырья. В наиболее обобщенной форме разделительные свойства перегоняемого сырья принято выражать коэффициентом относительной летучести [26].

Коэффициент относительной летучести – отношение летучестей компонентов (фракций) перегоняемого сырья при одинаковых температурах и давлениях:

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2},$$

где K_1 , и K_2 – константы фазового равновесия соответственно низко- и высококипящего компонентов (фракций). Поскольку $K_1 > K_2$, то $\alpha > 1$.

Коэффициент α косвенно характеризует движущую силу процесса перегонки применительно к разделяемому сырью. Сырье, у которого $\alpha \gg 1$, значительно легче разделить на компоненты, чем при его значении, близком к единице [27].

Относительная летучесть зависит от давления и температуры, при которых находятся компоненты. С увеличением давления и температуры величина α снижается. Вблизи критической области значение коэффициента α приближается к единице.

6. Первичная перегонка нефти на промышленных установках

Подготовленная на ЭЛОУ нефть поступает на установки первичной перегонки для разделения на дистиллятные фракции и мазут или гудрон. Полученные фракции и остаток, как правило, не соответствуют требованиям ГОСТ на товарные нефтепродукты. Поэтому для их облагораживания, а также углубления переработки нефти продукты, полученные на установках атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонки, используются в качестве сырья вторичных (деструктивных) процессов в соответствии с вариантом переработки нефти.

Технология первичной перегонки нефти имеет целый ряд принципиальных особенностей, обусловленных природой сырья и требованиями к получаемым продуктам. Нефть как сырье для перегонки обладает следующими свойствами: имеет непрерывный характер выкипания, невысокую термическую стабильность тяжелых фракций и остатков, содержащих значительное количество сложных малолетучих и практически нелетучих смолистоасфальтеновых и серо-, азот- и металлорганических соединений, резко ухудшающих эксплуатационные свойства нефтепродуктов и затрудняющих последующую их переработку [15].

Поскольку температура термической стабильности тяжелых фракций примерно соответствует температурной границе деления нефти между дизельным топливом и мазутом по кривой ИТК, первичную перегонку нефти до мазута проводят обычно при атмосферном давлении, а перегонку мазута – в вакууме. Выбор температурной границы деления нефти при атмосферном давлении между дизельным топливом и мазутом определяется не только термической стабильностью тяжелых фракций нефти, но и технико-экономическими показателями процесса разделения в целом. В некоторых случаях температурная граница деления нефти определяется требованиями к качеству остатка. Так, при перегонке нефти с получением котельного топлива температурная граница деления проходит около 300°C, т. е. примерно половина фракции дизельного топлива отбирается с мазутом для получения котельного топлива низкой вязкости [28].

Однако такой вариант в настоящее время не является основным. В последние годы для расширения ресурсов дизельного топлива, а также сырья каталитического крекинга – наиболее важного и освоенного процесса, углубляющего переработку нефти – на трубчатых установках атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонки (АТ и АВТ) осуществляется все более глубокий отбор дизельной фракции и вакуумного газойля соответственно. Для получения же котельного

топлива заданной вязкости используется процесс висбрекинга тяжелого остатка вакуумной перегонки.

Таким образом, вопрос обоснования и выбора температурной границы деления нефти зависит от вариантов технологических схем перегонки нефти и мазута и вариантов переработки нефти в целом.

Обычно перегонку нефти и мазута ведут соответственно при атмосферном давлении и в вакууме при максимальной (без крекинга) температуре нагрева сырья с отпариванием легких фракций водяным паром. Сложный состав остатков перегонки требует также организации четкого отделения от них дистиллятных фракций, в том числе и высокоэффективной сепарации фаз при однократном испарении сырья. Для этого устанавливают отбойные элементы, что и позволяет избежать уноса капель паровым потоком [15].

Схемы аппаратурно-технологического оформления перегонки нефти и мазута изображены на рис. 18.

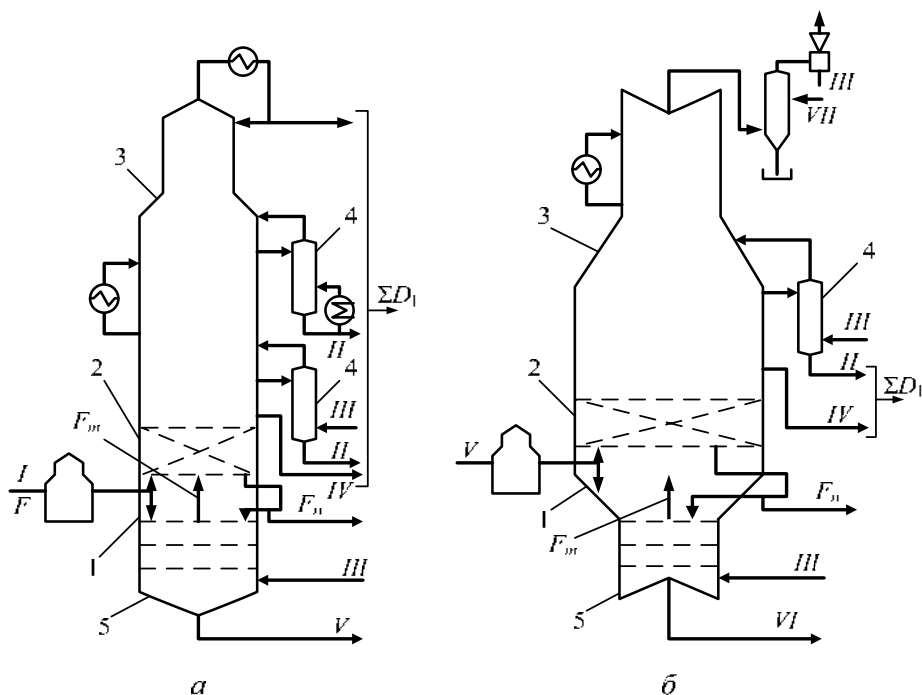


Рисунок 18. Принципиальные схемы атмосферной колонны для перегонки нефти (а) и вакуумной колонны для перегонки мазута (б): 1 – секция питания; 2 – сепарационная секция; 3 – сложная колонна; 4 – боковые отпарные секции; 5 – нижняя отпарная секция; I – нефть; II – дистиллятные фракции; III – водяной пар; IV – затемненный продукт; V – мазут; VI – гудрон; VII – вода; F – питание; F_n , F_m – количество флегмы и парового потока соответственно; ΣD_1 – сумма дистиллятов.

Нефть, нагретая в печи, поступает в секцию питания 1 сложной колонны 3, где происходит однократное ее испарение с отделением в сепарационной секции 2 паров дистиллятной фракции от мазута. Пары, поднимаясь из секции питания навстречу флегме орошения, разделяются ректификацией на целевые фракции, а из мазута за счет отпаривания водяным паром в нижней отпарной секции 5 выделяются легкокипящие фракции. Отпаривание легкокипящих фракций боковых потоков производят в боковых отпарных секциях (колоннах) 4 водяным паром или «глухим» подогревом. Орошение в сложной колонне 3 создается конденсацией паров в верху колонны и в промежуточных ее сечениях. Аналогичным образом организуется и процесс разделения мазута в вакуумной колонне.

Эффективная сепарация фаз в секции питания сложной колонны достигается установкой специальных сепараторов жидкости и промывкой потока паров стекающей жидкостью. Для этого режим работы колонны подбирают таким образом, чтобы с нижней сепарационной секции сложной колонны в нижнюю отпарную секцию стекала флегма F_n количество которой обусловлено определенным избытком однократного испарения. Если принять расход избытка однократного испарения равным $F_n = (0,05-0,07) \cdot F$, то доля отгона сырья должна быть на величину F_n больше отбора дистиллятной фракции.

При правильной организации промывки отбойников и сепарации фаз после однократного испарения тяжелая дистиллятная фракция содержит незначительное количество смолистоасфальтеновых, сернистых и металлоорганических соединений.

Используемые в промышленности ректификационные системы позволяют обеспечить требуемую степень разделения дистиллятных фракций при оптимальных затратах тепла, необходимого для таких энергоемких процессов, как первичная перегонка нефти и мазута.

6.1. Классификация установок первичной перегонки нефти

В промышленной практике нефть разделяют на фракции, различающиеся температурными пределами выкипания. Это разделение проводят на установках первичной перегонки нефти с применением процессов нагрева, дистилляции и ректификации, конденсации и охлаждения. Прямую перегонку осуществляют при атмосферном или несколько повышенном давлении, а остатков – под вакуумом. Атмосферные и вакуумные трубчатые установки (АТ и ВТ) строят отдельно друг от друга или комбинируют в составе одной установки (АВТ).

Атмосферные трубчатые установки (АТ) подразделяют в зависимости от технологической схемы на следующие группы:

- установки с однократным испарением нефти;
- установки с двукратным испарением нефти;
- установки с предварительным испарением в эвапораторе легких фракций и последующей ректификацией.

Третья группа установок является практически вариантом второй, поскольку в обоих случаях нефть подвергается двукратному испарению.

Вакуумные трубчатые установки (ВТ) подразделяют на две группы:

- установки с однократным испарением мазута;
- установки с двукратным испарением мазута (двухступенчатые).

Вследствие большого разнообразия перерабатываемых нефтей и широкого ассортимента получаемых продуктов и их качества применять одну типовую схему не всегда целесообразно. Широко распространены установки с предварительной отбензинивающей колонной и основной ректификационной атмосферной колонной, работоспособные при значительном изменении содержания в нефтях бензиновых фракций и растворенных газов.

Диапазон мощностей заводских установок АТ и АВТ широк – от 0,6 до 8 млн т перерабатываемой нефти в год [29–31]. Преимущества установок большой единичной мощности известны: при переходе к укрупненной установке взамен двух или нескольких установок меньшей пропускной способности эксплуатационные расходы и первоначальные затраты на 1 т перерабатываемой нефти уменьшаются, а производительность труда увеличивается. Накоплен опыт по увеличению мощности многих действующих установок АТ и АВТ за счет их реконструкции, в результате чего значительно улучшены их технико-экономические показатели. Так, при увеличении пропускной способности установки АТ-6 на 33% масс. путем ее реконструкции производительность труда повышается в 1,3 раза, а удельные капитальные вложения и эксплуатационные расходы снижаются соответственно на 25 и 6,5%.

Комбинирование АВТ или АТ с другими технологическими установками также улучшает технико-экономические показатели и снижает себестоимость нефтепродуктов. Уменьшение удельных капитальных затрат и эксплуатационных расходов достигается, в частности, сокращением площади застройки и протяженности трубопроводов, числа промежуточных резервуаров и энергетических затрат, а также снижением общих затрат на приобретение и ремонт оборудования. Примером может служить отечественная комбинированная установка ЛК-6у, со-

стоящая из следующих пяти секций: электрообессоливание нефти и ее атмосферная перегонка (двухступенчатая АТ); каталитический риформинг с предварительной гидроочисткой сырья (бензиновой фракции); гидроочистка керосиновой и дизельной фракций; газодифракционное фракционирование.

Процесс первичной переработки нефти наиболее часто комбинируют с процессами обезвоживания и обессоливания, вторичной перегонки и стабилизации бензиновой фракции: ЭЛОУ–АТ, ЭЛОУ–АВТ, ЭЛОУ–АВТ – вторичная перегонка, АВТ – вторичная перегонка. Для удаления легких компонентов из дистиллятов при прохождении ими отпарных колонн используется открытый перегретый водяной пар. На некоторых установках с этой целью применяют кипятильники, обогреваемые более нагретым нефтепродуктом, чем отводимый из отпарной колонны дистиллят [32].

Технологические схемы установок первичной перегонки нефти обычно выбираются для определенного варианта переработки нефти – топливного или топливно-масляного.

При неглубокой переработке нефти по топливному варианту перегонка ее осуществляется на установках АТ, при глубокой переработке – на установках АВТ топливного варианта и при переработке по масляному варианту – на установках АВТ масляного варианта. Если установки АТ имеют только атмосферный блок, то установки АВТ – блоки атмосферной и вакуумной перегонки нефти и мазута соответственно. Иногда строят установки ВТ (чаще как секции маслблока или для получения остаточного битума).

При топливно-масляном варианте переработки нефти и наличии на заводе установок каталитического крекинга и АВТ большой единичной мощности целесообразно использование комбинированной технологической схемы установки первичной перегонки нефти, обеспечивающей одновременное или раздельное получение из нефти наряду с топливными фракциями широкой и узких масляных фракций. Принципиальные технологические схемы таких установок приведены на рис. 19 и 20.

По данным схемам переработка нефти осуществляется в три ступени: атмосферная перегонка с получением топливных фракций и мазута, вакуумная перегонка мазута с получением узких масляных фракций и гудрона и вакуумная перегонка смеси мазута и гудрона, или с получением широкой масляной фракции и утяжеленного остатка, используемого для производства битума.

Применение двух ступеней вакуумной перегонки с одновременным или раздельным получением широкой и узких масляных фракций придает установкам АВТ значительную технологическую гибкость [32].

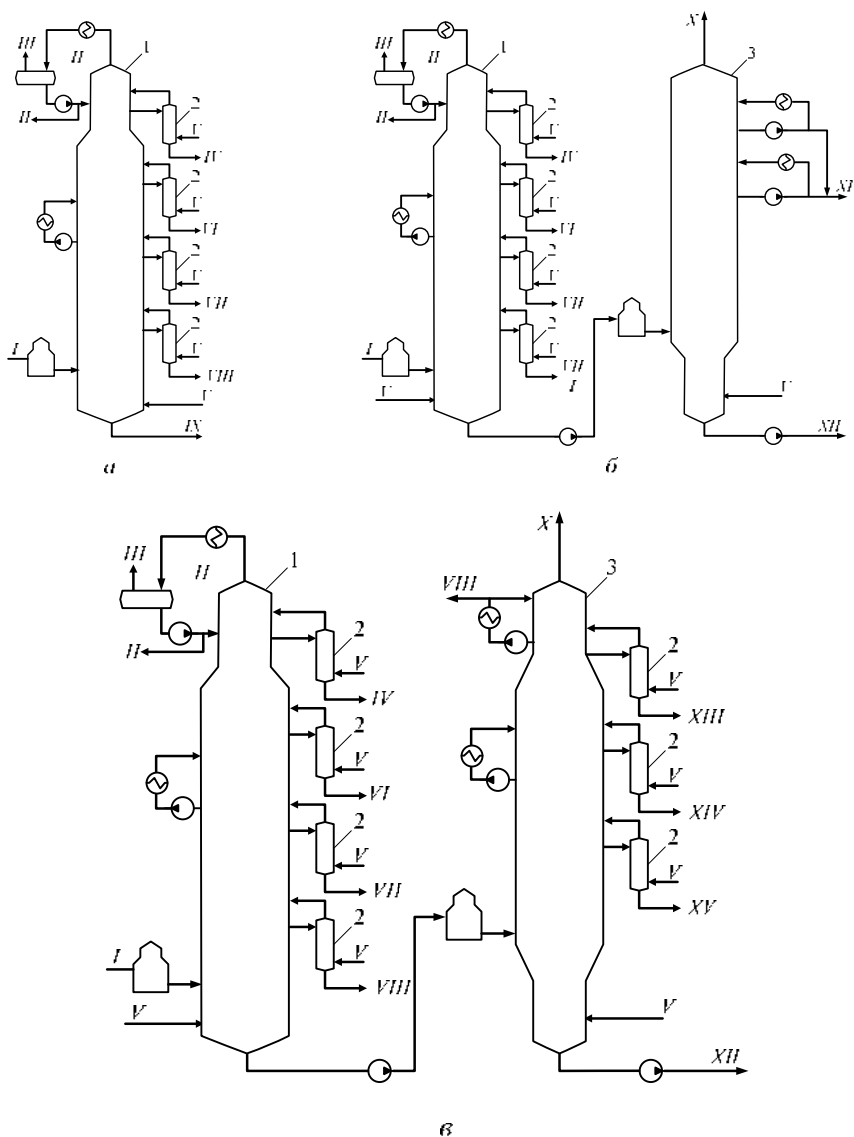


Рисунок 19. Принципиальные схемы установок первичной перегонки нефти по топливному варианту неглубокой переработки АТ (а), топливному варианту глубокой переработки АВТ (б) и топливно-масляному варианту (в): 1 – атмосферная колонна; 2 – отпарная секция; 3 – вакуумная колонна; I – нефть; II – легкий бензин; III – углеводородный газ; IV – тяжелый бензин; V – водяной пар; VI – керосин; VII – легкое дизельное топливо; VIII – тяжелое дизельное топливо; IX – мазут; X – неконденсируемые газы и водяной пар в вакуумсоздающую систему; XI – широкая масляная фракция; XII – гудрон; XIII – легкий масляный дистиллят; XIV – средний масляный дистиллят; XV – тяжелый масляный дистиллят.

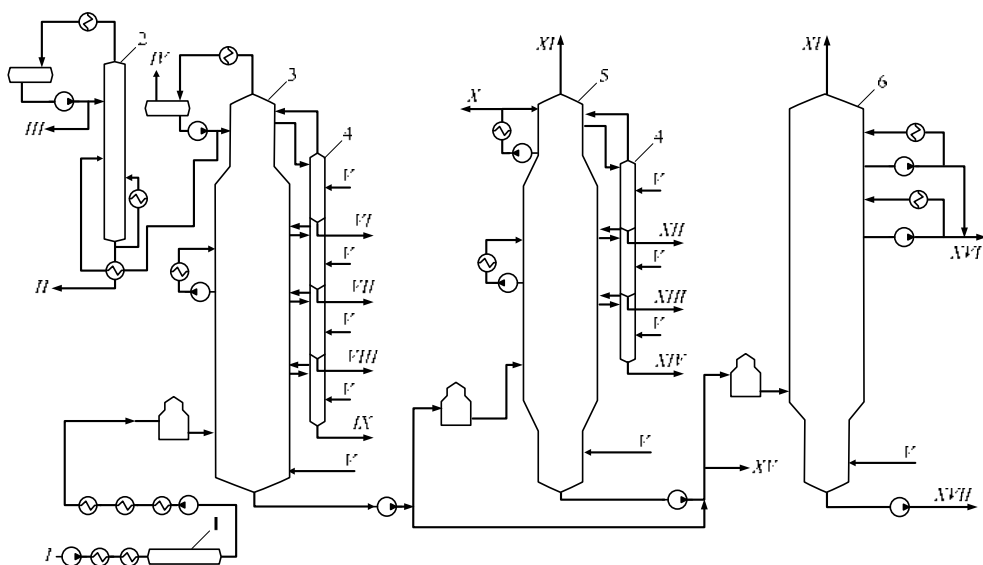


Рисунок 20. Комбинированная схема установки АВТ: 1 – электродегидратор; 2 – колонна стабилизации; 3 – атмосферная колонна; 4 – отпарная секция; 5 – вакуумная колонна 1 ступени; 6 – вакуумная колонна 2 ступени; I – нефть; II – легкий стабильный бензин; III – сжиженный газ; IV – углеводородный газ; V – водяной пар; VI – тяжелый бензин; VII – керосин; VIII – легкое дизельное топливо; IX – тяжелое дизельное топливо; X – легкий вакуумный газойль; XI – неконденсируемые газы и водяной пар в вакуумсоздающую систему; XII – легкий масляный дистиллят; XIII – средний масляный дистиллят; XIV – тяжелый масляный дистиллят; XV – гудрон (на деасфальтизацию); XVI – широкая масляная фракция; XVII – утяжеленный гудрон (асфальт).

Установка АВТ, комбинированная с обезвоживанием и обессоливанием нефти, с двухступенчатой вакуумной перегонкой показана на рис. 20.

По мере совершенствования нефтепереработки роль первичной переработки нефти изменялась. В настоящее время первичная перегонка нефти, происходящая в установках АВТ, является головным процессом в схеме любого нефтеперерабатывающего завода (НПЗ), и АВТ выполняют в основном диспетчерские функции. Это означает, что дистилляты АВТ идут на последующие вторичные процессы переработки (вторичную перегонку, риформинг, гидроочистку и т. д.) с целью получения готовых товарных продуктов или компонентов товарных продуктов.

Современные АВТ имеют максимальную мощность по нефти 3–8 млн т/г, число получаемых дистиллятов – от 6 до 10. Процесс является одним из энергоемких: удельный расход топлива составляет 20–22 кг/т нефти (АТ) или 30–35 кг/т нефти (АВТ). Общие топливозатраты на АВТ (считая электроэнергию, воду, воздух и др.) составляют 45–50 кг/т нефти, т. е. 4,5–5,0% от всей перерабатываемой нефти.

На рис. 21 показана схема типовой современной АВТ, состоящей из пяти блоков: ЭЛОУ, атмосферная перегонка, стабилизация, вторичная перегонка бензина и блок вакуумной перегонки, причем последний показан для случая получения топлив. В случае получения масел вакуумный блок может иметь одну или две вакуумные колонны, в которых получают 2–3 масляные фракции.

