

Л 2015
1467 К

ВЫСШЕЕ ОБРАЗОВАНИЕ



Х.А. Суербаев

Химия и технология переработки нефти и газа



FOLIANT

ВЫСШЕЕ



ОБРАЗОВАНИЕ

Х.А. Суербаев

**Химия и технология
переработки нефти и газа**

Учебник

ИЗДАТЕЛЬСТВО
FOLIANT

Астана - 2013

УДК
ББК 33.36 я 73
С 893 ✓

*Рекомендовано к изданию УМС РУМС МОН РК при КазНУ имени аль-Фараби
по специальности «5В0721 – Химическая технология органических веществ»
(протокол № 2 от 18.05.2012 г.)*

Рецензенты:

Абилов Ж.А. – доктор химических наук, профессор

Бутин Б.М. – доктор химических наук, профессор

Курманкулов Н.Б. – доктор химических наук, профессор

Утельбаев Б.Т. – доктор химических наук, профессор

С 89 Суербаев Х. А.
Химия и технология переработки нефти и газа: Учебник. – Астана: Фолиант,
2013. – 304 с.

ISBN 978-601-292-721-4

В учебнике приведены сведения о классификации, составе и свойствах нефти, нефтяных газов и важнейших нефтепродуктов. Рассмотрены наиболее важные процессы переработки нефти и газов: термический крекинг, пиролиз, каталитический крекинг, каталитический риформинг, а также гидрогенизационные процессы, синтез высокооктановых добавок к моторному топливу, производство парафинов, церезинов, пластических смазок, нефтяных битумов, нефтяных кислот и нефтяных сульфокислот. Рассмотрены основные технологические схемы современных нефтеперерабатывающих заводов.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальностям «Химическая технология органических веществ» и «Нефтехимия».

УДК 622.32 (075.8)
ББК 33.36 я 73

ISBN 978-601-292-721-4

© Суербаев Х.А., 2013
© Издательство «Фолиант», 2013

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
Глава 1. Нефть и газ: происхождение и условия залегания в горных породах; поиск и разведка; добыча и переработка	7
1.1. Мировые запасы нефти и газа.	
Основные нефтегазоносные районы Казахстана	11
Глава 2. Химический состав и физические свойства нефти и газа	14
2.1. Классификация нефти	14
2.2. Фракционный и химический состав нефти и газа	14
2.2.1. Фракционный состав нефти.....	14
2.2.2. Химический состав нефти	16
2.3. Основные физические свойства нефти.....	30
2.4. Нефтяные газы	37
2.4.1. Виды нефтяных газов. Состав и направления использования	37
2.4.2. Очистка и осушка газов.....	39
2.4.3. Разделение газов.....	41
Глава 3. Методы исследования химического состава нефти и нефтепродуктов.....	49
3.1. Способы разделения компонентов нефти	49
3.2. Методы анализа состава светлых дистиллятов нефти	54
Глава 4. Важнейшие нефтепродукты. Характеристика и применение	59
4.1. Важнейшие виды нефтепродуктов	59
4.2. Топливо для карбюраторных двигателей.....	66
4.3. Топливо для воздушно-реактивных двигателей.....	71
4.4. Дизельное топливо	75
4.5. Нефтяные масла. Присадки к маслам	77
Глава 5. Подготовка нефти к переработке.....	85
5.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах. Стабилизация нефти	85
5.2. Переработка попутных газов и газоконденсата	88
5.3. Обезвоживание и обессоливание нефти	89
Глава 6. Первичная перегонка нефти	97
6.1. Назначение первичной перегонки	97
6.2. Технологические схемы установок первичной перегонки нефти	103
6.3. Вторичная перегонка нефтяных фракций.....	110
Глава 7. Термические процессы переработки нефти	113
7.1. Химические основы термических процессов переработки нефти	113

7.1.1. Термические процессы переработки нефти в газовой фазе.....	113
7.1.2. Особенности термических процессов переработки нефти в жидкой фазе	125
7.2. Термический крекинг	126
7.2.1. Влияние различных факторов на процесс термического крекинга.....	128
7.2.2. Основная аппаратура и эксплуатация установок термического крекинга	131
7.3. Пиролиз.....	133
7.3.1. Назначение, параметры и продукты процесса пиролиза	133
7.3.2. Установка пиролиза	136
7.4. Коксование нефтяных остатков	144
7.4.1. Назначение и основные типы установок коксования нефтяных остатков.....	144
7.4.2. Технологическая схема и режим работы установок замедленного коксования	148
Глава 8. Термокаталитические процессы переработки нефтяных фракций	154
8.1. Катализ и катализаторы.....	154
8.2. Каталитический крекинг	159
8.2.1. Химические основы процесса каталитического крекинга	159
8.2.2. Реакции, протекающие при каталитическом крекинге	162
8.2.3. Каталитический крекинг алканов.....	168
8.2.4. Каталитический крекинг циклоалканов	170
8.2.5. Каталитический крекинг алкенов.....	172
8.2.6. Каталитический крекинг алкилароматических углеводородов	173
8.2.7. Макрокинетика процесса и сопутствующие реакции	174
8.2.8. Катализаторы крекинга.....	178
8.2.9. Сырье, параметры и продукты каталитического крекинга	190
8.2.10. Установка каталитического крекинга с шариковым катализатором ..	194
8.3. Каталитический риформинг.....	200
8.3.1. Химические основы процесса каталитического риформинга	202
8.3.2. Катализаторы риформинга	206
8.3.3. Кинетика и тепловые эффекты риформинга	208
8.3.4. Каталитический риформинг в промышленности.....	209
8.3.5. Установка платформинга	212
8.3.6. Выделение ароматических углеводородов из продуктов каталитического риформинга	215