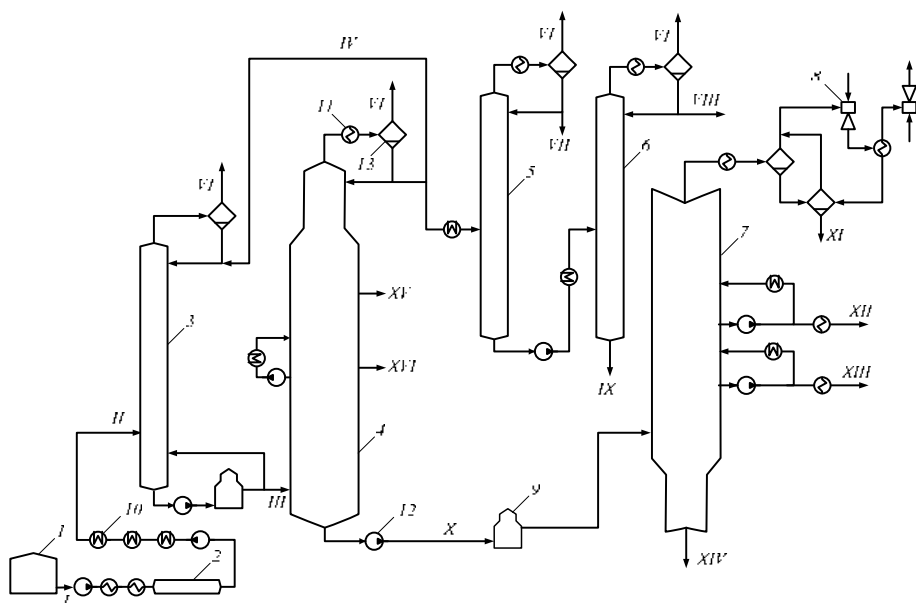


Рисунок 21. Принципиальная схема типовой современной АВТ: 1 – резервуар с нефтью; 2 – блок ЭЛОУ; 3 – отбензинивающая колонна; 4 – атмосферная колонна; 5 – колонна стабилизации; 6 – колонна вторичной перегонки бензина; 7 – вакуумная колонна; 8 – эжектор; 9 – печи; 10 – теплообменники; 11 – холодильники; 12 – насосы; 13 – сепараторы; I – сырая нефть; II – обессоленная нефть; III – отбензиненная нефть; IV, V – бензиновые фракции; VI – углеводородные газы; VII – сжиженный газ; VIII – фракция НК – 85°C; IX – фракция 85–180°C; X – мазут; XI – газойлевая фракция; XII – легкий вакуумный газойль; XIII – вакуумный газойль; XIV – гудрон; XV – керосин; XVI – дизельное топливо.

Нефть разделяется на фракции начиная от газа до фракций, кипящих выше 500°C, и все эти фракции направляются для использования в последующих процессах, за исключением авиакеросина ТС-1 или уайт-спирита, которые проходят только защелачивание и выпускаются как готовые продукты.

Модернизация установок АВТ в основном была направлена на совершенствование схем с целью углубления отбора дистиллятов и сокращения расхода топлива на перегонку. На рис. 22 показана одна из схем установки глубокой перегонки нефти. По сравнению со схемой установки, показанной на рис. 21, здесь три существенных изменения [33].

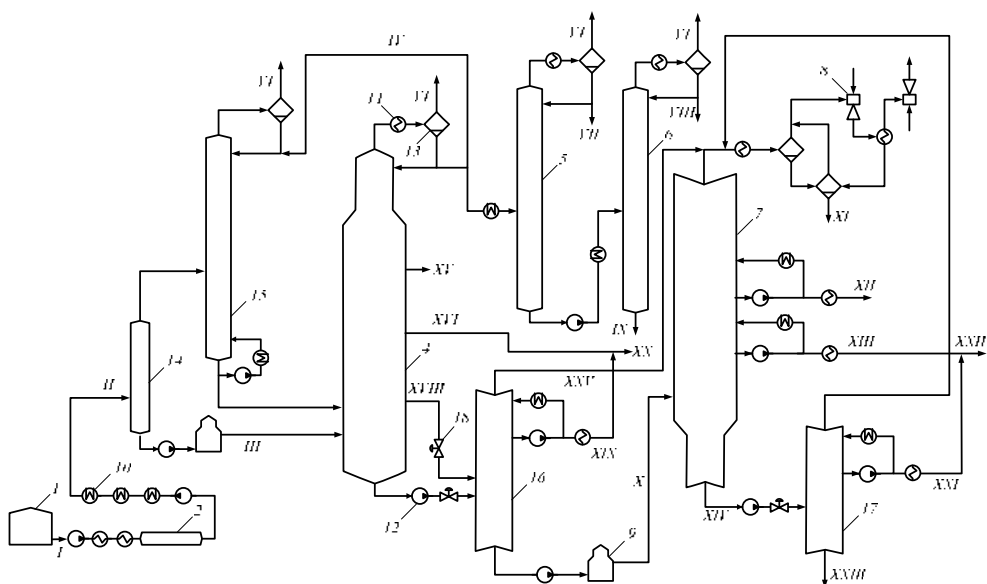


Рисунок 22. Схема установки АВТ для углубленной переработки нефти: 1–13 – см. рис. 20; 14 – испаритель нефти; 15 – бензиновая колонна; 16 – вакуумный фракционирующий испаритель; 17 – дроссельные клапаны; 18 – отгонный вакуумный доиспаритель; I–XVI – см. рис. 20; XVII – мазут; XVIII – тяжелая флегма с нижних тарелок укрепляющей части; XIX – дополнительно отобранный тяжелый компонент дизельного топлива; XX – общий поток дизельного топлива; XXI – тяжелый компонент вакуумного газойля; XXII – общий поток утяжеленного вакуумного газойля; XXIII – утяжеленный гудрон; XXIV, XXV – вакуумсоздающие линии.

Во-первых, вместо отбензинивающей колонны 5, через которую проходит вся нагретая в теплообменниках нефть, в новой схеме – испаритель 14 с бензиновой колонной 15. В испарителе горячая нефть разделяется на паровую и жидкую фазы. Жидкая фаза направляется в печь 9 и далее – в атмосферную колонну 4, а паровая фаза поступает на разделение в бензиновую колонну 14, из которой остаток также направляется в атмосферную колонну.

Во-вторых, после атмосферной колонны стоит вакуумный фракционирующий испаритель 16, в котором поддерживается остаточное давление около 80–100 мм рт. ст. (10–15 кПа) и в который дросселируются мазут XVII и тяжелая флегма с нижних укрепляющих тарелок XVIII (через дроссельные клапаны 18). За счет использования физического тепла потоков XVII и XVIII они испаряются, и в вакуумном фракционирующем испарителе доотбирается дизельная фракция XIX, которая вместе с основным потоком дизельного топлива XVI образует общий поток XX. Таким образом, назначение вакуумного фракционирующего испарителя – отобрать от мазута XVII дополнительное количество дизельных фракций и утяжелить мазут так, чтобы свети до минимума количество в нем фракций, кипящих до 350°C.

В-третьих, чтобы утяжелить гудрон *XIV*, он снизу вакуумной колонны направляется в вакуумный доиспаритель *17* через дроссельный клапан *18*. Доиспаритель *17* соединен с верхней вакуумсоздающей системой колонны *7*. За счет снижения давления в доиспарителе *17* по сравнению с низом колонны, в нем доотбираются фракции, кипящие в интервале 450–550°C. Эти фракции добавляются к вакуумному газойлю *XIII*, и вместе получается утяжеленный вакуумный газойль *XXII*. А снизу доиспарителя *17* отбирается утяжеленный гудрон (обычно выше 510–520°C).

Таким образом, при наличии тех же двух печей достигается существенное углубление отбора как светлых, так и вакуумных дистиллятов от нефти.

Блоки стабилизации и вторичной перегонки бензина стали неотъемлемой частью современных АВТ.

Не так давно появилась потребность во вторичной перегонке дизельного топлива. При этом из обычной фракции 180–360°C выделяются три фракции: 180–200, 200–310 и 310–360°C. Средняя фракция направляется на адсорбционную депарафинизацию с помощью процесса «Парекс», а две крайние фракции компаундируются с депарафинированным дизельным топливом.

Такая вторичная перегонка дизельного топлива может осуществляться по схеме АВТ с вакуумным фракционирующим испарителем (см. рис. 22) или на отдельном блоке вторичной перегонки дизельного топлива. Второй вариант оказался более предпочтительным для работы установок «Парекс», и сейчас в промышленной эксплуатации находятся более 10 блоков подготовки сырья (БСП) установок «Парекс».

БПС представляет собой одноколонные установки. Подогретое до 300–320 °C дизельное топливо поступает в ректификационную колонну. Сверху колонны выводится фракция 180–220°C, боковым погоном с нескольких тарелок отбирается целевая фракция для депарафинизации 200–310°C, а снизу в виде остатка выводится тяжелая фракция дизельного топлива 310–360°C [34, 35].

6.2. Основные схемы атмосферной перегонки нефти

К первичным методам переработки относят процессы разделения нефти на фракции, используя ее потенциальные возможности по ассортименту, количеству и качеству получаемых нефтепродуктов. Основным первичным процессом является атмосферная перегонка, в основе которой лежат физические процессы: нагрев и испарение нефти в нагревательных трубчатых печах с последующим фракционированием в ректификационных колоннах на бензиновые, керосиновые, дизельные фракции и остаток – мазут.

Эволюция первичной переработки нефти от периодически действующих кубов до современных установок была обусловлена рядом факторов: увеличением производительности по сырью, сокращением расхода металла, непроизводительных потерь тепла, площадей, необходимых для размещения аппаратуры, повышением качества получаемых продуктов за счет четкого погоноразделения и устранением возможного разложения их в процессе нагрева, снижением пожароопасности, повышением надежности технологической аппаратуры и оборудования и др. [36, 37].

Современные установки АТ и АВТ обычно комбинируют с процессом обезвоживания и обессоливания.

Перегонку нефти на атмосферных установках АТ или в атмосферных секциях комбинированных установок АВТ можно осуществлять несколькими способами.

- Однократным испарением в трубчатой печи и разделением отгона в одной ректификационной колонне.
- Двукратным испарением и разделением в двух ректификационных колоннах – в колонне предварительного испарения с отделением легких бензиновых фракций и в основной колонне.

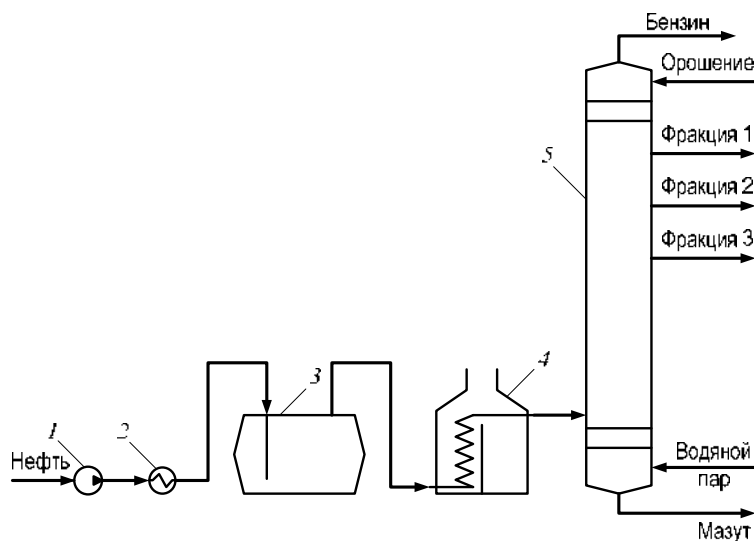


Рисунок 23. Схема перегонки нефти с однократным испарением: 1 – сырьевой насос; 2 – теплообменник; 3 – электродегидратор; 4 – трубчатая печь; 5 – ректификационные колонны.

Перегонку нефти с однократным испарением осуществляют по следующей схеме (рис. 23). Сырая нефть, нагретая в теплообменниках 2 за счет тепла отходящих с установки продуктов, подается насосом 1 для обезвоживания и обессоливания в электродегидраторы 3, далее – в трубчатую печь 4, где происходит ее однократное испарение, а из нее – в атмосферную колонну 5, где осуществляется разделение на

требуемые фракции. Такая технологическая схема перегонки нефти, как правило, применима для нефтей с низким содержанием светлых нефтепродуктов и незначительным содержанием растворенного газа.

По этой схеме совместное испарение легких и тяжелых фракций способствует снижению температуры нагрева нефти перед подачей ее в колонну. Для нефтей с большим содержанием растворенного газа и низкокипящих фракций применение такой схемы перегонки сопряжено с трудностями, обусловленными: повышением давления на питательном насосе и соответственно во всех аппаратах до печи, в самой печи и в ректификационной колонне, что требует большего расхода металла на изготовление аппаратуры в связи с необходимым увеличением толщины стенок оборудования и вызовет неизбежное ухудшение погоноразделения.

В этом случае используют схему перегонки с двукратным испарением нефти и двумя ректификационными колоннами. В первой колонне отбирают легкий бензин и газ. При этом понижается общее давление в системе и давление в основной ректификационной колонне, в результате чего происходит более полное отделение светлых нефтепродуктов из нефти и более четкое разделение их в колонне. Схема с двукратным испарением представлена на рис. 24.

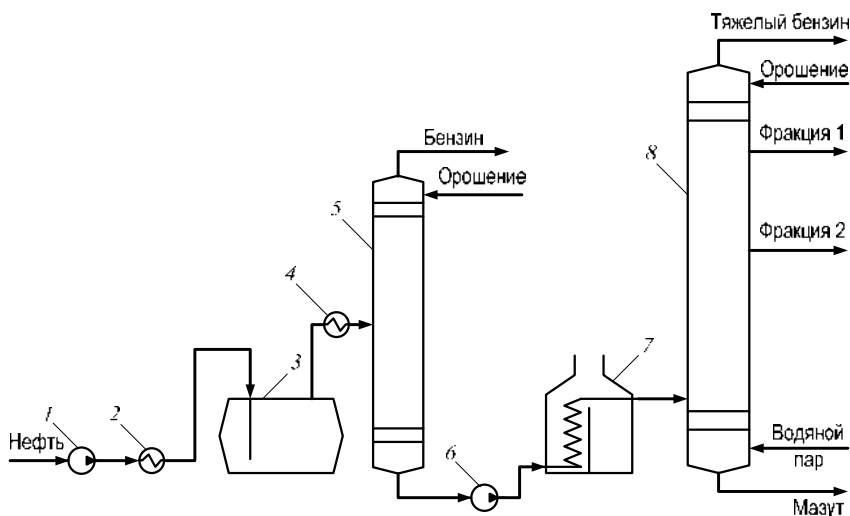


Рисунок 24. Схема перегонки нефти с двукратным испарением: 1 – сырьевой насос; 2, 4 – теплообменник; 3 – электродегидраторы; 5, 8 – ректификационные колонны; 6 – горячий насос; 7 – трубчатая печь.

Сырая нефть забирается насосом 1 и через теплообменники 2 подается на обезвоживание и обессоливание в электродегидраторы 3. Обезвоженная и обессоленная нефть проходит вторую группу теплообменников 4, нагревается до температуры 210–220°C и поступает в первую ректификационную колонну 5,

где отбирается легкая фракция бензина и газ. Остаток из колонны 5 забирается горячим насосом 6, нагревается в трубчатой печи до 340–360 °С и поступает во вторую ректификационную колонну 8, где отбираются все остальные требуемые фракции. В случае недостаточного нагрева нефти перед входом в колонну 5 имеется возможность подать в низ колонны 5 часть отбензиненной нефти, нагретой в печи 6, в виде горячей струи. При работе по этой схеме требуется более высокая температура нагрева в печи по сравнению со схемой однократного испарения вследствие раздельного испарения легкокипящих и более тяжелых фракций. Все современные установки АТ в основном работают по схеме двукратного испарения.

Ранее для нефтей, не содержащих газ, перегонку осуществляли с предварительным испарением нагретой нефти в испарителе – пустотелой колонне, в которой сверху удалялась легкая паровая фаза поступающая, как и нагретая в печи отбензиненная нефть, в ректификационную колонну. При этом также понижалось давление в системе.

На рис. 25 представлена принципиальная схема атмосферной перегонки нефти на современных установках АТ или АВТ.

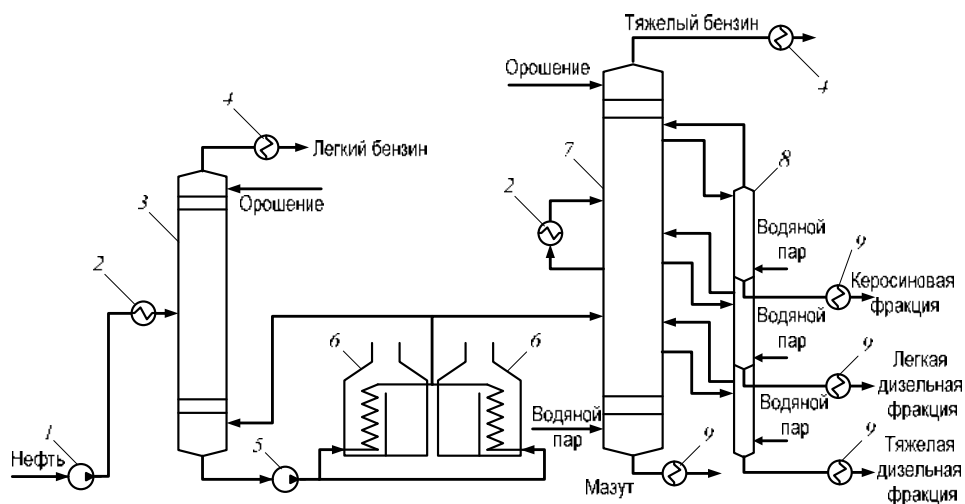


Рисунок 25. Схема перегонки нефти на современных двухколонных установках АВТ: 1 – сырьевой насос; 2 – теплообменники; 3, 7 – ректификационные колонны; 4 – конденсаторы-холодильники; 5 – горячий насос; 6 – печь; 8 – отпарная колонна; 9 – холодильники.

Нефть, предварительно обезвоженная и обессоленная на блоке ЭЛОУ атмосферной трубчатой установки или атмосферно-вакуумной установки, насосом 1 подается в теплообменники 2 для нагрева до 220–230 °С и далее – в колонну 3, в

эвапорационном пространстве которой происходит разделение ее на пары и не-испарившийся остаток, стекающий в нижнюю часть колонны по тарелкам.

Для поддержания необходимого теплового режима низа колонны 3 в нижнюю ее часть поступает поток нагретой в печи 6 полуотбензиненной нефти («горячая струя»). Поток паров из эвапорационного пространства колонны 3, смешавшись с потоком паров, отпаренных из полуотбензиненной нефти, направляется в верхнюю часть колонны 3, проходя ряд тарелок. На каждой тарелке за счет контакта стекающей с верха колонны флегмы, образованной за счет подачи холодного орошения, с восходящим потоком паров происходит тепло- и массообмен, и пары, двигаясь вверх, все более облегчаются на каждой вышележащей тарелке и, пройдя все тарелки, достигают заданного качества. Как правило, за счет этого удаляется примерно половина бензиновой фракции с концом кипения 130–140°C, которая вместе с газом конденсируется и охлаждается до температуры 40–45°C в конденсаторе-холодильнике 4 и, после смешения с более тяжелым бензином из колонны 7, направляется на стабилизацию от растворенного в ней газа и далее на вторичную перегонку. На схеме колонны стабилизации и вторичной перегонки не показаны. Горячим насосом 5 полуотбензиненная нефть из колонны 3 подается в трубчатую печь 6, где нагревается до температуры 340–350°C и поступает в эвапорационное пространство основной ректификационной колонны 7, где вновь происходит процесс разделения на паровую и жидкую фазы, как и в колонне 3.

Более тяжелая часть паров, конденсируясь на каждой тарелке, обогащает флегму высококипящими компонентами. Пройдя все тарелки, расположенные в нижней части колонны, жидкий остаток достигает заданного качественного состава по содержанию легкокипящих фракций, которое не должно превышать 4–6% на мазут. Обычно на практике принято ориентироваться на содержание фракций, выкипающих до 360°C.

Вводимый вниз колонны перегретый водяной пар снижает парциальное давление нефтяных паров и способствует более полной отпарке легкокипящих компонентов из мазута.

С верха из колонны 7 уходят пары бензина (и воды) с температурой конца кипения не более 180–190°C. Регулирование качества по концу кипения осуществляют подачей бензинового орошения за счет возврата части охлажденного и сконденсированного в холодильнике-конденсаторе 4 верхнего продукта колонны 7. Этим достигается поддержание определенной температуры паров, уходящих с верхней тарелки, и соответственно качества бензиновой фракции.

С нижележащих тарелок концентрационной части колонны отбираются боковые потоки других нефтепродуктов в виде жидкостей. Верхним боковым потоком отбирают керосиновую фракцию, затем фракцию легкую дизельную и еще ниже более тяжелую дизельную. Для осуществления процесса ректификации в колонне требуется создание потока орошения или флегмы. Если создавать этот поток только за счет подачи орошения в верхней части колонны (так называемого острого орошения), потребуется большой его расход, что приведет к нерациональным тепловым потерям, а также к значительному перерасходу воды и энергии для конденсации и охлаждения орошения. В целях недопущения этого применяют так называемое циркуляционное орошение.

Для осуществления циркуляционного орошения часть флегмы забирается с тарелки, проходит через теплообменник 2, отдает свое тепло потоку нефти, как правило для нагрева перед колонной 3, и охладившись до заданной температуры, поступает на тарелку выше той, с которой забиралась флегма на охлаждение. При этом поддерживается определенный температурный режим на тарелке отбора флегмы и создаются условия, необходимые для поддержания потока флегмы на нижележащих тарелках. Циркуляционных орошений может быть несколько, вплоть до трех.

Основная часть флегмы с тарелки отбора орошения идет в качестве целевого продукта в отпарную колонну (стриппинг). Дело в том, что в целевом продукте, в результате недостаточно четкого разделения, могут находиться более легкокипящие фракции, т. е. происходит наложение фракций. Это значит, например, что в отбираемой керосиновой фракции может находиться некоторое количество тяжелой бензиновой фракции. При этом, без дополнительной ректификации качество керосина не будет соответствовать заданному, например, по температуре вспышки. Требуемая температура вспышки керосина по стандарту должна быть не ниже 28°C в закрытом тигле. Присутствие тяжелой части бензиновой фракции понизит ее на несколько градусов. С целью доведения целевых продуктов до нужной кондиции применяют отпарные колонны. Отбираемая из колонны 7 керосиновая фракция направляется в верхнюю часть отпарной колонны 8, оборудованной 9–12 тарелками. Поток керосина, стекая с тарелки на тарелку вниз стриппинга, встречается с потоком паров, движущихся вверх. Чтобы создать последний, в нижнюю часть стриппинга подают перегретый водяной пар с температурой перегрева выше конца кипения бензиновой фракции, присутствующей в керосине.

Из верхней части стриппинга в колонну 7 отпаренные пары бензина вместе с водяным паром направляются в пространство между тарелкой отбора и выше-лежащей тарелкой колонны 7, а керосин приобретает необходимое качество. Для каждой боковой фракции, отбираемой из колонны 7, имеется свой стриппинг. Их бывает, как правило, 2–3.

6.3. Основные схемы вакуумной перегонки мазута

Перегонку остатка из атмосферной колонны – мазута – осуществляют при пониженном давлении на вакуумном блоке установок АВТ. Если перегонять мазут для разделения его на фракции при атмосферном давлении (или близком к нему), это потребует нагрева его до 400°C и выше. При этом высокомолекулярные углеводороды и тяжелые смолистые соединения, входящие в состав мазута, будут, наряду с перегонкой, расщепляться с образованием кокса, газов разложения и более легких углеводородов. Естественно, качество целевых продуктов, получаемых в столь жестких термических условиях не будет отвечать заданной цели, например, получению масляных фракций или сырья для каталитического крекинга.

Чтобы этого не произошло, при перегонке мазута следует понизить давление, вплоть до создания остаточного давления в системе порядка 20–40 мм рт. ст., и понизить парциальное давление нефтяных паров в колонне. Такая схема перегонки осуществляется в вакуумных колоннах. Вакуум создается специальными аппаратами (барометрическими или поверхностными конденсаторами) за счет конденсации водяных паров в вакуумсоздающей системе и отсасывания несконденсированной части нефтяных паров и газов с помощью паровых эжекторов. Механизм работы вакуумсоздающих аппаратов будет освещен ниже. При перегонке мазута под вакуумом практически исключается его разложение и достигается желаемое качество дистиллятов.

На современных установках вакуумной перегонки мазута реализуются в основном две схемы: перегонка мазута с однократным испарением всех фракций и разделением их в одной вакуумной колонне и перегонка мазута с двукратным испарением и разделением отгоняемых фракций в двух вакуумных колоннах.

Получаемые продукты при вакуумной перегонке могут быть использованы либо в качестве сырья для каталитического крекинга или гидрокрекинга, либо в качестве масляных фракций, которые после соответствующего облагораживания (гидрообработки, селективной очистки, каталитической депарафинизации либо низкотемпературной депарафинизации в среде растворителей, контактной доочистки и др.) могут являться различными базовыми маслами.

Как правило, для получения вакуумных газойлей с пределами выкипания 350–500°С в качестве сырья каталитического крекинга или гидрокрекинга вполне достаточно однократного испарения (рис. 23).

Если же необходимо получить сырье для производства масел, предпочтительна двухколонная схема вакуумной перегонки. В первой колонне выделяется широкая масляная фракция, во второй – ее вторичная перегонка на узкие масляные фракции.

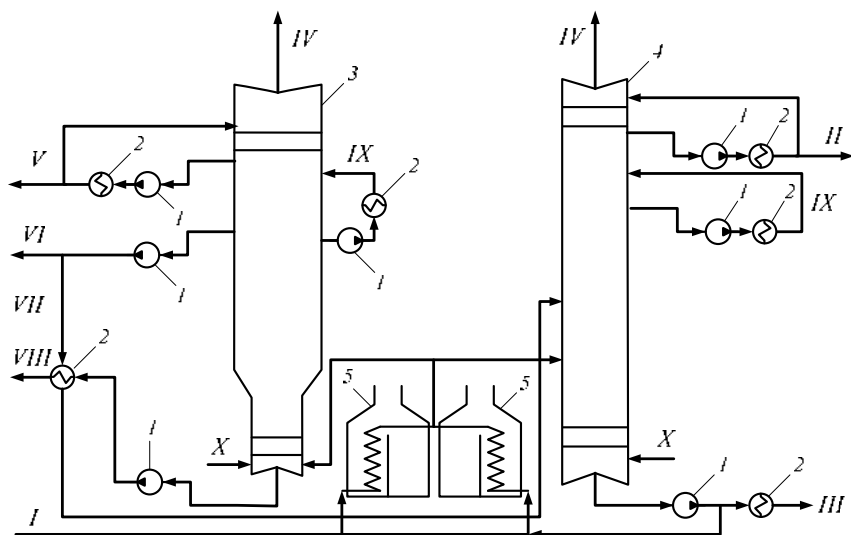


Рисунок 26. Принципиальная схема двухколонной вакуумной разгонки: 1 – теплообменники; 2 – насосы; 3 – ректификационные колонны; 4 – печь; I – мазут; II – боковой масляный погон 350–420°С; III – тяжелый масляный дистиллят 420–500°С; IV – пары и газы разложения к вакуумсоздающей аппаратуре; V – компонент дизельного топлива; VI – широкая фракция как сырье каталитического крекинга или гидрокрекинга; VII – широкая фракция для получения масляных дистиллятов; VIII – гудрон; IX – циркуляционное орошение; X – водяной пар.

На рис. 26 приведена принципиальная схема двухступенчатой перегонки мазута с получением масляных фракций. Горячий мазут с температурой 310–315°С из атмосферной колонны насосом прокачивается через нагревательную печь 5, где нагревается до 410–420°С и подается в первую вакуумную колонну 3. В колонне 3 происходит отделение широкой вакуумной фракции от тяжелого остатка – гудрона. Для улучшения отпарки широкой вакуумной фракции, снижения температуры испарения, в колонну 3 подается водяной перегретый пар в количестве 1–1,5% на сырье. Если широкая масляная фракция используется в качестве сырья для установок каталитического крекинга или гидрокрекинга, то она выводится с 6-й или 7-й тарелки первой колонны,

отдает свое тепло в теплообменниках и подается на установки для дальнейшей переработки. В зависимости от возможностей установок широкая фракция отбирается в пределах температур кипения 350–520°C.

При выработке широкой фракции с целью получения различных масел она дополнительно подогревается теплом гудрона в гудронных теплообменниках и подается во вторую вакуумную колонну 4 для четкой ректификации на узкие масляные фракции. Недостающее тепло вносится вниз колонны 4 в виде «горячей» струи за счет циркуляции отбираемого тяжелого масляного дистиллята фракции 420–490°C или 420–500°C через часть труб нагревательной печи. В колонну 4 также подается перегретый водяной пар.

Из второй колонны отбираются фракции 350–420°C и 420–500°C. Орошение колонн осуществляется за счет отбора части соответствующих верхних боковых погонов из колонн 3 и 4, охлаждения их в теплообменниках и холодильниках с последующей подачей холодных погонов на верхние тарелки. Избыток тепла снимается циркуляционными орошениями.

Несконденсированные пары и газы разложения отсасываются из колонн 3 и 4 вакуумсоздающими системами. С целью исключения загазованности территории установки газами разложения и сероводородом они после выброса из последней ступени паровых эжекторов направляются в нагревательную печь для сжигания.

Двухколонная схема вакуумной перегонки мазута имеет ряд преимуществ перед одноколонной: установка может работать как с получением широкой фракции, так и для получения узких масляных погонов с более четким разделением; более эффективно используется тепло нагретых потоков за счет осуществления в двух колоннах нескольких циркуляционных орошений.

Обычно вакуумные установки сооружают в едином комплексе с атмосферной ступенью, и таковой комплекс может работать по схеме трех- и четырехкратного испарения. В каждом конкретном случае выбор схемы установки является результатом многофакторного экономического анализа (качество сырья, потребности данного региона в ассортименте и количестве нефтепродуктов по ассортименту и др.).

6.4. Промышленные установки первичной переработки нефти

За период развития нефтеперерабатывающей промышленности нашей страны непрерывно производилось совершенствование установок. В последнее время на современных нефтеперерабатывающих заводах России в основном эксплуатируются установки по первичной переработке нефти комбинированного

типа, в которых процессы обессоливания и обезвоживания нефти, атмосферная перегонка нефти и вакуумная перегонка мазутов, процессы стабилизации бензиновых фракций, вторичной перегонки бензинов, защелачивание бензиновых и керосиновых фракций объединены в единую технологическую схему. Это обеспечивает улучшение ряда технико-экономических показателей как при строительстве их, так и при эксплуатации. Мощности этих установок колеблются в зависимости от времени начала эксплуатации заводов. На более старых заводах, введенных в эксплуатацию в конце 40-х – начале 50-х гг., еще имеются установки первичной переработки нефти с проектной мощностью 0,5–1,5 млн т/год. На заводах, введенных в эксплуатацию в 60-х и 70-х гг., получили более широкое распространение установки комбинированного типа мощностью 2, 3 и 6 млн т/год, например, ЭЛОУ-АТ-6 и ЭЛОУ-АВТ-6. Эти установки в указанные годы пущены в эксплуатацию на Киришском НПЗ и ряде других заводов.

В процессе их эксплуатации были выявлены как недостатки отдельных узлов, так и резервы, что позволило провести соответствующую модернизацию схем, аппаратов, оборудования, увеличить их проектные мощности на 25–30% и практически довести их до 8–9 млн т нефти в год. Замена печей в период капитальных ремонтов на обеих установках сначала в 1994 г. на установке ЭЛОУ-АВТ-6, а затем в 1996 г. на ЭЛОУ-АТ-6 на поставленные итальянской фирмой КТИ позволили довести КПД печей на установке ЭЛОУ-АВТ-6 до 80%, а на установке ЭЛОУ-АТ-6 до 90%. В период реконструкции установок применена микропроцессорная техника, особенно на установке ЭЛОУ-АТ-6, задействованная в управлении режимом горения печей и блоком ректификационных колонн (фирмой «Бейли»). Совместно фирмами «Петрохиминжиниринг» (г. Москва) и финской «НЕСТЕ» реконструирована вакуумная колонна, в которой клапанные тарелки заменены на три слоя насадки ВАКУ ПАК.

На обеих установках для подавления коррозии использованы схемы подачи ингибиторов и нейтрализаторов коррозии.

Проведены работы по изменению схемы теплообмена и строительству новых, дополнительных к проекту, трубчатых печей, разработанных институтами «ВНИПИнефть» и «ВНИИнефтемаш».

Все это позволило улучшить технико-экономические показатели работы обеих установок, повысило четкость ректификации, мощности технологических установок и значительно облегчило оперативное управление их работой. Кроме того, это обеспечило устойчивую работу установок с проведением капитального ремонта раз в 2 года и заложило базу для дальнейшего продления межремонтного пробега установок с капитальным ремонтом раз в 3 года.

6.5. Комбинированная установка ЭЛОУ-АВТ двукратного испарения нефти

Атмосферная перегонка нефти на таких установках осуществляется в одной колонне. Предпочтительным сырьем для них являются нефти с относительно невысоким содержанием бензиновых фракций и растворенных газообразных углеводородов. Пример установки такого типа – ЭЛОУ-АВТ-7 со вторичной перегонкой бензина, запроектированная ВНИПИ нефть по технологическому регламенту БашНИИ НП [38]. Установка предназначена для обессоливания и перегонки 6–7 млн т/г смеси нефтей. На установке вырабатывается следующий ассортимент фракций: C_2 – C_4 – сжиженный газ; C_5 – 90°C – компонент автомобильного бензина; 90–140°C – сырье каталитического риформинга для производства высокооктанового компонента автомобильного бензина; 140–250°C – авиационное турбинное топливо; 250–320°C – легкий компонент дизельного топлива для скоростных двигателей; 320–380°C – тяжелый компонент дизельного топлива для скоростных двигателей (подвергается гидроочистке); 380–530°C – сырье каталитического крекинга; гудрон – сырье висбрекинга для производства битумов.

Принципиальная технологическая схема установки представлена на рис. 27. Нефть, нагретая в регенеративных теплообменниках 2, поступает четырьмя параллельными потоками в электродегидраторы 3. Обессоливание проводится в две ступени с применением деэмульгатора. Соленая вода из электродегидраторов второй ступени вторично используется для промывки нефти на первой ступени. Кроме того, в качестве промывочной воды на второй ступени используют водные конденсаты, образующиеся от применения пара в процессе атмосферно-вакуумной перегонки. Это сократило количество загрязненных стоков, сбрасываемых с установки.

Обессоленная нефть насосом прокачивается через группу регенеративных теплообменников 2 и после нагрева двенадцатью параллельными потоками в трубчатой печи 4 поступает на перегонку в атмосферную колонну 5. Расчетная температура питания колонны 362°C обеспечивает массовую долю отгона нефти на уровне суммарного отбора дистиллятных фракций – 54,3%.

Отводимые с верха колонны пары бензина конденсируются в две ступени. На первой обеспечивается более низкое содержание газообразных углеводородов в составе орошения, чем в дистилляте. Несконденсированная газовая и жидкая фазы бензина совместно дополнительно охлаждаются и поступают в сырьевую емкость 9 дебутанизатора 10. В случае переработки нефти с повышенным содержанием газа (C_2 – C_4) – 2%, против 1,1% в проектном сырье – часть стабильного

Из атмосферной колонны 5 через отпарные колонны 6 одновременно отбирают три боковых погона: фракцию 140–250°C и два компонента дизельного топлива – фракцию 250–320°C и фракцию 320–380°C. Соотношение компонентов дизельного топлива подобрано так, чтобы балансовая смесь фракции 250–320°C с фракцией 320–380°C, прошедшей гидроочистку, при перегонке по методу ASTM D86 выкипала до 360°C на >> 90% об. и содержала до 1% серы (требования стандарта). Остатком атмосферной колонны является мазут. В низ атмосферной колонны и отпарных колонн 6 подается перегретый водяной пар.

110

Физическая стабилизация бензина проводится в дебутанизаторе 10. Отбор сжиженного газа составляет 94,5% от потенциала. Стабильный бензин содержит 0,5 % бутана и 0,0005 % сероводорода. Он выдерживает испытание на медной пластинке, не требуя защелачивания.

Вторичной перегонке в колонне 11 подвергается примерно 62% стабильного бензина, что связано с ограниченной потребностью во фракции 90–140°C, получаемой с низа этой колонны, с верха колонны 11 отбирают фракцию C_5 – 90°C.

Мазут после нагрева в печи 4 поступает на перегонку в вакуумную колонну 12. Верхним боковым погоном из вакуумной колонны отводится легкий вакуумный газойль, средним – фракция 380–530 °C и нижним – затемненная фракция. Остатком колонны является гудрон. В змеевик вакуумной печи и в низ колонны подается водяной пар. Через верх вакуумной колонны 12 отводятся несконденсированный газ, водяные пары и пары нефтяных фракций. После конденсации и охлаждения в газосепараторе 8 конденсат отделяется от газа и несконденсированных водяных паров. Смесь последних отсасывается трехступенчатым паро-эжекторным вакуумным насосом 13. Газы разложения поступают на сжигание (утилизацию) в вакуумную печь 4. Смесь водного конденсата и нефтяных фракций из вакуумсоздающей системы поступает на разделение в отстойник 14. Ловушечный нефтепродукт откачивается в легкий вакуумный газойль, конденсат – на ЭЛОУ.

В вакуумной колонне перегоняется 2,3 млн т мазута в год (74% от получаемого в атмосферной колонне). При этом обеспечивается выработка 1 млн т фракции 380–530°C, требующейся для полной загрузки имеющейся установки каталитического крекинга.

6.6. Комбинированная установка ЭЛОУ-АВТ трехкратного испарения нефти

В СССР и соответственно в России наибольшее распространение получили комбинированные установки первичной перегонки трехкратного испарения нефти [29–31].

Технологическая схема (рис. 28) следующая. Сырая нефть тремя параллельными потоками нагревается в теплообменниках 1 и далее пятью параллельными потоками последовательно проходит электродегидраторы 2 первой и второй ступени обессоливания. На прием сырьевого насоса в нефть вводят деэмульгатор и содо-щелочной раствор. На входе в электродегидраторы нефть смешивают с водой (используют также технологические водяные конденсаторы от атмосферно-вакуумной перегонки нефти).

Обессоленная и обезвоженная нефть дополнительно нагревается в теплообменниках 1 и поступает на разделение в колонну частичного отбензинивания 3. Уходящие сверху этой колонны углеводородный газ и легкий бензин конденсируют и охлаждают последовательно в аппаратах воздушного и водяного охлаждения 4 и направляют в емкость 5. Часть конденсата возвращается на верх колонны в качестве острого орошения. Газ и бензин отдельно перетекают в сырьевую емкость 5 дебутанизатора. Отбензиненная нефть с низа колонны 3 нагревается в змеевиках печи 6. Нагретая отбензиненная нефть после печи делится на два потока: первый поступает в низ колонны 3 в качестве горячей струи, второй – в качестве сырья в атмосферную колонну 7.

Смесь паров тяжелого бензина и водяных из атмосферной колонны конденсируется и охлаждается, последовательно пройдя аппараты воздушного и водяного охлаждения. Конденсат собирается в емкости 5, из которой часть тяжелого бензина возвращается на верх атмосферной колонны в качестве холодного орошения. Балансовый избыток его откачивается в сырьевую емкость 5 дебутанизатора 14, где он смешивается с углеводородным газом и легким бензином. В смеси бензинов газ полностью растворяется. С тарелок Т-8, Т-16–18 и Т-28–30 атмосферной колонны отбирают три боковых погона: фракции 180–220, 220–280, 280–350°С. Каждая фракция поступает в свою отпарную колонну 8. В нижнюю часть отпарных колонн 8 и атмосферной 7 подают перегретый водяной пар для отпарки легкокипящих фракций.

Кроме острого орошения, атмосферная колонна имеет два циркуляционных орошения, которыми отводится теплота ниже тарелок отбора фракций 180–230 и 230–280°С.

С низа атмосферной колонны отбирают мазут, который прокачивают шестью параллельными потоками через змеевик печи 9 в вакуумную колонну 10.

Верхним боковым погоном вакуумной колонны отбирают фракцию легкого вакуумного газойля. Часть его после охлаждения возвращается на верх колонны в качестве верхнего циркуляционного орошения.

Вторым боковым погоном из вакуумной колонны отбирают широкую масляную фракцию. Часть ее в виде горячего орошения насосом возвращают на ниже-расположенную тарелку, часть после охлаждения подают в вакуумную колонну как среднее циркуляционное орошение.

С нижней тарелки укрепляющей части вакуумной колонны имеется возможность отбора затемненной фракции при необходимости утяжеления гудрона. Часть ее может возвращаться в вакуумную колонну как нижнее циркуляционное орошение, часть – в состав загрузки вакуумной печи 9.

С низа вакуумной колонны отбирают гудрон. Часть его после охлаждения в теплообменнике может возвращаться в низ этой колонны, чтобы понизить температуру остатка до 320–330°C для предотвращения разложения. В низ вакуумной колонны 11 и в змеевик печи 10 подают водяной пар.

Смесь нефтяных и водяных паров, газы разложения с верха вакуумной колонны поступают в вакуумсоздающую систему. В конденсаторе 4 и газосепараторе 12 она разделяется на газовую и жидкую фазы. Газы отсасываются трехступенчатым парожеткторным вакуумным насосом 11. Конденсаты из вакуумсоздающей системы поступают в отстойник 13 для отделения нефтепродукта от водного конденсата.

Нестабильный бензин, предварительно нагретый в теплообменнике, поступает на физическую стабилизацию в дебутанизатор 14. С верха этой колонны отбирают фракцию C_2 – C_4 , которая проходит конденсатор-холодильник и поступает в емкость 5. Часть ее возвращают на верх дебутанизатора в качестве острого орошения, балансовым избытком является сжиженный углеводородный газ. Подвод тепла в низ дебутанизатора осуществляется циркулирующим через змеевик печи 15 остатком этой колонны.

Дебутанизированный бензин подвергают вторичной перегонке для получения узких фракций, используемых в качестве сырья каталитического риформинга. В колонне 16 из него отбирают фракцию C_5 – 105°C. Пары этой фракции, отводимые сверху колонны, конденсируют в аппарате воздушного охлаждения. Часть конденсата используют в качестве острого орошения колонны 16, избытком загружают колонну 18. Имеется возможность часть сырья в колонну 18 подать в парах. С верха колонны 18 отбирают фракцию C_5 – 62°C, с нижней части – 62–105°C. Пары фракции C_5 – 62°C конденсируют и охлаждают в аппарате воздушного охлаждения. Часть фракции C_5 – 62°C возвращают в качестве острого орошения на верх колонны 18, избыток после дополнительного охлаждения откачивают с установки. Остаток колонны 18 – фракция 62–105°C – может выводиться с установки как целевая либо при необходимости частично, или полностью загружаться в колонну 19 для разделения на фракции 62–85°C (бензольную) и 85–105°C (толуольную).

Остаток колонны 16 – фракцию 105–180°C – направляют на разделение в колонну 17, с верха которой получают фракцию 105–140°C, а с низа – 140–180°C.

Необходимую для проведения процесса ректификации теплоту подводят в низ колонн 16, 17 и 18 соответствующим остатком, циркулирующим через змеевик печи 15. Теплота в низ колонны 19 подводится через кипятильник 20.

Общий вид установки атмосферной перегонки нефти мощностью 6 млн т/г (ЭЛОУ-АТ-6) приведен на рис. 29.



Рисунок 29. Общий вид установки ЭЛОУ-АТ-6

Близкую к описанной выше схему имеют многие отечественные установки атмосферно-вакуумной перегонки.

Полученные при первичной перегонке нефти продукты не являются товарными и направляются на облагораживание (гидроочистка, депарафинизация) или на дальнейшую переработку путем деструктивных вторичных процессов. Эти процессы обеспечивают получение ценных компонентов топлива и мономеров для нефтехимического синтеза, углубление переработки нефти, а также более широкого ассортимента продукции НПЗ.

Ко вторичным деструктивным процессам относятся изомеризация, риформинг, термический и каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование, окисление гудрона в битумы. По масляному варианту соответствующие узкие фракции вакуумного газойля и гудрон направляются на последовательные процессы очистки и приготовления товарных масел.

Установка может работать с выключенным блоком вторичной перегонки. В этом случае стабильный бензин с низа стабилизатора 10 направляется в теплообменник, откуда поток через холодильник поступает на защелачивание и далее в резервуарный парк.

Для удаления следов воды фракцию 140–250°С осушают в электроразделителях.

Расходные показатели на 1 т перерабатываемой нефти: топливо жидкое 33,4 кг; электроэнергия 10,4 кВт·ч; вода оборотная 4,3 м³; водяной пар (1,0 МПа) со стороны 1,1 кг, собственной выработки – 48 кг.

На установке рационально используется тепловая энергия вторичных источников. За счет утилизации тепла горячих потоков производится около 35 т/ч пара высокого давления. В начале установка была запроектирована без блока ЭЛОУ, в процессе эксплуатации она была дооборудована этим узлом. На ряде нефтеперерабатывающих заводов производительность установки в результате дооборудования дополнительными аппаратами и сооружениями превысила проектную – 6 млн т/год и достигла 7–8 млн т/год.

Характеристика ректификационных колонн установки ЭЛОУ-АВТ-6 представлена в табл. 11.

Таблица 11

Характеристика ректификационных колонн*

Наименование аппарата	Позиция на рис. 27	Диаметр, м	Число тарелок	Расстояние между тарелками, мм	Тип тарелок**
Колонна частичного отбензинивания нефти	3	5	24	600	
укрепляющая часть			12	600	КП-2
отгонная часть			10	600	КП-4
Атмосферная колонна	7				
верхняя часть		5	15	700	КП-2
средняя часть		7	23	700	КП-2
нижняя часть		7	5	700	КП-2
Отгонная колонна	8	2	по 10	600	КП-2
Дебутанизатор бензина	14				
верхняя часть		2,8	21	600	КП-2
нижняя часть		3,6	19	600	КП-4
Колонны вторичной перегонки бензина	16	3,6	60	600	КП-2
	17	4,0	60	600	КП-2
	18	3,6	60	600	КП-2
	19	2,8	60	600	КП-2
Вакуумная колонна	10				
верхняя часть		6,4	4	600	КП-2
средняя часть		9	10	900	КП-2, СО-2
нижняя часть		4,5	4	600	СО-2

* Конструкция разработана ВНИИнефтемашем.

** Обозначения: КП-2 и КП-4 – клапанная прямоточная двухпоточная и четырехпоточная; СО-2 – ситчатая с отбойником двухпоточная.

Увеличение глубины отбора светлых из нефти (фракций до 350–360°C) является важнейшей задачей первичной перегонки нефти. Повышение четкости погоноразделения является также одной из важных задач перегонки, поскольку основные показатели качества дистиллятных фракций существенным образом зависят от их фракционного состава.

Однако непрерывное наращивание мощности установок первичной перегонки нефти без значительной их реконструкции привело к заметному ухудшению качества продуктов: наложение температур кипения между некоторыми дистиллятными фракциями достигло 100–150°C, температура начала кипения мазута стала на 40–50°C ниже температуры конца кипения дизельного топлива, а содержание в мазуте фракций до 350°C повысилось до 10–12%. При последующей переработке такого мазута содержание фракций дизельного топлива в вакуумном газойле доходило до 30%.

6.7. Установки атмосферной перегонки нефти

В атмосферной колонне осуществляется основное разделение нефти на дистиллятные фракции и мазут. По мере утяжеления фракций четкость разделения ухудшается вследствие уменьшения относительной летучести разделяемых фракций и флегмового числа. Флегмовые числа по секциям атмосферной колонны (под тарелкой отбора продуктов) при разделении частично отбензиненной нефти с содержанием 65% светлых (фракций до 360°C) в колонне с промежуточными циркуляционными орошениями под каждой отборной тарелкой меняются следующим образом:

	Флегмовое число	Выход, % (масс.)
Бензин	6,3	18,8
Реактивное топливо	1,65	18,3
Дизельная фракция	0,49	26,5
Мазут	0,07	31,2

Наибольшее значение флегмовое число имеет в верхней секции колонны, достаточно высокое оно и в следующей, нижележащей секции, однако в секции, расположенной ниже отбора фракции дизельного топлива (или атмосферного газойля), флегмовое число явно недостаточно. Низкие флегмовые числа в нижних секциях атмосферной колонны являются следствием недостатка тепла, вносимого в колонну. Поскольку все тепло в атмосферную колонну вносится с сырьем, для повышения четкости ректификации и увеличения глубины отбора светлых необходимо увеличивать долю отгона сырья за счет максимального его подогрева и понижения давления в колонне. Термическая стабильность тяжелых углеводородов позволяет нагревать нефть при атмосферной перегонке до

350–360°С, что обеспечивает долю отгона сырья, на 5–10% превышающую сумму отбора светлых в колонне. На результаты перегонки большое влияние оказывает давление.

В табл. 12 приведены данные о влиянии давления на процесс перегонки нефти для установки производительностью 6–8 млн т/г нефти.

При увеличении давления отбор дистиллятов уменьшается, при этом значительно ухудшается качество продуктов, т. е. четкость ректификации. Анализ работы промышленных колонн также подтверждает этот вывод: при повышенном давлении не удастся полностью отобрать светлые дистилляты, отбор их составляет 70–80% от потенциала; не достигается и ожидаемое увеличение производительности колонны.

Таблица 12

Влияние давления на процесс перегонки нефти

Параметры	0,17 МПа	0,5 МПа
Температура, °С:		
сырья	360	360
низа колонны	338	331
Отгон, % (масс.)	62	38
Отбор светлых, % (масс.) на сырье	52,4	35,2
Количество тепла, затраченного на нагрев сырья в печи, МВт	210	193
Количество тепла, отводимого в конденсаторах, МВт	162	122,5

В то же время переход на пониженное давление, близкое к атмосферному, и на умеренный вакуум порядка 400–800 гПа дает возможность не только повысить качество получаемых продуктов, но и улучшить технико-экономические показатели процесса. Перегонка при пониженном давлении и в вакууме позволяет отказаться от применения водяного пара и дает экономию в расходе тепла на 5%. В настоящее время разрабатываются перспективные схемы замены водяного пара потоком нефтепродуктов.

Весьма эффективно ступенчатое понижение давления перегонки отдельно в зонах питания и отпаривания для получения максимального отгона легких фракций и уменьшения расхода водяного пара при разделении дистиллятных фракций. Наибольшее понижение давления в отпарных секциях осуществляется при полной конденсации отгона (рис. 30 а). Сконденсированный отгон рекомендуется подавать в линию горячей струи первой колонны 1 в качестве испаряющего агента, в печь основной колонны 2, в колонну 2 в качестве орошения ниже или выше отбора бокового погона. Поскольку отгон представляет собой легкокипящие фракции соответствующего бокового погона, использование их в качестве орошения лежащих выше секций колонны является предпочтительным. По

мнению Т. М. Багирова [75], худшие показатели по качеству продуктов и по энергетическим затратам имеют схемы перегонки, использующие водяной пар или исходный поток нефти в качестве эжектирующего агента для понижения давления в отпарных секциях (рис. 30, б).

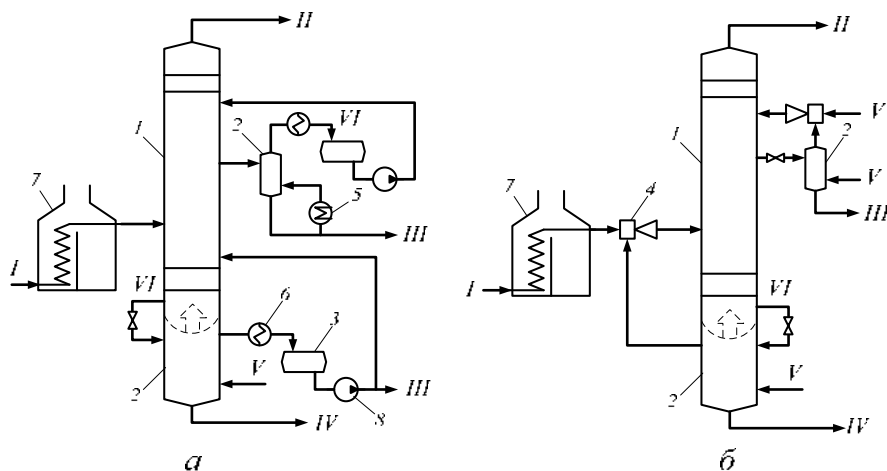


Рисунок 30. Схема перегонки нефти с пониженным давлением в отпарных секциях при полной конденсации отгона (а) или при эжектировании отгона (б): 1 – атмосферная колонна; 2 – отпарные секции; 3 – емкости; 4 – эжекторы; 5 – кипятильник; 6 – конденсаторы-холодильники; 7 – печи; I – нефть; II – головной погон; III – боковой погон; IV – остаток; V – водяной пар; VI – флегма.

6.8. Установки вакуумной перегонки мазута

Эффективность процесса вакуумной перегонки мазута, как и перегонки нефти, зависит как от параметров технологического режима, так и от конструктивных особенностей отдельных узлов блока: печи, трансферной линии, узла ввода сырья, конструкции тарелок, насадок и т. д.

Основное назначение вакуумной перегонки мазутов: получение широкой фракции 350–550°C (и выше) – сырья для каталитических процессов и дистиллятов для производства масел и парафинов. В отношении требований к качеству сырья эти две задачи различаются по четкости ректификации, но общим условием является максимальный отбор дистиллятов при минимуме потерь их с остатком. Эти требования влияют на технологические и конструктивные решения, а также аппаратурное оформление вакуумной перегонки мазута. К настоящему времени мощности вакуумных колонн достигают 3 млн т/г, а их диаметры увеличились до 8,6–9,0 м. В соответствии с повышением мощностей изменялись и конструкции вакуумных колонн.

В отечественной и зарубежной практике перегонка мазута осуществляется в основном по трем схемам, приведенным на рис. 31, *а*, *б*, *в*. Для масляно-парафинового варианта перегонки применяются все три схемы; для топливного (получение сырья каталитических процессов) – только схема *а*. Появление схем *б* и *в* вызвано повышением требований к четкости ректификации масляных дистиллятов и необходимостью сужения пределов их выкипания.

Состав мазута, поступающего на вакуумный блок из атмосферной колонны, регламентируется содержанием фракций, выкипающих до 350°C. Традиционно считают, что содержание светлых должно составлять не более 5% (масс.), так как их рост приводит к увеличению диаметра вакуумной колонны, затрудняет полную конденсацию паров на верху колонны и увеличивает загрузку вакуумсоздающей системы. Необходимо отметить, что содержание светлых фракций в мазуте определяется фракционным составом (а именно температурой конца кипения) получаемого в атмосферной колонне дизельного топлива.

Для регулирования (стабилизации) состава сырья вакуумной колонны и одновременно с этим повышения отбора светлых (до 98 % от потенциала) между атмосферной и вакуумной колоннами в некоторых патентах рекомендуют помещать буферную ступень испарения мазута.

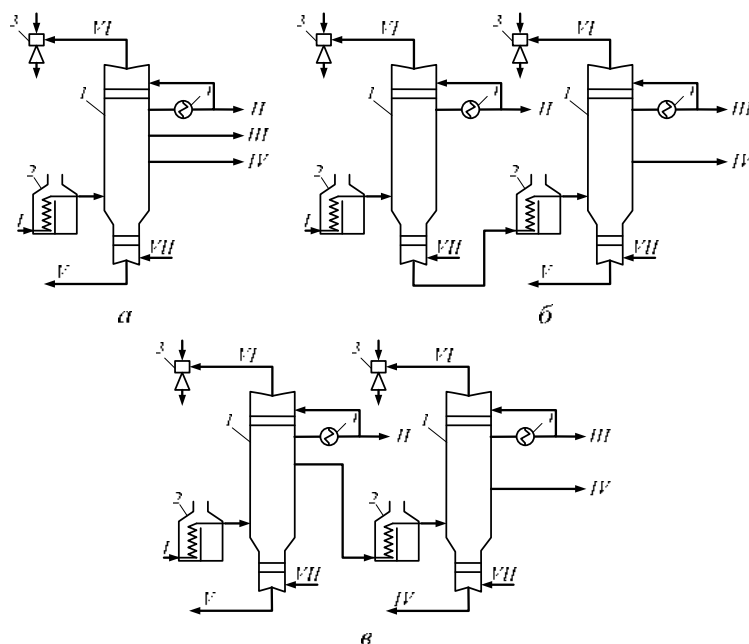


Рисунок 31. Варианты схем (*а*, *б*, *в*) вакуумной перегонки мазута: 1 – вакуумные колонны; 2 – печи; 3 – эжекторы; 4 – холодильники; I – сырье; II–IV – масляные фракции; V – гудрон; VI – несконденсированные пары и газы; VII – водяной пар.

Температура нагрева сырьевого потока (мазута) определяется температурой его термического разложения, которое ведет к образованию неконденсируемых газов разложения. На их откачку расходуется мощность вакуумсоздающей системы. При нагреве малосернистых мазутов до 410–415°C и сернистых до 400–410°C выход этих газов составляет 0,05–0,15% (масс.) на мазут при теплонапряженности поверхности нагрева труб печей 62,7–71 тыс. кДж/(м²·ч). Эти температуры нагрева близки к предельно допустимым. Минимальное давление на выходе из печи обеспечивается правильным подбором конструкции трансферной линии, связывающей печь с колонной, при этом минимизируется перепад давления между печью и вакуумной колонной. Рекомендуются следующие оптимальные значения параметров: длина трансферной линии не более 30 м (без резких поворотов и вертикальных участков), удельная массовая скорость потока мазута – не более 150 кг/(с·м²).

Схемы орошения вакуумных колонн определяют как отбор и качество продуктов, так и стабильность режима работы. Одной из существенных особенностей вакуумных колонн является использование верхнего орошения, предназначенного для полной конденсации паров, поэтому верхняя секция часто называется *конденсационной*.

Для полной конденсации паров вверху вакуумной колонны (по сравнению с атмосферной) требуется значительно больше тарелок циркуляционного орошения, чтобы обеспечить те же значения тепла конденсации.

Для расчета числа конденсационных тарелок верхнего циркулирующего орошения – ВЦО (n_T) рекомендуется следующая зависимость:

$$n_T = \frac{Q_{\text{ВЦО}}}{f_B \cdot q_{\text{Ц}}},$$

где $Q_{\text{ВЦО}}$ – количество тепла, отводимого ВЦО, кДж/ч; f_B – площадь зеркала барботажа одной тарелки, м²; $q_{\text{Ц}}$ – допустимая тепловая напряженность зеркала барботажа тарелки, кДж/м²·ч (для ВЦО рекомендуется 200–250 тыс. кДж/м²·ч).

Для создания максимального температурного напора и равномерной нагрузки на тарелки ВЦО рекомендуется схема порционной подачи охлажденной флегмы. Предполагается, что при такой схеме, кроме углубления конденсации и сокращения потерь сверху колонны, обеспечивается гибкость и стабильность режима верха колонны и вакуумсоздающего устройства. При проектировании иногда не учитывают специфику работы конденсационной части вакуум-

ной колонны. Это часто приводит к общему недостатку существующих высокопроизводительных вакуумных колонн – нехватке флегмы для полной конденсации и поддержания нужной температуры вверху конденсационной секции.

Промежуточное циркуляционное орошение (ПЦО) почти во всех вакуумных колоннах создается за счет подачи части охлажденного выводимого бокового погона на несколько тарелок выше его вывода. В вакуумных колоннах вторичной перегонки широкой масляной фракции ПЦО часто работает индивидуально, под тарелкой вывода бокового погона.

Количество ПЦО должно определяться исходя из того, какое число боковых погонов и в каком количестве выводится их колонны (или каково соотношение количеств этих погонов), а также исходя из требования к их качеству. При этом количество ПЦО определяет и объем паров в максимально нагруженном сечении колонны.

Во многих проектах нижнее циркуляционное орошение (НЦО) располагается на самых нижних тарелках концентрационной (укрепляющей) секции колонны (5-й, 6-й) или на 2–3 тарелки выше секции ввода сырья. НЦО играет роль конденсатора смешения и его не следует помещать вблизи ввода сырья, так как конденсируются и охлаждаются не только тяжелые, но и целевые компоненты (при однократной конденсации сложной смеси в жидкую фазу могут перейти практически все компоненты сырья). Для того чтобы свести к минимуму конденсацию и резкое охлаждение паров сырья, нижняя точка отвода тепла из колонны с помощью НЦО должна располагаться не менее чем на четыре-пять тарелок выше эвапорационного пространства.

Особенностью работы топливных вакуумных колонн является необходимость выделения широкой фракции 350–550°C и четкость отделения ее как от головки (фр. < 350°C), так и остатка. Выход широкой фракции составляет обычно 40–60% от мазута.

С точки зрения повышения четкости ректификации и создания благоприятных гидродинамических условий работы тарелок в колонне вывод широкой фракции рекомендуется осуществлять двумя потоками с разрывом между ними в 2–4 тарелки.

Обычно перегонка мазутов осуществляется с вводом водяного пара в низ отгонной части колонны в количестве 1–7% на мазут. Однако с позиций повышения эффекта отпарки углеводородных фракций существует верхний предел расхода пара в 1,5%. Подача водяного пара в вакуумную колонну вызывает следующие отрицательные эффекты:

- увеличение площади сечения колонны на 20–30%;

- разбавление потока углеводородных паров концентрационной части и соответствующее увеличение сопротивления массопередаче (снижение КПД тарелок);
- увеличение выноса углеводородной фракции с верха колонны;
- увеличение нагрузки на вакуумсоздающую систему.

К тому же экспериментально показано, что ввод водяного пара до 7% увеличивает высоту колонны на размер эквивалентной теоретической тарелки. Для вакуумных колонн это особенно важно. Исключение подачи водяного пара позволяет устранить вынос газойлевых фракций с верха вакуумной колонны, что снижает нагрузку на вакуумсоздающую систему.

Важным конструктивным элементом вакуумной колонны является узел ввода сырья и разделения паровой и жидкой фаз в сечении питания. От того, насколько полно отделена паровая фаза сырья от жидкой и насколько равномерно по сечению колонны они распределены, во многом зависит работа вакуумной колонны в части отбора дистиллятов и их качества (по содержанию смол, металлов и др.). Поэтому проектирование узла ввода питания имеет важное значение.

Наиболее типичные схемы предусматривают тангенциальный ввод сырья в колонну (рис. 32), который позволяет безударно вводить парожидкостной поток в сепарирующий короб, по ходу движения потока удалять из него прижимающуюся к перфорированной пластине жидкую фазу, исключать образование вторичных брызг в месте встречи потоков. Возможны и другие конструктивные решения.

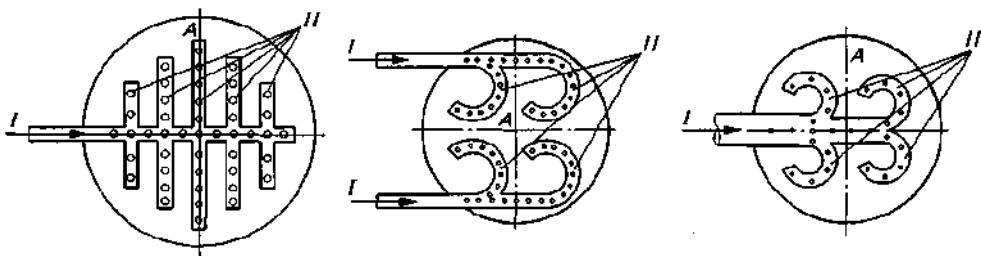


Рисунок 32. Варианты вводов парожидкостных потоков в зону питания вакуумных колонн: *A* – сечение зоны питания вакуумных колонн; *I* – общий поток питания; *II* – парожидкостные потоки в коллекторах-распределителях.

При проектировании вакуумных колонн можно рекомендовать установку поливихревых тарелок с местной циркуляцией жидкости и рассредоточенным по площади барботажа сливом. Такие тарелки имеют малое сопротивление,

устойчиво работают при малых плотностях орошения, характерных для вакуумных колонн (до $20 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$), создают тонкодисперсный газонасыщенный слой в зоне барботажа (решается проблема равномерного распределения жидкости по большой площади тарелки).

В настоящее время в России и за рубежом большое внимание уделяется созданию насадочных вакуумных колонн. На НПЗ бывшего СССР конкурируют несколько фирм: Koch-Glitch, Sulzer, Norton, ВНИИНефтемаш, ЗАО «Пиро» и другие, которые поставляют фактически однотипные насадки в виде пакетов насадочных секций. Насадки позволяют резко уменьшить перепад давления от сечения питания к верху колонны, что положительно отражается на отборах дистиллятов и их качестве в результате увеличения доли испарения в сечении питания и повышения четкости фракционирования.

Эффективность насадочных колонн в значительной степени определяется организацией равномерного орошения насадки жидкостью по всему сечению вакуумной колонны. Это достигается разработкой специальных оросительных коллекторов подачи жидкости, установкой промежуточных между насадочными секциями усреднительных перегородок, усреднительных тарелок. Насадки лучше всего работают в тех местах, в которых практически исключается отложение на их поверхности каких-либо осадков – засмоление, закоксовывание. Опыт эксплуатации насадочной вакуумной колонны на Киришском НПЗ показал, что насадки над сечением питания подвергаются закоксовыванию. Закоксованные насадки ремонту не подлежат.

Таким образом, там, где возможно забивание и закоксовывание фракционирующих устройств, оптимальным является сочетание насадок с традиционными отбойниками и тарелками.

Работа вакуумного блока зависит также и от конденсационно-вакуумсоздающей системы (КВС). Ранее в системах создания вакуума в барометрических конденсаторах для конденсации паров, выходящих с верха вакуумной колонны, использовалась вода, которая неизбежно загрязнялась нефтепродуктами, сернистыми соединениями и насыщалась газами, получающимися в процессе вакуумной разгонки мазута. На ряде заводов в качестве хладагента в конденсаторы стали подавать дизельное топливо (рис. 33).

Здесь первая и вторая ступени КВС сохранены как и в прежних системах, а третья – барометрический водяной конденсатор смешения – заменена на контакт паров с газойлевой фракцией в смеси с дизельным топливом. Кроме того, после этой ступени поставлен абсорбер, где абсорбент – дизельное топливо.

И, наконец, межэжекторный холодильник также работает на контакте дизельного топлива с парами из первой ступени эжектора.

При замене воды нефтепродуктом кроме конденсации происходит абсорбция углеводородов. Результаты абсорбции неконденсирующегося потока газа дизельным топливом, приведенные ниже, доказывают, что с подачей абсорбента происходит более полное поглощение углеводородов из газов, покидающих КВС.

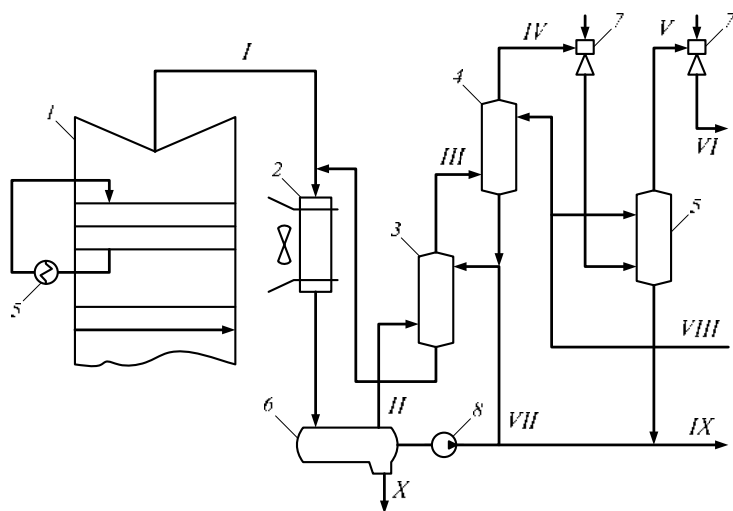


Рисунок 33. Конденсационно-абсорбционная вакуумсоздающая система: 1 – вакуумная колонна; 2 – конденсатор; 3 – конденсатор смешения; 4, 5 – абсорберы; 6 – сепарационная емкость; 7 – эжекторы 1-й и 2-й ступеней; 8 – насос; 9 – теплообменник; I – пары сверху колонны; II, III, IV, V – газы четырех ступеней конденсации; VI – парогазовая смесь на сжигание в печь; VII – газойль, сконденсированный сверху колонны; VIII – абсорбент (дизельное топливо); IX – дизельное топливо в смеси с газойлем в парк; X – конденсат водяного пара.

Углеводородный состав газов и паров после эжекторов приведен ниже (в % масс.):

	C ₁ –C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
Без подачи абсорбента	6,0	5,7	6,0	9,3	9,2	15,0	32,7	16,1
С подачей абсорбента	70,0	25,6	2,7	1,0	0,7	–	–	–

При использовании дизельной фракции в качестве абсорбента вакуумных газов содержание в них сернистых соединений уменьшается в 3,5–4 раза. Температура абсорбента 30°C, кратность 4,3–8,6.

Подача дизельной фракции в барометрический конденсатор позволила отказаться от подачи водяного пара в низ вакуумной колонны во избежание обводнения дизельной фракции.

Наиболее простым и радикальным решением схемы КВС является предложенная недавно схема [39], показанная на рис. 34. Здесь, кроме первой ступени (ВЦО), все остальные ступени заменены стояком с жидкостными эжекторами – верхним (одним) струйным жидкостным эжектором и ниже расположенными вихревыми эжекторами. Рабочей жидкостью в эжекторах является легкая газойлевая фракция, полностью исключающая водяной пар. При такой системе эжекции полностью исключается также водяной пар, подаваемый обычно вниз колонны, и стриппинги, так как система струйных и вихревых эжекторов способна поддерживать остаточное давление наверху колонны около 15 мм рт. ст. (2 кПа), что вполне обеспечивает вакуумную ректификацию без подачи водяного пара. Таким образом, система жидкостной эжекции – экологически самая совершенная.

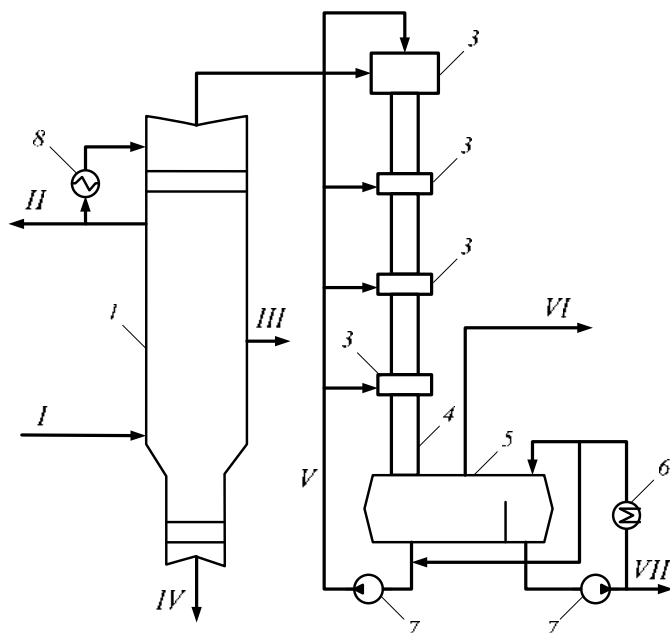


Рисунок 34. Четырехступенчатое создание вакуума жидкостными эжекторами: *I* – вакуумная колонна; *2* – жидкостной струйный эжектор; *3* – вихревые эжекторы; *4* – стояк; *5* – емкость; *6* – водяной холодильник; *7* – насосы; *I* – мазут; *II* – ВЦО; *III* – газойль; *IV* – гудрон; *V* – циркулирующий нефтепродукт; *VI* – газ; *VII* – избыток продукта.

Создание вакуума в колонне взаимосвязано с подачей водяного пара в колонну, так как чем больше пара, тем больше вынос газойлевых фракций через верх колонны и тем больше расход энергоресурсов на создание вакуума в колонне. Поэтому появилось решение: в колонну водяной пар не подавать и эжектором создавать пониженное остаточное давление наверху колонны (4–5 мм рт. ст. или 0,6–0,7 кПа).

Вакуумная перегонка без водяного пара была названа «сухой вакуумной перегонкой» (СВП) в отличие от «мокрой вакуумной перегонки» (МВП), когда колонна работает с вводом водяного пара.

Таблица 13

Сравнительные характеристики «мокрой» и «сухой» перегонки для двух НПЗ

Показатели	НПЗ–1		НПЗ–2	
	МВП	СВП	МВП	СВП
Производительность, м ³ /сут	4740	4210	7100	7100
Выход УВГ, % (об.)	64,4	63,3	62,2	64,9
Температура, °С:				
верха колонны	104	104	104	104
на входе сырья	403	404	366	404
Давление в зоне питания, кПа	17,1	4,9	7,6	4,1
Конец кипения УВГ, °С	571	571	532	566
Расход пара, т/ч:				
вниз колонны	8,6		2,3	
на эжекторы	4,2	1,9	6,0	3,3

В табл. 13 для двух НПЗ приводится сравнение «мокрой» и «сухой» перегонки.

6.9. Вторичная перегонка бензиновой и дизельной фракций

Вторичная перегонка бензинового дистиллята предназначена для получения из него узких фракций, которые используют как сырье каталитического риформинга для получения индивидуальных ароматических углеводородов – бензола, толуола, ксилолов. Для этого бензиновый дистиллят разделяют на фракции 62–85°С (бензольную), 85–115(120)°С (толуольную) и 115(120)–140°С (ксилольную). Более тяжелая фракция 140–180°С используется как сырье каталитического риформинга для получения высокооктанового компонента бензина.

Вторичная перегонка бензинового дистиллята представляет собой либо самостоятельный процесс, либо чаще всего является частью комбинированной установки ЭЛОУ-АВТ с блоком вторичной перегонки.

Характеристика сырья и продуктов блока вторичной перегонки фракций приведена в табл. 14.

Приведенные данные показывают, что бензиновые фракции имеют низкие октановые числа и чем фракция тяжелее, тем ниже ее октановое число (всего 30 для фракции 140–180°С). Это обусловлено химическим углеводородным составом прямогонных бензинов, в которых преобладают нефтеновые и парафиновые углеводороды (нормального строения). Для повышения октановых чисел го-

ловная фракция н. к. -62°C (преобладает *n*-пентан) направляется на изомеризацию, а более тяжелые фракции – на каталитический риформинг (ароматизацию): узкие фракции – для получения индивидуальных ароматических углеводородов, а широкая – для повышения октанового числа.

Таблица 14

Характеристика сырья и продуктов блока вторичной перегонки бензина

Фракция, °С	Плотность при 20 °С, кг/м³	Содержание серы, % (масс)	Октановое число (моторный метод)	Фракционный состав, перегоняется, °С		
				10%	50%	90%
Сырье						
н.к. –180	733	0,08	45,5	85	121	162
Продукты						
н.к. –62	646	0,007	70	–	–	–
62–85	695	0,02	53	70	72	79
85–120	723	0,04	48	93	103	114
120–140	744	0,07	40	124	127	132
140–180	766	0.14	30	144	155	175

Схема блока вторичной перегонки бензина на комбинированной АВТ производительностью 3 млн т/год приведена на рис. 35.

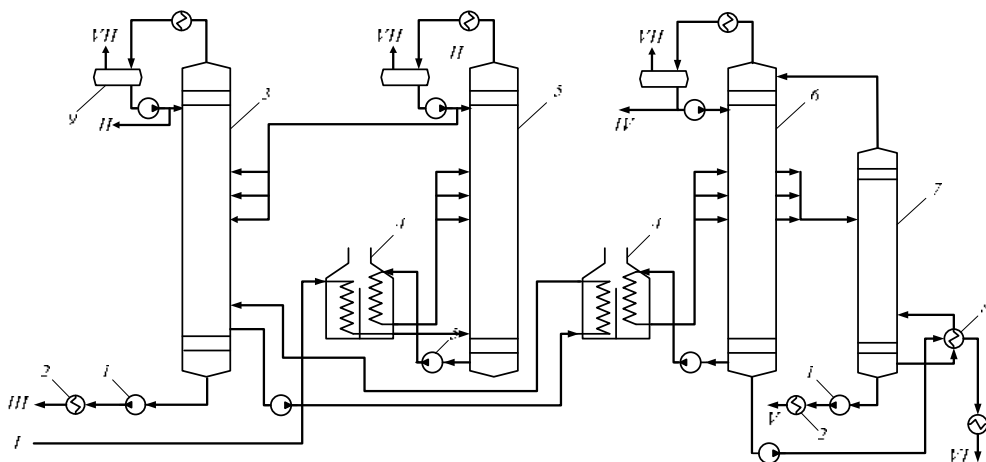


Рисунок 35. Схема блока вторичной перегонки бензина: 1 – насосы; 2 – конденсаторы-холодильники; 3, 5, 6 – фракционирующие колонны; 4 – печи; 7 – отпарная колонна; 8 – кипятильник; 9 – емкости-сепараторы верхнего продукта; I – широкая бензиновая фракция; II – н.к. -62°C ; III – $62-85^{\circ}\text{C}$; IV – $85-120^{\circ}\text{C}$; V – $120-140^{\circ}\text{C}$; VI – $140-180^{\circ}\text{C}$.

Сырье – фракция н. к. -180°C (или н. к. -140°C) – после подогрева в печи 4 до 150°C при степени испарения после подогрева 23% подается во фракционирующую колонну 5 блока вторичной перегонки (возможно распределение сырья в колонне на 2–4 тарелки). Пары фракции н. к. -85°C с верха колонны 5 поступают

в конденсаторы-холодильники 2. Фракция н. к.–85°С после охлаждения примерно до 35 °С собирается в емкости 9, откуда часть забирается насосом 1 и возвращается в колонну 5 в качестве орошения, а избыток поступает в колонну 3 в качестве сырья. С низа колонны 5 фракция 85–180°С (или 85–140°С) направляется в колонну 6. Пары фракции н. к.–62°С с верха колонны 3 проходят в конденсаторы-холодильники 2, а оттуда в емкость 9. Избыток фракции н. к.–62°С выводится с установки через холодильник 9. Фракция 62–85°С с низа колонны 3 забирается насосом и через холодильник 9 выводится с установки.

Пары фракции 85–120°С из колонны 6 после конденсации и охлаждения в конденсаторах-холодильниках 2 подаются в емкость 9, откуда забираются насосом 1. Часть фракции направляется в колонну 6 как орошение, а избыток после холодильника выводится с установки. Фракция 120–140°С выводится из колонны 6 как отпарной погон и подается в отпарную колонну 7. Пары с верха отпарной колонны возвращаются в колонну 6. С низа отпарной колонны стабильная фракция 120–140°С забирается насосом и через холодильник 9 выводится с установки. Тяжелая бензиновая фракция 140–180°С с низа колонны 6 прокачивается через кипятильник 8 холодильник 2 в мерники. Температура низа колонн 3, 5, 6 поддерживается циркуляцией нижних продуктов с помощью насосов через печи 4. Колонны блока вторичной перегонки характеризуются данными табл. 15.

Температура низа колонн колеблется в пределах 120–170°С, что обусловлено подачей значительного количества тепла извне.

Таблица 15

Параметры работы колонн вторичной перегонки

Параметр	Колонны (по рис. 21)			
	3	5	6	7
Давление наверху колонны, МПа	0,3	0,2	0,2	1,2
Температура, °С:				
верха	104	78	105	130
низа	170	122	168	–
Диаметр, м	3	2	3	1,2
Число тарелок, шт.	60	60	60	8
Кратность орошения	2:1	2,5:1	1,5:1	–
Расстояние между тарелками, мм	500	500	500	500

На установках АВТ разной модификации и производительности источником тепла в колоннах вторичной перегонки может служить тепло горячих потоков установки, водяной пар с давлением до 12 атм (0,6–1,0 МПа), продукт, выходящий с низа колонн и циркулирующий через трубчатые подогреватели (печи). Не-

достаток подогрева в печах – наличие на установке дополнительных огневых точек, а также возможность частичного разложения бензиновых фракций. В отдельных случаях не исключается возможность использования пара высокого давления.

Обычно в основной ректификационной колонне атмосферного блока АВТ отбирают дизельную фракцию в виде двух боковых погонов: легкого (180–240°C) – компонент зимнего и тяжелого (240–350°C) – компонент летнего дизельного топлива. Однако в случае необходимости выделения *n*-алканов C_{10} – C_{18} (жидкие парафины) используют вторичную перегонку широкой дизельной фракции. На основе *n*-алканов C_{10} – C_{18} получают сырье для производства синтетических моющих средств – линейный алкилбензол (ЛАБ), линейный алкилбензол-сульфонат (ЛАБС). Жидкие парафины выделяют из узкой дизельной фракции – 200–320°C или 180–305°C адсорбцией на цеолитах на установках «Парекс». Наряду с жидкими парафинами получают депарафинизат – компонент дизельного топлива с температурой застывания минус 60–70°C.

Такая технология переработки прямогонной газойлевой фракции с получением синтетических моющих средств и низкозастывающих компонентов дизельного топлива освоена на ряде НПЗ, например на Киришском НПЗ [15].

7. Вторичные методы переработки нефти

Вторичная нефтепереработка (вторичные процессы) представляет собой разнообразные процессы переработки нефтепродуктов, полученных методом прямой гонки. Эти процессы сопровождаются деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах углеводородов и изменением их природы, то есть являются химическими процессами.

7.1. Классификация вторичных процессов переработки нефти

Вторичные процессы нефтепереработки весьма многообразны. Они подразделяются:

а) По назначению на:

- процессы, проводимые с целью повышения выхода легкокипящих фракций за счет высококипящих (крекинг);
- процессы, проводимые с целью изменения углеводородного состава сырья (риформинг);
- процессы синтеза индивидуальных углеводородов (алкилирование);
- процессы удаления из нефтепродуктов примесей (гидроочистка).

б) По условиям протекания на:

- термические процессы, протекающие под воздействием высоких температур и давлений;
- каталитические процессы, протекающие под воздействием высоких температур в присутствии катализаторов.

в) По состоянию перерабатываемого сырья на:

- процессы в жидкой фазе;
- процессы в паровой фазе.

Важнейшими из вторичных процессов является термический и каталитический крекинг, риформинг, алкилирование, коксование и гидроочистка нефтепродуктов.

Термокрекинг при повышенном давлении (2–4 МПа) предназначен для производства компонента автомобильных топлив из остаточных продуктов (например, мазутов), вторичных или тяжелых дистиллятных фракций, а также их смесей. В настоящее время процесс относят к разряду малоэффективных и неперспективных.

Висбрекинг – процесс легкого термкрекинга при невысоком давлении (до 2 МПа) и температурах до 500°C. Предназначен для получения компонента котельных топлив из тяжелых нефтяных остатков (например, гудрона) или для получения дистиллятного продукта – сырья для производства специальных углеродных материалов (например, пека). Относится к разряду развиваемых сегодня процессов, так как позволяет решать ряд маркетинговых и сезонно-производственных проблем.

Коксование – процесс термопереработки нефтяных остатков и их смесей с тяжелыми газойлями при невысоком давлении (до 0,2–0,3 МПа) с целью производства дистиллятов, служащих сырьем для производства компонентов моторных топлив и нефтяного кокса с одновременным отбором жирного газа.

Пиролиз – жесткая форма термопереработки углеводородного сырья (от газообразного до жидкого) при температурах 700–900°C и невысоком давлении с целью получения олефинсодержащего газа (сырья для процессов полимеризации, алкилирования и производства продукции нефтехимии).

Производство битумов предназначено для получения дорожных, строительных, кровельных и других марок битумов путем термоокисления тяжелых нефтяных остатков и их смесей с рядом побочных технологических продуктов (экстрактов селективной очистки масел, асфальтитов процесса деасфальтизации, смол пиролиза, крекинг-остатков и др.) при температурах 230–270°C в присутствии кислорода воздуха.

Производство технического углерода и пека – процесс термообработки жидкого или газообразного углеводородного сырья (продуктов пиролиза, крекинга, коксования, экстракции и др.) при температурах до 2000°C. Существующие печной, диффузионный или термические способы производства технического углерода (сажи) включают стадии разложения сырья с образованием технического углерода, охлаждения сажегазовой смеси и улавливание из нее сажи, очистку и грануляцию последней.

Тенденция развития процессов термической деструкции (термкрекинга, висбрекинга, коксования, пиролиза) и их соотношение в регионах мира различна.

В США, преследующих цели максимального производства автобензинов, процесс коксования развивали преимущественно для получения дистиллятов для дальнейшей деструктивной переработки вторичного сырья в процессах каталитического крекинга и гидрокрекинга. В Западной Европе, где сохраняется потребность в топочных мазутах для ТЭЦ, широко развивался процесс висбрекинга с целью снижения вязкости нефтяных остатков и уменьшения расхода

средних первичных и вторичных дистиллятов на приготовление котельного топлива. В Японии по сравнению с Америкой и Западной Европой и висбрекинг, и коксование развиты слабо, там предпочитают процессы гидродеструкции.

В России сложилась иная картина. Процесс коксования применяют в основном для удовлетворения потребностей в нефтяном коксе, при этом дистилляты коксования, как правило, не подвергают последующей деструктивной переработке.

Процесс висбрекинга, как в Западной Европе, применяют для переработки гудронов вакуумных блоков (остающихся от использования гудрона в коксовании, производстве масел и битумов) с целью обеспечения требуемой вязкости топочных мазутов. В зарубежной практике для улучшения потребительских свойств топочных мазутов наряду с термическими процессами применяют процессы каталитического крекинга и гидрокрекинга мазута, прямого и непрямого гидрообессеривания мазутов. В России пока отсутствуют технологии и оборудование для каталитического крекинга и гидрокрекинга непосредственно мазутов.

7.2. Крекинг нефтепродуктов

Крекингом называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина. Различают термический и каталитический крекинг. Термический крекинг проводится при температурах от 420 до 550°C и давлениях до 5 МПа. В настоящее время термический крекинг используется для получения ограниченного числа продуктов: котельного топлива из гудрона (висбрекинг), высокоароматизированного сырья, сырья для технического углерода (сажи), α -олефинов для производства моющих веществ. Для получения светлых нефтепродуктов, в том числе бензина, используется преимущественно метод каталитического крекинга.

Термодинамическая стабильность углеводородов в процессах крекинга и пиролиза.

При высоких температурах углеводороды подвергаются разнообразным превращениям. Это первичные реакции деструкции, приводящие к образованию продуктов с меньшей молекулярной массой и вторичные реакции изомеризации и конденсации, в результате которых образуются продукты с той же или большей молекулярной массой. Для оценки возможных превращений углеводородов при переработке важную роль играет их термодинамическая стабиль-

ность. Мерой стабильности с достаточной степенью точности может служить величина изобарно-изотермического потенциала образования углеводородов $\Delta G_{об}^{\circ}$, который является функцией температуры по уравнению (9).

$$\Delta G_{об}^{\circ} = -R \times T \times \ln K_p. \quad (9)$$

В табл. 16 приведены значения $\Delta G_{об}^{\circ}$ углеводородов различных классов с одинаковым числом атомов углерода и углеводородов одного класса (алканов) с различным числом атомов углерода.

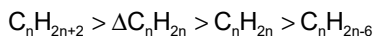
Таблица 16

**Значения изобарно-изотермического потенциала образования углеводородов $\Delta G_{об}^{\circ}$,
кДж/моль углерода**

Углеводород	Формула	Температура, °К		
		298	800	1200
Гексан	C_6H_{14}	-0,29	—	—
Циклогексан	C_6H_{12}	31,8	317,9	554,9
Гексен-1	C_6H_{12}	87,6	—	—
Бензол	C_6H_6	129,9	221,2	300,5
Метан	CH_4	-50,8	-2,3	41,0
Этан	C_2H_6	-32,9	66,6	151,6
Пропан	C_3H_8	-23,5	127,4	255,4
Бутан	C_4H_{10}	-17,1	185,0	355,1

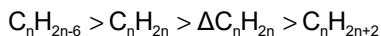
Из таблицы можно сделать следующие выводы:

1. При низкой температуре (298 К) углеводороды различных классов, но с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле, по уменьшению их стабильности располагаются в ряд (ряд термической стабильности):



парафины > нафтенy > олефины > ароматические

2. Термодинамическая устойчивость углеводородов всех классов понижается с ростом температуры, но в различной степени, поэтому, при высокой температуре (температуре крекинга и пиролиза) положение углеводородов в ряду термической устойчивости меняется:



ароматические > олефины > нафтенy > парафины

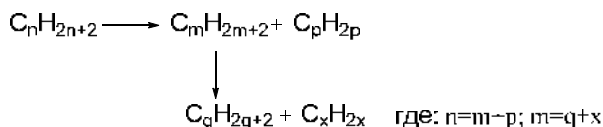
3. Термическая устойчивость углеводородов одного класса падает с увеличением их молекулярной массы (числа атомов углерода).

Таким образом, при температуре крекинга, в первую очередь, деструкции подвергаются алканы и нафтенy преимущественно с высокой молекулярной массой, а наиболее устойчивыми являются ароматические углеводороды и ал-

кены. В результате в продуктах крекинга накапливаются ароматические углеводороды и низшие алкены, которые затем вступают во вторичные реакции полимеризации.

Реакции превращения углеводородов при крекинге могут быть сведены к следующим типам:

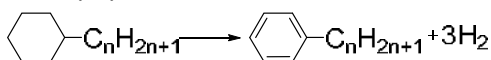
1. Термическая деструкция алканов по схеме



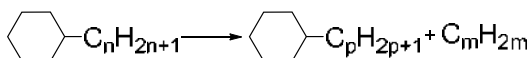
При этом в соответствии с рядом термической устойчивости, из продуктов реакции деструктируются далее в первую очередь алканы. Для низших алканов помимо реакции деструкции по связи С–С, энергия которой равна 315–370 кДж/моль, становится возможной и реакция дегидрирования с разрывом связи С–Н, энергия которой составляет 380–410 кДж/моль и становится соизмеримой с первой. Поэтому в газе крекинга всегда содержится водород.

2. Превращения нафтеных, в том числе реакции:

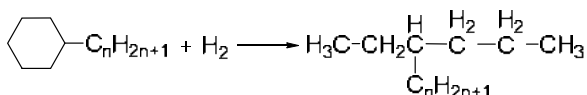
дегидрирования



деалкилирования

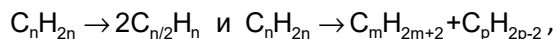


гидрирования с разрывом цикла

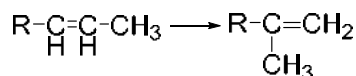


3. Превращения алкенов, в том числе реакции:

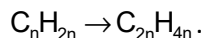
деструкции с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов



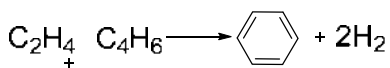
изомеризации



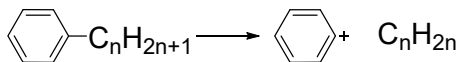
полимеризации



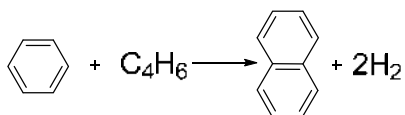
4. Синтез и превращения ароматических углеводородов по реакциям конденсации алкенов и алкадиенов, например:



деалкилирования



конденсации с алкадиенами



Из этих реакций реакции деструкции алканов и алкенов, деалкилирования и превращения ароматических углеводородов протекают по радикально-цепному механизму, а реакции термического распада наftenов по молекулярному механизму.

Относительный выход жидких продуктов (бензин и крекинг-остаток или смола пиролиза), газа (крекинг-газ или газ пиролиза) и твердого остатка (кокс или сажа) зависит, во-первых, от вида сырья. Разные виды сырья различаются по соотношению водорода и углерода: в этане на каждый атом углерода приходится 3 атома водорода, в бутане – 2,5, в циклогексане – 2, в ароматических компонентах еще меньше. Очевидно, что относительно легкое сырье (углеводородные газы и бензин) даст при расщеплении больше газа и мало кокса; наоборот, из тяжелых нефтепродуктов с высоким содержанием углерода (особенно имеющих много ароматических компонентов) получится значительное количество кокса и меньше газа.

Также глубина превращения крекируемого сырья и выход целевого продукта – бензина зависят от температуры, времени пребывания сырья в зоне высоких температур и давления.

С ростом температуры выход бензина сначала увеличивается вследствие ускорения деструкции нестабильных тяжелых углеводородов, а затем падает в результате разложения образовавшихся легких углеводородов до газообразных продуктов. Аналогичное влияние на выход бензина оказывает и время контактирования, и давление. Поэтому для повышения выхода бензина процесс крекинга ведут при умеренно повышенном давлении, а для увеличения выхода газа – при пониженном давлении.

Таким образом, максимальный выход бензина при крекинге достигается при некоторых оптимальных значениях параметров процесса.

Каталитический крекинг является основным процессом, направленным на углубление переработки нефти. В качестве сырья используют вакуумные дистилляты, или даже мазуты и гудроны (после их соответствующей подготовки), а

также газойлей вторичного происхождения. Целевым назначением процесса является получение высококачественного компонента автобензина с октановым числом 85–93 (ИМ).

Характерной особенностью процесса каталитического крекинга является перераспределение (диспропорционирование) водорода. Это явление связано с тем, что в системе протекают одновременно как реакции дегидрирования с образованием алкенов, полимеризующихся на поверхности катализатора до кокса, так и реакции гидрирования и образования насыщенных соединений. Таким образом, в процессе крекинга одни молекулы обедняются водородом, а другие им насыщаются.

Состав газов каталитического и термического крекинга различен [20]. В газах каталитического крекинга преобладают углеводороды C_3 и C_4 , но в то же время в них содержится больше водорода, чем в газах термического крекинга.

В табл. 17 сопоставлены данные по продуктам термического и каталитического крекинга.

Таблица 17

Сопоставление продуктов реакций при термическом и каталитическом крекинге

Исходные углеводороды	Термический крекинг	Каталитический крекинг
Парафины	Главный продукт – парафины C_2 с большой примесью C_1 и C_3 , много нормальных олефинов от C_3 до C_5 ; мало алифатических углеводородов изостроения	Главный продукт – парафины C_3 – C_6 , мало нормальных олефинов выше C_4 ; алифатические углеводороды главным образом изостроения
Нормальные олефины	Кратная связь перемещается медленно; скелетная изомеризация происходит в малой степени	Кратная связь перемещается быстро; скелетная изомеризация происходит в значительной степени
Изоолефины	Перераспределение водорода идет медленно и не избирательно для третичных изоолефинов. Крекируются примерно с такой же скоростью, как парафины	Перераспределение водорода – избирательно для третичных изоолефинов. Крекируются со значительно большей скоростью, чем соответствующие парафины
Нафтенy	Крекируются с меньшей скоростью, чем парафины	Крекируются быстрее, чем нормальные парафины с соответствующим числом атомов C
Алкилароматические (с цепями C_1–C_2)	Крекируется боковая алкильная цепь	Крекируется боковая алкильная цепь непосредственно у кольца
Алкилароматические (с цепями C_3 и выше)	Крекируется с меньшей скоростью, чем парафины	Крекируется с большей скоростью, чем парафины

Обычно одним из лучших критериев интенсивности побочных реакций является отношение выходов бензина и кокса. Высокое отношение указывает на преобладание желательных реакций. Низкое отношение выходов бензина и

кокса указывает на интенсивное протекание нежелательных побочных реакций. К желательным реакциям относятся изомеризация, гидрирование, циклизация и ароматизация (неглубокая) олефинов; эти реакции ведут к высокому выходу парафиновых углеводородов изостроения и ароматических углеводородов, выкипающих в пределах температур кипения бензина, и высокому отношению изо- и нормальных парафиновых углеводородов. Нежелательные реакции (крекинг, дегидрогенизация и полимеризация олефинов, алкилирование и конденсация углеводородов) приводят к высоким выходам водорода и кокса, низкому выходу олефинов и к получению сравнительно тяжелых газойлей, при этом выход бензина и его октановое число снижаются.

При каталитическом крекинге образуется значительное количество газа, богатого пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциями (сырье для производства различных высокооктановых эфиров, алкилатов и других ценных компонентов моторного топлива). Установки каталитического крекинга являются также поставщиком сырья для химической промышленности: из газойлей крекинга получают сажевое сырье и нафталин, тяжелый газойль может служить сырьем для производства высококачественного «игольчатого» кокса.

Крекинг нефтяного сырья в настоящее время получил широкое распространение в нефтеперерабатывающей промышленности, так как имеет ряд особенностей. К ним относятся:

- высокая скорость процесса, в 500–4000 раз превышающая скорость процесса термического крекинга;
- увеличенный выход бензинов с большим содержанием изоалканов и малым содержанием алкенов, характеризующихся высоким октановым числом и стабильностью при хранении;
- большой выход газообразных продуктов, содержащих углеводороды C_1 – C_4 , являющихся сырьем для органического синтеза;
- возможность проведения процесса в заданном направлении и получение продуктов определенного состава;
- использование сырья с высоким содержанием серы вследствие гидрирования сернистых соединений и выведения их в газовую фазу.

Важнейшим направлением превращений при каталитическом крекинге являются реакции алканов, которые подвергаются реакциям деструкции и изомеризации. Каталитический крекинг осуществляют на *алюмосиликатных катализаторах* – типичных катализаторах ионных реакций. В их присутствии реакции расщепления углеводородов идут не по свободнорадикальному механизму, как

при термическом крекинге, а по ионному, через промежуточную стадию положительно заряженных карбониевых ионов.

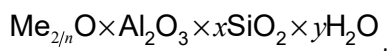
В настоящее время наибольшее развитие получили системы каталитического крекинга «флюид» (ККФ), т. е. с «кипящим» слоем катализатора, использующие микросферический цеолитсодержащий катализатор. Современные катализаторы крекинга содержат в своем составе 3–20% мас. цеолита, равномерно распределенного в матрице. Преобладающей формой цеолитсодержащего катализатора являются микросфероиды.

К катализаторам, используемым в каталитическом крекинге, предъявляются следующие требования:

- селективность;
- высокая активность при температуре крекинга;
- стабильность активности;
- устойчивость к истиранию, действию высоких температур и водяного пара.

Таким требованиям в наибольшей степени соответствуют цеолиты типа X и Y в редкоземельной обменной форме или в ультрастабильной форме, и поэтому они находят преимущественное применение при синтезе катализаторов крекинга.

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой следующей общей формулы:



где n – валентность катиона металла; x – мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; y – число молей воды.

В настоящее время известно 34 природных и около 100 разновидностей синтетических цеолитов, однако практическое применение имеют пока несколько типов. Цеолиты типа X и Y, используемые для синтеза цеолитсодержащих катализаторов крекинга, являются структурными аналогами природного цеолита фожазита и имеют отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равное соответственно 2,3–3,0 и 3,1–6,0.

На рис. 36, а представлена установка каталитического крекинга с микросферическим алюмосиликатным катализатором, который контактирует с сырьем в псевдоожиженном слое [19]. В качестве сырья здесь использовался сначала лег-

кий, а позднее вакуумный газойль. Подобные установки активно эксплуатировались до середины 60-х гг. прошлого столетия до открытия цеолитных катализаторов.

Цеолитсодержащие алюмосиликатные катализаторы резко увеличили выход высокооктанового бензина в процессе крекинга, но потребовали серьезных конструктивных изменений в реакторно-регенераторном блоке. Реактор с псевдоожиженным слоем был заменен лифт-реактором, где и протекали основные реакции крекинга вакуумного газойля (рис. 36, б).

В 1980-е гг. в сырье начали добавлять мазут, а в некоторых случаях проводили крекинг только мазута светлых нефтей. Для этого конструктивно был изменен ввод сырья при его контакте с катализатором, усовершенствованы циклоны реактора, в регенераторе появилась секция охлаждения катализатора (рис. 36, в). В сырье или в катализатор добавляли пассиватор тяжелых металлов для снижения их отравляющего действия. Для уменьшения выхода оксидов серы в газах регенерации в катализатор вводили добавки, связывающие серу при выжиге кокса и переводящие ее в реакторе в сероводород.

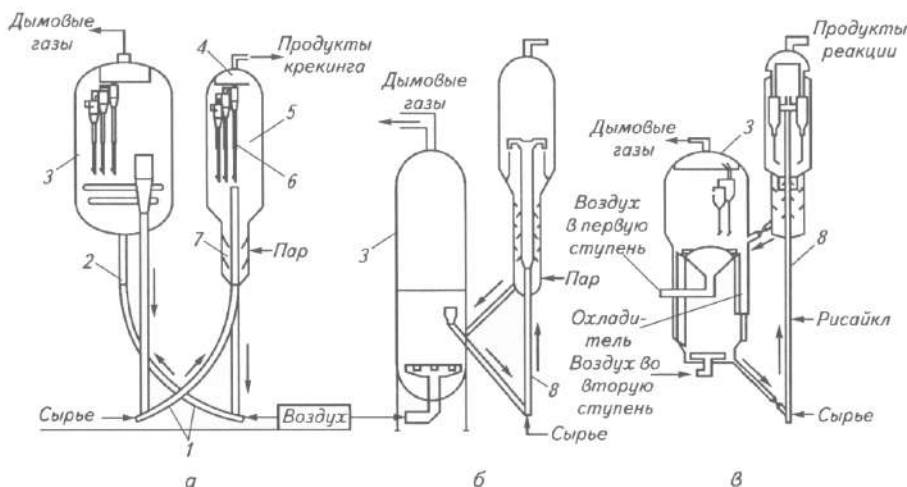


Рисунок 36. Реакторно-регенераторный блок установки каталитического крекинга с микро-сферическим катализатором: а – с «кипящим» (псевдоожиженным) слоем катализатора; б – с лифт-реактором; в – с лифт-реактором и двухступенчатым регенератором; 1 – пневмотранспорт; 2 – цилиндрическая камера; 3 – регенератор; 4 – сепарационная камера; 5 – реактор с концевым кипящим слоем; 6 – циклон; 7 – десорбер; 8 – лифт-реактор.

На современных установках температура крекинга составляет 520–530°C, давление 0,15 МПа. Реактор современной конструкции представляет собой пря-

моточный лифт-реактор постоянного или переменного сечения, заканчивающийся отбойными пластинками, разделительными циклонами, зоной форсированного кипящего слоя [45].

Особую разновидность крекинг-процессов представляет *гидрокрекинг*, он относится к так называемым гидрогенизационным процессам нефтепереработки. Гидрокрекинг находит все большее применение, т. к. обеспечивает более высокие выходы моторных топлив по сравнению с каталитическим крекингом, а сочетание процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга позволит создать оптимальные схемы переработки нефти с максимальным выходом и требуемым ассортиментом моторных топлив.

Процесс проводится в среде водорода при высоких температуре (260–450°C) и давлении (5–20 МПа), в присутствии *бифункциональных катализаторов*, катализирующих одновременно реакции расщепления, изомеризации и гидрирования углеводородов.

Подобные сложные контактные системы содержат гидрирующий компонент – оксиды и сульфиды элементов VI группы Периодической системы (хром, молибден, вольфрам) и деструктурирующий и изомеризующий компонент – цеолиты, алюмосиликаты или оксид алюминия. Кроме того, широко используются более сложные композиции, включающие элементы VI и VIII групп Периодической системы, – хроматы и хромиты никеля, кобальта, железа; молибдаты кобальта, никеля и железа; вольфраматы никеля, кобальта и железа или же их соответствующие сульфопроизводные.

Сырьем для гидрокрекинга служат тяжелые нефтяные дистилляты (газойли прямой гонки и каталитического крекинга), мазут, гудрон. Происхождение сырья имеет решающее значение для условий проведения процесса, а также оказывает существенное влияние на свойства полученных продуктов. Технологические условия гидрокрекинга, а также его аппаратное оформление различаются в зависимости от свойств сырья.

Реактор гидрокрекинга (рис. 37) представляет собой цилиндрический аппарат со сферическими днищами. Ввиду высокого теплового эффекта реакции необходимо вводить хладагент непосредственно в реактор. По этой причине катализатор не укладывается сплошным слоем, а располагается на 2–4 специальных решетках с промежутками между отдельными слоями. Под решетки через специальные распределители вводят хладагент.

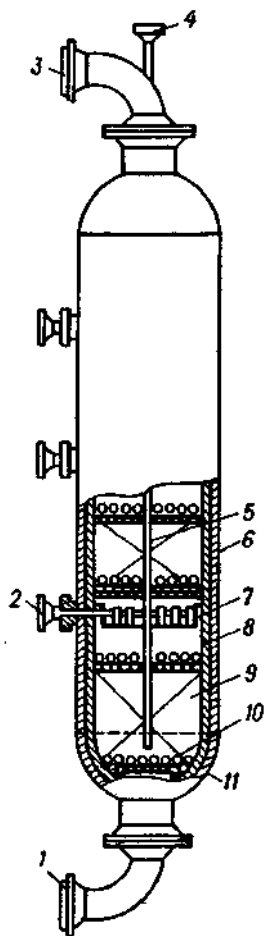
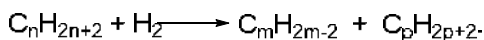
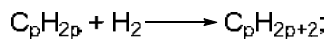


Рисунок 37. Реактор гидрокрекинга: 1 – штуцер вывода продуктов реакции; 2 – штуцер ввода охлаждающего газа; 3 – штуцер ввода газо-сырьевой смеси; 4 – штуцер для термомпары; 5 – решетка; 6 – корпус; 7 – распределительная тарелка; 8 – футеровка; 9 – катализатор; 10 – фарфоровые шары.

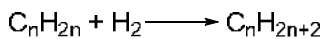
Важнейшая особенность гидрокрекинга заключается в том, что в нем наряду с реакциями распада тяжелых углеводородов сырья, свойственными крекинг-процессу, протекают реакции гидрирования образовавшихся продуктов распада.

Основными реакциями при гидрокрекинге являются:

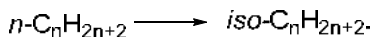
1. Деструкция высокомолекулярных алканов и алкенов и дегидрирование продуктов деструкции:



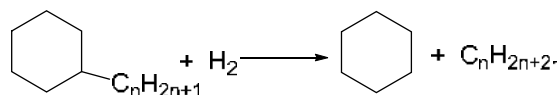
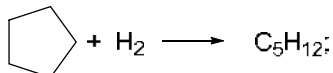
2. Гидрирование алкенов сырья, что в условиях гидрокрекинга термодинамически более вероятно, чем их полимеризация и циклизация:



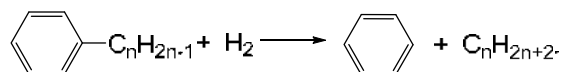
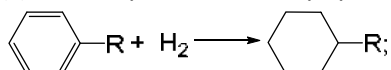
3. Изомеризация алканов:



4. Распад, дециклизация (гидрогенолиз) и деалкилирование наftenов, например:



5. Деалкилирование и гидрирование ароматических углеводородов:



Таким образом, при гидрокрекинге, в отличие от каталитического крекинга, легче всего вступают в превращения ароматические полициклические соединения и образуются с высоким выходом легкие насыщенные углеводороды, в том числе изостроения. При этом одновременно с реакциями углеводородной части сырья происходит гидрирование и удаление неуглеводородных соединений – гидроочистка нефтепродуктов.

В целом применение гидрокрекинга позволяет повысить глубину нефтепереработки нефти и получить бензин высокого качества, не содержащий сернистых соединений.

Процесс гидрокрекинга используется для производства автомобильных бензинов, реактивного и дизельного топлива, сырья для нефтехимического синтеза и, в частности, для получения бензина с высоким содержанием изоалканов для добавки к бензину риформинга с целью снижения в нем содержания ароматических углеводородов.

Гидрокрекинг является одним из наиболее экологически чистых процессов нефтепереработки. В комплекс гидрокрекинга, как правило, входят установки очистки газов от сероводорода, регенерации кислых стоков и производства серы

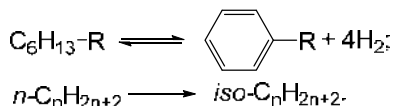
(серной кислоты), позволяющие полностью регенерировать и утилизировать технологические отходы. Топливом для печей служит очищенный от сероводорода собственный газ процесса.

7.3. Каталитический риформинг нефтепродуктов

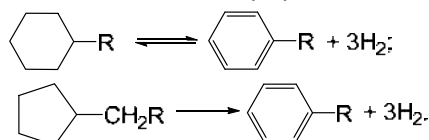
Риформингом называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов.

В условиях каталитического риформинга превращениям на катализаторе подвергаются углеводороды всех классов. Важнейшими реакциями при этом являются следующие:

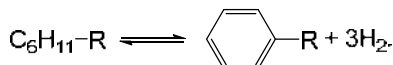
1. Дегидроциклизация и изомеризация алканов.



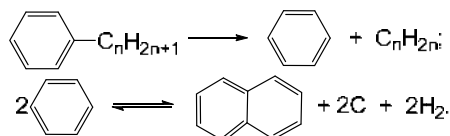
2. Дегидрирование шестичленных нафтенов и изомеризация с расширением цикла и дегидрирование пятичленных нафтенов.



3. Циклодегидрирование алкенов.



4. Деалкилирование и дегидроконденсация ароматических углеводородов.



Основные реакции каталитического риформинга – дегидрирование нафтен и дегидроциклизация парафинов – протекают со значительным тепловым эффектом. В свою очередь, реакции ароматизации в процессе риформинга сопровождаются изомеризацией и гидрокрекингом углеводородов. Теплота реакций изомеризации невелика, а гидрокрекинг протекает с выделением тепла, которое частично компенсирует эндотермический эффект основных реакций риформинга.

Реакции ароматизации являются высокотемпературными. Температура процесса риформинга зависит от применяемого катализатора и достигает 740–800 К.

Реакции конденсации приводят к образованию кокса, отлагающегося на поверхности катализатора и дезактивирующего его. Чтобы уменьшить отложение кокса процесс риформинга проводят в атмосфере водорода. Однако повышение давления водорода смещает равновесие реакций дегидрирования и дегидроциклизации влево. Поэтому оптимальное парциальное давление водорода в процессе риформинга определяется совместным влиянием обоих факторов. Очевидно, что интенсивность отложения кокса на катализаторе зависит от давления водорода: она незначительна при высоком давлении и весьма существенна при низком. Так как высокая закоксованность катализатора вызывает необходимость его регенерации, то в зависимости от давления процесс риформинга может проводиться в двух технологических вариантах:

- без регенерации катализатора и
- с регенерацией катализатора (ультраформинг).

Выбор катализатора риформинга определяется механизмом реакций, протекающих на нем. Реакции гидрирования и дегидрирования протекают по окислительно-восстановительному механизму и катализируются металлами, реакции изомеризации и гидрокрекинга протекают по ионному механизму и катализируются кислотами. Поэтому в каталитическом риформинге используются бифункциональные катализаторы состава $(Me + Al_2O_3)$, где Me = молибден, платина, рений, Al_2O_3 – катализатор изомеризации, промотируемый фторидами и хлоридами металлов, являющийся одновременно носителем. Процесс осуществляют при 470–540°C под давлением в присутствии водорода.

В соответствии с природой катализатора различают следующие разновидности процесса риформинга:

- платформинг (катализатор – платина);
- рениформинг (катализатор – рений).

Наиболее сложной по устройству на установках платформинга является аппаратура реакторного блока: реакторы, печи, теплообменники, кипятильники, холодильники.

Реактор представляет собой цилиндрический аппарат, выполненный из стали. В верхней части имеется штуцер для ввода газо-сырьевой смеси. Применяют реакторы как с аксиальным (осевым) вводом газо-сырьевой смеси (рис. 38), так и с радиальным вводом (рис. 39).

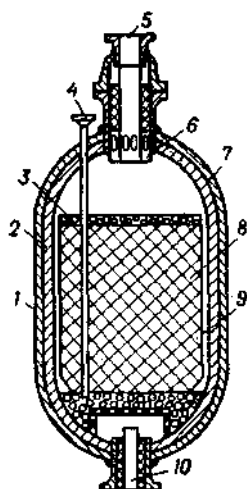


Рисунок 38. Реактор риформинга с аксиальным вводом: 1 – корпус; 2 – футеровка; 3 – фарфоровые шарики; 4 – штуцер для термопары; 5 – штуцер для ввода сырья и газа; 6 – распределитель; 7 – днище; 8 – катализатор; 9 – перфорированный стакан с сеткой; 10 – штуцер для вывода продуктов реакции.

Катализатор размещается в стальном стакане реактора сплошным слоем. Над и под слоем катализатора находятся фарфоровые шары диаметром 16 и 20 мм для предотвращения уноса катализатора.

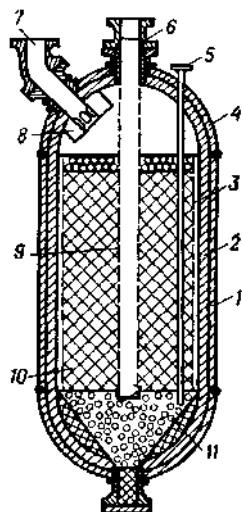


Рисунок 39. Реактор риформинга с аксиальным вводом: 1 – корпус; 2 – футеровка; 3 – перфорированный стакан с сеткой; 4 – днище; 5 – штуцер для термопары; 6 – штуцер для вывода продуктов реакции; 7 – штуцер для ввода сырья и газа; 8 – распределитель; 9 – перфорированная труба с сеткой; 10 – катализатор; 11 – фарфоровые шарики.

Высокой активностью и селективностью обладают полиметаллические катализаторы, содержащие Pt, Cd и Re, стабильно работающие без регенерации до одного года. Все катализаторы на основе платины чувствительны к каталитическим ядам, к числу которых относятся соединения серы, азота и некоторых металлов. Поэтому сырье перед подачей на операцию риформинга подвергается гидроочистке и сушке.

8. Технология глубокой переработки нефти

В настоящее время возможности нефтепереработки многих стран мира для удовлетворения растущих потребностей в моторных топливах за счет увеличения объемов добычи нефти практически исчерпаны [1]. Для решения этой актуальнейшей проблемы представляют интерес следующие направления сбалансированного развития нефтепереработки, двигателестроения и потребления моторных топлив [2].

В схемах как зарубежных, так и отечественных НПЗ топливного профиля получил развитие ряд вариантов переработки нефти, сочетающих углубляющие каталитические и термические процессы, а также технологии по облагораживанию получаемых дистиллятов.

При комбинировании нескольких технологических процессов в единую централизованно управляемую установку в сочетании с укрупнением достигается:

- экономия капитальных вложений в результате сокращения оборудования, инженерных сетей, увеличения плотности застройки;
- экономия эксплуатационных затрат в результате снижения удельных расходов энергии, пара, топлива и охлаждающей воды, а также в результате сокращения численности обслуживающего персонала;
- снижение потерь нефтепродуктов и количества стоков и, следовательно, количество вредных выбросов в окружающую среду.

Нефтеперерабатывающая промышленность вырабатывает исключительно широкий ассортимент (более 500 наименований) газообразных, жидких и твердых нефтепродуктов [16]. Однако нас интересует только та группа нефтепродуктов, которая относится к нефтехимическому сырью, а именно:

1. Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.).
2. Сырье для пиролиза (нефтяные и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции, олефинсодержащие газы и др.).
3. Парафины и церезины. Вырабатываются как жидкие (получаемые карбамидной и адсорбционной депарафинизацией нефтяных дистиллятов), так и твердые (получаемые при депарафинизации масел). Жидкие парафины являются сырьем для получения белкововитаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностно активных веществ.

А также ряд других нефтепродуктов специального назначения (сырье для технического углерода, присадки к топливам и маслам, деэмульгаторы, элементная сера, водород и др.).

8.1. Модели комбинированных установок

Наиболее часто комбинируют следующие процессы:

- ЭЛОУ-АВТ (АТ);
- гидроочистка бензина – каталитический риформинг;
- гидроочистка вакуумного газойля – каталитический крекинг – газоразделение;
- сероочистка газов – производство серы;
- вакуумная перегонка – гидроочистка – каталитический крекинг – газофракционирование;
- деасфальтизация – селективная очистка;
- депарафинизация – обезмасливание.

В отечественной нефтепереработке разработаны следующие модели комбинированных установок:

1. неглубокой переработки нефти ЛК-бу производительностью 6 млн т/год;
2. углубленной переработки нефти ГК-3 производительностью 3 млн т/год;
3. переработки вакуумного газойля Г-43-107 производительностью 2 млн т/год;
4. переработки мазута КТ-1, включающей в свой состав комбинированную установку Г-43-107 и секции вакуумной перегонки мазута и висбрекинга гудрона;
5. переработки мазута КТ-1у, отличающейся от КТ-1 использованием процесса легкого гидрокрекинга вместо гидроочистки вакуумного газойля;
6. переработки мазута КТ-2, отличающаяся от предыдущей использованием глубоковакуумной перегонки с отбором фракции 350–540°С (и отсутствием процесса висбрекинга).

Модели 1–4 внедрены на ряде НПЗ страны и показали высокую их эффективность. Так, по сравнению с набором отдельно стоящих установок, на комбинированной установке КТ-1 капитальные и эксплуатационные затраты ниже соответственно на 36% и 40%, площадь застройки меньше в 3 раза, а производительность труда выше в 2,5 раза.

Основные технологические процессы, входящие в состав отечественных комбинированных установок приведены в табл. 18.

Таблица 18

Набор технологических процессов, входящих в состав отечественных комбинированных установок

Технологический процесс	ЛК-6у	ГК-3	ГК-43-107	КТ-1	КТ-1у	КТ-2
ЭЛОУ-АВ	+	—	—	—	—	—
ЭЛОУ-АВТ	—	+	—	—	—	—
Вакуумная перегонка мазута	—	—	—	+	+	—
Глубоковакуумная перегонка мазута	—	—	—	—	—	+
Вторичная перегонка бензина	—	+	—	—	—	—
Гидроочистка бензина	+	+	—	—	—	—
Гидроочистка керосина	+	—	—	—	—	—
Гидроочистка дизельного топлива	+	—	—	—	—	—
Гидроочистка вакуумного газойля	—	—	+	+	—	—
Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля	—	—	—	—	+	+
Каталитический риформинг бензина	+	—	—	—	—	—
Каталитический крекинг вакуумного газойля	—	+	+	+	+	+
Газофракционирование	+	+	+	+	+	+
Висбрекинг гудрона	—	+	—	+	+	—

Все модели детально рассмотрены в [40], здесь приведем для рассмотрения только установку Г-43-107. В состав этой установки (рис. 40) входят секции: гидроочистки вакуумного дистиллята, каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного дистиллята, газофракционирования.

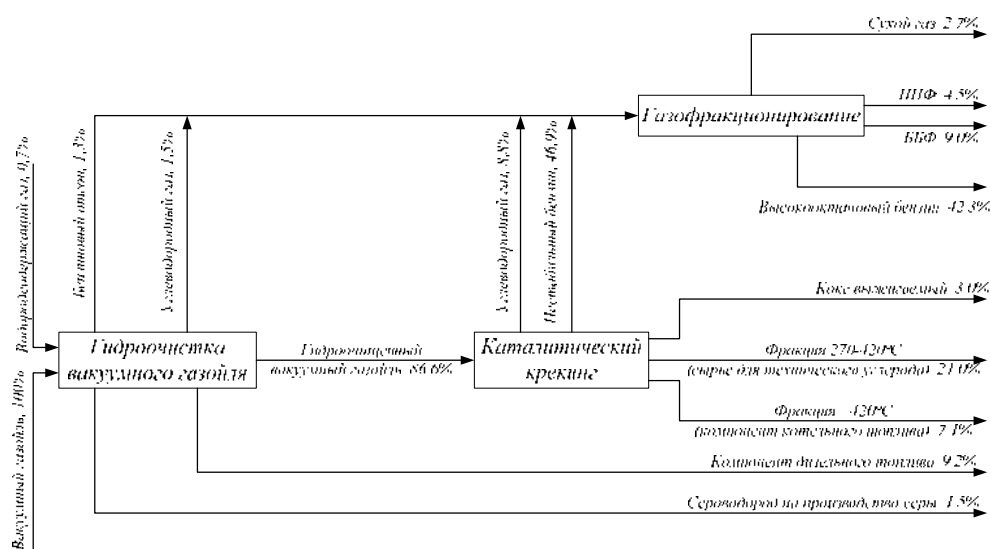


Рисунок 40. Блок-схема комбинированной установки Г-43-107

Следует отметить, что данная система каталитического крекинга напоминает «Флексикрекинг» компании Exxon и является самой удачной из действующих российских установок каталитического крекинга, так как выявляет все преимущества цеолитсодержащих катализаторов.

Установка позволяет получить высокий выход бензина, пропан-пропиленовой (ППФ), бутан-бутиленовой (ББФ) фракций, что делает установку конкурентоспособной на международном уровне.

8.2. Переработка нефтезаводских газов

В процессах переработки углеводородного сырья образуется в среднем 5–20% мас. углеводородных газов (предельных и непредельных, нормальных и изостроения). Нефтезаводские газы – смесь технологических и природных, содержащих в нефтях газов. Каждый компонент этих газов находит свое рациональное использование либо как сырье для других технологических процессов, либо как компонент моторного, бытового или технологического топлива, либо как экстрагент или хладагент.

При переработке предельных углеводородных газов в зависимости от назначения получают фракции:

- метан-этановую (сухой газ), иногда этановую – сырье для пиролиза или хладагент на установках глубокой депарафинизации масел;
- пропановую – сырье пиролиза, бытовой сжиженный газ и хладагент для производственных установок;
- изобутановую – сырье установок алкилирования, производств синтетического каучука и МТБЭ, ЭТБЭ;
- бутановую, используется для получения бутадиена, в качестве бытового сжиженного газа и компонента автобензинов;
- пентановую – сырье для процессов пиролиза, изомеризации и т. д.

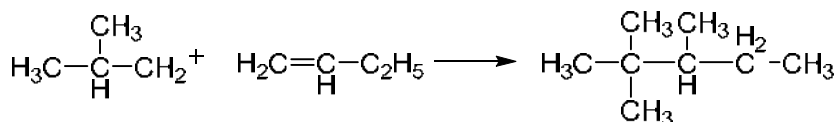
Продуктами переработки непредельного углеводородного сырья являются следующие фракции:

- пропан-пропиленовая – сырье процессов полимеризации и алкилирования, а также других нефтехимических производств;
- бутан-бутиленовая – сырье установок алкилирования для производств метилэтилкетона, полиизобутилена, синтетического каучука и др.;
- этан-этиленовая и пентан-амиленовая, используемые как нефтехимическое сырье.

Для получения высокооктановых автобензинов с требуемыми экологическими характеристиками необходимо, наряду с ароматизированными риформатами, вовлекать в состав товарных бензинов изомеризаты, алкилаты, кислородсодержащие соединения (эфиры и спирты).

В нефтепереработке *алкилированием* называют реакцию между олефином (например, этиленом или изобутиленом) и парафином (например, изобутаном), приводящую к образованию более тяжелых соединений разветвленной структуры, обладающих высоким октановым числом. Полученные продукты часто используют в качестве компонентов наиболее ходовых марок компаундированного бензина.

Основная реакция процесса алкилирования изобутана олефинами, используемого в нефтепереработке, – присоединение бутилена к изобутану:



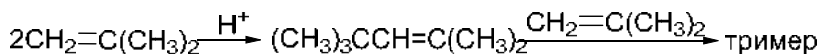
На первых установках алкилирования экзотермический процесс осуществляли в жидкой фазе при температуре 5–20°C в присутствии серной кислоты. В качестве катализатора можно также применять безводный фтористый водород (при 25–45°C) или хлористый алюминий. Парафин берут в избытке, чтобы подавить реакцию между двумя молекулами олефина (полимеризацию).

В настоящее время существуют технологии прямого и косвенного алкилирования. Прямое алкилирование бывает гомогенным (фтористо-водородным или сернокислотным) и гетерогенным (технология Alkilene). Примером косвенного алкилирования является технология ZnAlk.

Каталитическое алкилирование широко внедрено в промышленности и лежит в основе производства не только алката – высокооктанового компонента автобензина, но и многих других продуктов и полупродуктов для выпуска синтетических каучуков, пластмасс, эмульгаторов и т. п.

Термин «*полимеризация*» в нефтепереработке относится к каталитическому превращению газообразного олефина в жидкие непредельные олигомеры. На первых установках по полимеризации нефтяного сырья с высоким содержанием олефинов использовали термический процесс (при температуре 500°C); однако позднее был разработан каталитический процесс, что позволило повысить выходы и упростить управление реакцией. Если катализатором служит кизельгур, пропитанный фосфорной кислотой, то при температуре 150–220°C и давлении 3,5–5,0 МН/м² (35–50 атм) достигается 90%-ная конверсия олефина.

Используют также другие катализаторы, такие, как серная кислота, хлористый алюминий и силикат алюминия:



Так как основным продуктом являются олефины (до 70–95%), то установки полимеризации считаются неперспективными для выпуска высокооктанового компонента бензина, считается, что высокое содержание олефинов в моторном топливе приводит к загрязнению воздуха. Поэтому новых установок не строят, а существующие следует реконструировать.

Под *изомеризацией* в нефтепереработке подразумевают перегруппировку *n*-парафинов в разветвленные изомеры. Как уже отмечалось, реакции изомеризации в небольшой степени протекают в некоторых из уже рассмотренных процессов, например при каталитическом риформинге. В качестве исходного сырья для изомеризации используют *n*-бутан, *n*-пентан и *n*-гексан. Процесс проводят на бифункциональных катализаторах, обладающих дегидро-гидрирующей и кислотной активностями. Активные центры, как металлические, так и кислотные, в отсутствие водорода быстро отравляются в результате закоксовывания катализатора. Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводится под повышенным давлением при циркуляции водородсодержащего газа.

В современных бифункциональных катализаторах изомеризации *n*-алканов в качестве металлического компонента используются платина и палладий, а в качестве носителя – фторированный или хлорированный оксид алюминия, а также алюмосиликаты или цеолиты, внесенные в матрицу оксида алюминия.

Алюмоплатиновые фторированные катализаторы (российский ИП-62 с содержанием 0,5% Pt) позволяют осуществить процесс изомеризации при 360–420°C и называются высокотемпературными. Металлцеолитные катализаторы (российский ИЦК-2, содержащий 0,8% Pt на цеолите CaY) используются при 230–380°C (в зависимости от типа цеолита) и названы среднетемпературными. Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные хлором, низкотемпературные, такие, как НИП-66 и НИП-74, применяют при 100–200°C. Наибольшее распространение в настоящее время получили процессы низкотемпературной и среднетемпературной изомеризации.

Сырьем установок изомеризации могут быть легкие прямогонные бензины, бензины-рафинаты (после экстракции аренов), легкие бензины гидрокрекинга, непосредственно фракции C₅–C₆, полученные из газового конденсата или другого сырья.

Современная установка изомеризации легких бензиновых фракций C_5-C_6 состоит из нескольких основных блоков: гидроочистки сырья; отпарки гидроочищенной сырьевой фракции; изомеризации (блок включает один или несколько реакторов с катализатором); стабилизации изомеризата. Реализация той или иной схемы организации процессов изомеризации дает возможность широкого выбора вариантов переработки исходного сырья с учетом различных требований потребителя.

8.3. Методы очистки нефтепродуктов

Полученные первичной перегонкой и вторичными процессами переработки нефти фракции в большинстве случаев не являются готовыми товарными продуктами. Они характеризуются высоким содержанием серы, олефиновых и ароматических углеводородов, низкой термоокислительной стабильностью, склонностью к образованию смол и осадков. Бензиновые дистилляты имеют к тому же невысокие октановые числа. Дизельные дистилляты как термических процессов, так и каталитического крекинга отличаются низким цетановым числом. Все это требует применения специальных технологий для существенного улучшения качества указанных продуктов. Исключением являются гидрогенизационные процессы, в частности гидрокрекинг, обеспечивающие производство моторных топлив высокого качества [41]. Но даже продукты гидрокрекинга требуют в ряде случаев дополнительного облагораживания.

Цели и методы очистки зависят от природы нефтепродукта и направлений его дальнейшего применения.

Все методы удаления нежелательных компонентов можно разделить на химические и физические.

При *химической очистке* используются реагенты (щелочь, кислота, водород), основанные на химическом взаимодействии с удаляемыми компонентами.

Сернокислотная очистка – один из старейших методов очистки нефтепродуктов, получивший свое распространение еще в конце XIX столетия. В зависимости от того, для какой цели применяют сернокислотную очистку, подбирают концентрацию кислоты и технологический режим процесса. При очистке, целью которой является *удаление смолистых веществ* из смазочных масел и повышение качества осветительных керосинов, применяют 93%-ю кислоту. Для *деароматизации* используют 98%-ю кислоту или олеум. Легкую очистку бензина,

предназначенную для улучшения цвета, проводят серной кислотой концентрацией 85% и ниже. Применение разбавленной кислоты там, где это возможно, предпочтительнее, так как кислый гудрон образуется и в меньших количествах, ослабляются процессы полимеризации.

Под воздействием серной кислоты в масляных фракциях протекают окисление и полимеризация смолисто-асфальтеновых веществ и сульфирование части ароматических и нафтеных углеводородов. Обработанная кислотой фракция разделяется на два слоя: верхний (кислое масло), содержащий углеводороды, а также незначительные количества продуктов реакции и кислоты, растворенных в масле; нижний (кислый гудрон), включающий продукты реакции, избыток кислоты и механически увлеченное масло.

Повышение температуры способствует полимеризации непредельных углеводородов, поэтому сернокислотную очистку большинства фракций проводят без подогрева очищаемого сырья. При деароматизации нефтяных фракций (бензинов-растворителей, осветительных керосинов, медицинских и парфюмерных масел) температура очистки повышается до 50–85°C. При повышенной температуре осуществляют сернокислотную очистку смазочных масел, поскольку подогрев позволяет снизить вязкость сырья, улучшить условия разделения очищенного продукта и кислого гудрона.

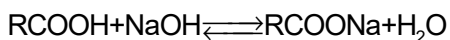
Выбор времени контакта сырья и серной кислоты определяется рядом факторов. Длительный контакт нефтепродукта с кислым гудроном ухудшает цвет и стабильность очищенного продукта, а при слишком малом времени контакта не полностью используется кислота. Важное значение имеют степень диспергирования кислоты в продукте и требуемое время отстоя кислого гудрона.

Применение сернокислотного метода очистки сопровождается значительными потерями продуктов, подвергающихся полимеризации или растворяющихся в кислоте, а также образованием трудноутилизируемых отходов – кислых гудронов. Поэтому ведется поиск новых методов очистки, которые позволят отказаться от сернокислотного способа. В настоящее время применяется в основном для очистки масляных фракций нефтей от ароматических соединений с целью получения бензинов-растворителей, жидких парафинов, являющихся сырьем для биохимической промышленности, специальных масел и осветительных керосинов.

Щелочная очистка (защелачивание) предназначена для удаления из нефтепродуктов кислых и серосодержащих соединений: нафтеных и жирных кислот, а также фенолов, переходящих в дистилляты из нефти или образовавшихся в процессах вторичной переработки; кислот, образовавшихся в продукте

после его сернокислотной очистки; сероводорода и низших меркаптанов. С другими компонентами нефтепродуктов щелочь не реагирует. *Щелочная очистка* заключается в том, что бензиновые, керосиновые и дизельные фракции обрабатывают растворами едкого натра или кальцинированной соды.

Реакции, происходящие при щелочной очистке. Свободные кислоты, находящиеся в дистилляте, вступают в реакцию со щелочью, образуя соли, которые в основном сосредоточены в щелочном растворе:



Фенол взаимодействует со щелочью с образованием фенолятов:



Средние эфиры серной кислоты под действием щелочи омыляются, превращаясь в соответствующие соли, также переходящие в щелочной раствор.

Часть солей задерживается в нефтепродукте, для их удаления обработанный щелочью дистиллят промывают водой.

В настоящее время очистку растворами щелочи применяют для удаления сероводорода, диоксида углерода, низших меркаптанов, нефтяных кислот, кислых продуктов после сернокислотной очистки и других нежелательных примесей из нефтепродуктов. Щелочной очистке подвергают углеводородные газы, бензиновые, керосиновые, реже дизельные и масляные дистилляты.

Гидроочистка нефтяных фракций занимает значительное место среди гидрогенизационных процессов нефтепереработки. Это вызвано высокими требованиями, предъявляемыми к качеству получаемых продуктов.

В связи с переработкой сернистых и высокосернистых нефтей в составе получающихся при этом нефтяных фракций присутствует большое количество сернистых соединений различных групп. Сернистые соединения концентрируются в высококипящих фракциях. Кроме того, в них содержатся азотистые и кислородсодержащие соединения, а также смолы и непредельные углеводороды. Вопрос выделения и использования таких соединений до конца не решен и удаление гетероатомных соединений и других примесей осуществляют в промышленности переработкой нефтяных фракций под давлением водорода при высокой температуре в присутствии гетерогенных катализаторов. При этом из сырья удаляются S, N и O в виде H_2S , NH_3 и H_2O . Происходит гидрирование непредельных углеводородов и смол. Поскольку процессы протекают при высоких температурах, возможен частичный гидрокрекинг углеводородов, сопровождающийся

разрывом связей С–С и гидрированием образующихся осколков. Повышение качеств топлив в результате гидроочистки приводит к снижению вредных выбросов в атмосферу и сокращению удельного расхода топлива.

Все реакции гидрогенолиза экзотермичны, константы равновесия имеют большие значения [8]. Однако селективному гидрообессериванию способствует разность в энергиях связей С–S и С–С, а участие катализатора в процессе снижает энергию активации за счет адсорбции на его поверхности промежуточного активированного комплекса. В качестве катализаторов используют алюмокобальтомолибденовые (АКМ) и алюмоникельмолибденовые (АНМ) комплексы.

Промышленные АКМ-катализаторы отвечают требованиям, предъявляемым к катализаторам гидроочистки, но они мало активны в реакции гидрогенизации азотсодержащих соединений.

Промышленные АНМ-катализаторы, напротив, высокоактивны в реакции гидрогенолиза азотсодержащих и ароматических соединений.

В зависимости от сырья различают следующие виды гидроочистки:

1. Гидроочистку бензина проводят с целью подготовки сырья для процесса каталитического риформинга, а также с целью снижения серы в бензинах, полученных каталитическим и термическим крекингом.
2. Гидроочистку керосиновых фракций проводят с целью подготовки сырья для получения реактивных топлив, осветительных керосинов, растворителей.
3. Гидроочистка дизельных фракций осуществляется для получения экологически чистого топлива с содержанием серы 0,05% (мас.).
4. Гидроочистка вакуумных газойлей позволяет увеличить выход бензина при каталитическом крекинге.

Для каждого вида сырья разработаны соответствующие схемы гидроочистки.

Физические методы очистки предусматривают разделение той или иной фракции на части без изменения химического строения углеводородов исходного сырья. Из массообменных процессов фракционирования многокомпонентных смесей наибольшее распространение получили экстракционные процессы, основанные на использовании различной растворимости углеводородов в растворителях.

В производстве нефтяных смазочных масел применяются следующие три типа экстракционных процессов: деасфальтизация гудронов, селективная очистка деасфальтизированных гудронов и масляных дистиллятов и депарафинизация экстрактивной кристаллизацией.

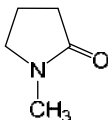
Для удаления из нефтяных остатков смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических углеводородов используют экстракцию пропаном, так называемый процесс *деасфальтизации*.

Процесс деасфальтизации гудронов в мировой нефтепереработке применяют при производстве не только высоковязких остаточных масел, но и компонентов сырья для каталитического крекинга и гидрокрекинга. На большинстве промышленных установок масляных производств применяют пропан 95–96%-ной чистоты, либо его смесь с бутаном или изобутаном (используется при получении деасфальтизатов повышенной вязкости). В процессах деасфальтизации нефтяных остатков, целевым назначением которых является получение максимума сырья для последующей глубокой топливной переработки, чаще всего применяют бутан, пентан или их смеси.

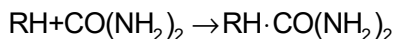
Промышленные установки пропановой деасфальтизации гудронов могут быть одно- или двухступенчатыми. При двухступенчатой деасфальтизации гудронов получают два деасфальтизата различной вязкости и коксуетости; их суммарный выход больше, чем выход деасфальтизата одноступенчатой переработки того вида сырья. Следовательно, двухступенчатую деасфальтизацию следует отнести к ресурсосберегающему технологическому процессу глубокой переработки нефтяного сырья.

Селективную очистку масляных фракций и деасфальтизатов проводят с целью удаления смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов из масел. Целевыми продуктами являются рафинаты, направляемые на дальнейшую депарафинизацию, побочные продукты селективной очистки – экстракты – используются как сырье для производства битумов, технического углевода нефтяных коксов, пластификаторов каучуков в резиновой и шинной промышленности, как компонент котельного топлива.

В качестве растворителей на ранних этапах развития процессов селективной очистки масел использовались анилин, нитробензол, жидкий сернистый ангидрид, хлорекс (β , β' -дихлорэтиловый эфир) и др. Основными промышленными растворителями в настоящее время являются фенол, фурфурол и находящий все большее применение N-метилпирролидон:



Депарафинизацией называется процесс выделения из нефтепродуктов твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении. Депарафинизации подвергают средние дистилляты (керосиновый и дизельный), а также масляные фракции, полученные из парафиновых нефтей. Депарафинированные продукты имеют более низкую температуру застывания, чем исходное сырье. Наиболее распространенным методом депарафинизации стал метод с применением различных избирательных растворителей, основанный на различной растворимости углеводородов. В качестве растворителей используются ацетонтолуольная или метилэтилкетонтолуольная смеси и спиртовой раствор карбамида. В последнем случае карбамид образует с алканами нормального строения C_6 и выше и нафтенами с длинными алифатическими радикалами кристаллические комплексы:



Этот способ применим только для депарафинизации низковязких фракций со значительным преобладанием нормальных парафиновых углеводородов в твердых парафинах.

В качестве побочных продуктов депарафинизации получают: *гачи* из дистиллятного и *петролатумы* из остаточного сырья, направляемые на обезмасливание с получением соответственно парафинов и церезинов. Они находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности. Парафин как загуститель применяется в производстве пластичных смазок, а также является сырьем для получения жирных кислот и спиртов, моющих средств, α -олефинов и др.

Более подробно о теоретических основах и технологических особенностях проведения различных видов экстрактивной очистки можно познакомиться в [17].

Заключение

В данном пособии рассмотрены основные процессы переработки всех видов углеводородного сырья. Современное производство органических веществ основано на продуктах переработки ископаемого сырья: угля, газа и нефти. Несмотря на это, растительное сырье не теряет своего значения, т. к. является порой незаменимым источником ряда важнейших веществ, а именно: целлюлоза, крахмала, сахарозы, натурального каучука и ряда других веществ, производство которых из ископаемого сырья нецелесообразно.

Очевидно, что производство химических продуктов из углеводов нефти и газа намного рентабельнее, чем из угля, так как эти виды сырья стоят в 10 и, соответственно, 20 раз дешевле, чем уголь, а выход газа и жидких продуктов при коксовании сравнительно невелик. Но с истощением запасов нефти и газа значение продуктов коксохимических производств все же будет возрастать.

Выбор сырья для проектируемого химико-технологического процесса должен определяться уровнем эффективности использования основных видов ресурсов. И создание нового продукта должно начинаться с исследования возможных схем получения молекулы заданной структуры по химическим реакциям, определяющим виды используемого сырья. Данный анализ также будет включать систематизацию реакций по признакам условий проведения процесса, используемые катализаторы, методы подготовки сырья и выделения целевого продукта. В результате будут получены исходные данные (скорость реакции, конверсия и селективность) для определения необходимых оценок сопоставляемых альтернативных процессов. И в итоге уже расчет себестоимости, показателя приведенных затрат, показателя эффективности использования ресурсов позволит сделать окончательный выбор.

Дефицит сырьевых и энергетических ресурсов и пристальное внимание к проблемам сохранения окружающей среды придают важность и актуальность комплексной переработки углеводородного сырья. В пособии приводятся примеры, описывающие углубленную переработку того или иного вида сырья, а также комплексное использование продуктов переработки. Однако формат этого учебного издания не позволяет охватить все существующие технологии и новейшие разработки. Данное пособие может быть отправной точкой для дальнейшего изучения вопросов, связанных с процессами глубокой переработки углеводородного сырья для химической промышленности.

Список литературы и электронных источников

1. Крупнейшие химические компании мира // Электрон. журнал «ЭКСПЕРТ ONLINE» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://expert.ru/ratings/table_352111/ (дата обращения 22.02.2013).
2. Кондратьев В. Б. Мировая химическая промышленность // Электрон. журнал «Перспектива». – Режим доступа : www.perspektivy.info/rus/ekob/mirovaja_khimicheskaja_promyshlennost_2011-05-04.htm (опубликовано 04.05.2011, дата обращения 01.03.2017).
3. Топ-12 химических компаний Европы // Статья на сайте Томского инженерингового центра химических технологий [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://ect-center.com/blog/top-12> (опубликовано 15.11.2016, дата обращения 15.03.2017).
4. 200 Крупнейших частных компаний России // Рейтинг, составленный на сайте www.forbes.ru [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.forbes.ru/rating/200-krupneishikh-chastnykh-kompanii-rossii-2016/2016#all_rating (дата обращения 20.02.2017).
5. Презентация «О развитии химического комплекса на период до 2030 г.» / Министерство промышленности и торговли Российской Федерации // Режим доступа. – http://minpromtorg.gov.ru/common/upload/files/docs/Razvitiye_him_kompleksa.pdf (дата обращения 25.02.2017).
6. Соколов Р. С. Химическая технология : учеб. пособие для студентов вузов: в 2-х т. – М. : Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 2000. – Т. 1 : Химическое производство в антропогенной деятельности. Основные вопросы химической технологии. Производство неорганических веществ. – 368 с.
7. Технологии пищевых производств / под ред. А. П. Нечаева. – М. : КолосС, 2005. – 768 с.
8. Техника и технологии производства и переработки растительных масел: учеб. пособие / С. А. Нагорнов, Д. С. Дворецкий, С. В. Романцова, В. П. Таров. – Тамбов : Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – 96 с.
9. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленных органических и неорганических веществ. Ч. I. – СПб. : АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.
10. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленных органических и неорганических веществ. Ч. II. – СПб. : АНО НПО «Профессионал», 2005. – 1142 с.

11. *Wittcoff H. A. Industrial Organic Chemicals* / H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, J. S. Plotkin. – 2nd edition. – John Wiley & Sons, Inc., 2004. – 848 p.
12. *Jaspreet Singh Factors Influencing The Physico-Chemical, Morphological, Thermal and Rheological Properties of Some Chemically Modified Starches For Food Applications : A review* / Jaspreet Singh, L. Kaur, O. J. McCarthy // *Food Hydrocolloids*, 2007, 21(1). – P. 1–22.
13. *Кузнецов Б. Н. Новые подходы в химической переработке ископаемых углей* // *Соросовский образовательный журнал*. – 1996. – № 6. – С. 50–57.
14. *Русьянова Н. Д. Угলেখимия*. – М. : Наука, 2003. – 316 с.
15. *Bell D. A., Towler B. F., Fan M. Coal Gasification and Its Application*. – Elsevier Inc., 2011. – 399 p.
16. *Соловьянов, А. А. Попутный нефтяной газ. Технологии добычи, стратегии использования : учеб. пособие* / А. А. Соловьянов, В. В. Тетельмин, В. А. Язев. – Долгопрудный : ИД «Интеллект», 2013. – 208 с.
17. *Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов* / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 250 с.
18. *Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть первая. Первичная переработка нефти* / под ред. О. Ф. Глаголевой и В. М. Капустина. – М. : Химия, КолосС, 2006. – 400 с.
19. *Ахметов С. А. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа* / С. А. Ахметов, М. Х. Ишмияров, А. П. Веревкин [и др.] ; под ред. С. А. Ахметова. – М. : Химия, 2005. – 736 с.
20. *Технология переработки нефти. В 2 ч. Часть вторая. Деструктивные процессы* / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : КолосС, 2008. – 334 с.
21. *Деменков В. Н. Использование сложных колонн с прямыми многопоточными связями секций на установках АВТ* / В. Н. Деменков, Г. М. Сидоров, А. А. Кондратьев // *Нефтегазопереработка и нефтехимия* – Уфа : Изд-во ИНХП РБ, 2005. – С. 35–37.
22. *Деменков В. Н. Снижение давления в сложной атмосферной колонне* / В. Н. Деменков, Г. М. Сидоров, А. А. Кондратьев // *Нефтегазопереработка и нефтехимия* – Уфа : Изд-во ИНХП РБ, 2005. – С. 43–45.
23. *Карпов С. А. Технология СВЧ-обработки нефтей для интенсификации процесса прямой перегонки* / С. А. Карпов, А. В. Царев // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – СПб. : Химиздат, 2005. – С. 183–184.
24. *Zeidan A. Consider a Practical Approach to Vacuum Unit Revamps: Here are Some Major Operating Issues to Evaluate in the Front-End Design* // *Hydrocarbon Process.*, 2006. – Vol. 85, № 1. – P. 73–76.

25. Хайрудинов И. Р. Направления совершенствования технологии атмосферной перегонки нефти на малотоннажных установках / И. Р. Хайрудинов, В. Н. Деменков, Султанов Ф. М. [и др.] // Нефтегазопереработка и нефтехимия. – Уфа : Изд-во ИНХП РБ, 2006. – С. 48–50.
26. ГОСТ 11011-85. Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2 (с Изменением № 1) / Официальное издание. Сырая нефть. Технические условия. Методы анализа : сб. стандартов. – М. : Стандартиформ, 2006. – 115 с.
27. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник / Г. Г. Рабинович, П. М. Рябых, П. А. Хохряков и др. – 3-е изд. перераб. и доп. – М. : Химия, 1979. – 568 с.
28. Богомолов А. И. Химия нефти и газа : учеб. пособие для вузов / А. И. Богомолов, А. А. Гайле, В. В. Громова [и др.] ; под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. – 3-е изд., доп. и испр. – СПб. : Химия, 1995. – 448 с.
29. Ахметов С. А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива : учеб. пособие. – СПб.: Недра, 2007. – 312 с.
30. Пеганов В. Н. Мини-завод по переработке нефтешламов / В. Н. Пеганов, А. К. Курочкин, А. А. Курочкин [и др.] // Нефтегазовые технологии. – 2002. – № 1. – С. 26–34.
31. Уильям Л. Леффлер Переработка нефти : пер. с англ. – 2-е изд. пересмотренное. – М. : ЗАО «Олимп-Бизнес», 2007. – 227 с.
32. Багиров И. Т. Современная укрупненная комбинированная установка ЭЛОУ–АВТ с вторичной перегонкой бензина / И. Т. Багиров, З. Д. Нуриева. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1970. – 66 с.
33. Багиров И. Т. Современные установки первичной переработки нефти. – М. : Химия, 1974. – 240 с.
34. Коротков П. И. Первичная переработка нефти на высокопроизводительных атмосферно-вакуумных установках / П. И. Коротков, Б. Н. Исаев, В. Г. Тетерук. – М. : Химия, 1975. – 120 с.
35. Erikh V. N. The Chemistry and Technology of Petroleum and Gas / V. N. Erikh, M. G. Rasina, M. G. Rudin. – Mir Publishers Moscow, 1988. – 424 p.
36. Мановян А. К. Технология переработки природных энергоносителей. – М. : Химия, КолосС, 2004. – 456 с.
37. Сафиева Р. З. Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М. : Химия, 1998. – 448 с.

38. *Тараканов Г. В.* Промышленное получение дизельных фракций для производства жидких парафинов / Г. В. Тараканов, В. А. Морозов, А. К. Мановян. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1987. – 55 с.
39. *Баннов П. Г.* Процессы переработки нефти : в 3 ч. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 2000–2003. – Ч. 1. – 2000. – 224 с. ; Ч. 2, 2002. – 551 с. ; Ч. 3. – 2003. – 504 с.
40. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа / под ред. Б. И. Бондаренко. – М. : Изд-во РГУ, 2003. – 221 с.
41. Справочник нефтепереработчика / под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко и М. Г. Рудина. – Л. : Химия, 1986. – 648 с.
42. *Рогачев С. Т.* Новое в процессе вакуумной перегонки нефтяного сырья / С. Т. Рогачев, О. Ф. Глаголева. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1999. – 55 с.
43. *Каминский Э. Ф.* Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты / Э. Ф. Каминский, В. А. Хавкин. – М. : Техника : ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 384 с.
44. *Мановян А. К.* Технология первичной переработки нефти и природного газа : учеб. пособие для вузов. – 2-е изд. – М. : Химия, 2001. – 568 с.
45. *Sadeghebeigi R.* Fluid Catalytic Cracking Handbook. Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities. – Butterworth-Heinemann. 2000. – 384 p.

*Ольга Сергеевна КУКУРИНА,
Алексей Алексеевич ЛЯПКОВ*
**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**
Учебное пособие

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Корректор *Н. Я. Селиванова*
Выпускающий *В. А. Иутин*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 15.11.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 13,65. Тираж 100 экз.

Заказ № 044-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.