8.4. Гидрогенизационные процессы переработки нефти	217
8.4.1. Химические основы гидрогенизационных процессов.....	220
8.4.2. Катализаторы гидрогенизационных процессов	232
8.4.3. Основные технологические параметры гидрогенизационных процессов.....	235
8.4.4. Производство водорода для гидрогенизационных процессов.....	238
8.4.5. Процессы гидроочистки	244
8.4.6. Процессы гидрокрекинга	249
8.4.7. Процессы гидродеалкилирования и гидрирования	255
Глава 9. Каталитический синтез высокооктановых компонентов моторного топлива	262
9.1. Изомеризация алканов C_4-C_6	262
9.2. Алкилирование разветвленных алканов алкенами	265
9.3. Полимеризация алкенов	269
Глава 10. Основы технологии производства нефтяных масел.....	272
Глава 11. Производство парафинов, церезинов, пластичных смазок, кислот и сульфокислот из нефти	275
11.1. Твердые парафины и церезины.....	275
11.2. Пластичные смазки	278
11.3. Нефтяные битумы	283
11.4. Нефтяные кислоты.....	287
11.5. Нефтяные сульфокислоты.....	289
Глава 12. Основные технологические схемы современных нефтеперерабатывающих заводов.....	292
Литература.....	298

ВВЕДЕНИЕ

Учебник посвящен химии и технологии переработки нефти и газа, относящейся к нефтеперерабатывающей (газоперерабатывающей) промышленности. Как известно, в нефтеперерабатывающей промышленности перерабатывается подавляющая часть (~90%) всей суммарной добычи нефти в мире. В настоящее время нефтеперерабатывающая промышленность выпускает более 500 различных нефтепродуктов. Среди них, прежде всего, следует выделить производимые из нефти в огромных количествах нефтепродукты топливного направления – бензины (карбюраторное топливо), реактивное, дизельное, газотурбинное, котельное и печное топливо. К продукции нефтеперерабатывающей промышленности относятся также смазочные и специальные масла, пластичные смазки, парафины и церезины, многочисленные марки битумов для дорожного строительства, технический углерод (сажа), нефтяной кокс, присадки к топливу и маслам и многие другие товарные продукты.

Книга состоит из 12 глав. Первая глава посвящена происхождению и условиям залегания нефти и газа в горных породах; их поиску, разведке, добыче и переработке, вторая глава посвящена химическому составу и физическим свойствам нефти и газа, третья – методам исследования химического состава нефти и нефтепродуктов, четвертая – характеристикам и применению важнейших нефтепродуктов, пятая – подготовке нефти к переработке, шестая – первичной перегонке нефти, седьмая – термическим процессам переработке нефти, восьмая – термokatалитическим процессам переработки нефтяных фракций, девятая – каталитическому синтезу высокооктановых компонентов моторного топлива, десятая – основам технологии производства нефтяных масел, одиннадцатая – производству парафинов, церезинов, пластичных смазок, кислот и сульфокислот из нефти. В двенадцатой главе рассмотрены основные технологические схемы современных нефтеперерабатывающих заводов.

ГЛАВА 1. НЕФТЬ И ГАЗ: ПРОИСХОЖДЕНИЕ И УСЛОВИЯ ЗАЛЕГАНИЯ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ; ПОИСК И РАЗВЕДКА; ДОБЫЧА И ПЕРЕРАБОТКА

Нефть – жидкий горючий минерал, относится к каустобиолитам; представляет собой сложную смесь различных углеводородов и гетероорганических соединений.

По внешнему виду нефть – маслянистая, чаще всего темная, жидкость, флуоресцирующая на свету. Цвет ее зависит от содержания и строения смолистых веществ. Встречаются иногда красные, бурые и даже почти бесцветные сорта нефти. Нефть легче воды. Взаимная растворимость нефти и воды ничтожна, однако при интенсивном перемешивании образуются иногда очень стойкие нефтяные эмульсии.

Вязкость нефти может быть различной в зависимости от состава, но всегда значительно выше, чем у воды. В отличие от твердых каустобиолитов – каменных и бурых углей, сланцев, торфа – нефть содержит очень мало золы. Нефть – горючий материал. Теплота ее сгорания 42 МДж/кг, т.е. выше, чем у твердых горючих ископаемых.

Вопрос происхождения нефти до сих пор еще не получил однозначного решения. Наиболее принята органическая теория происхождения нефти.

Сущность органической теории происхождения нефти заключается в том, что нефть и газ образуются из органического вещества, находящегося в рассеянном состоянии в осадочных породах. Считается, что основным органическим материалом, накапливающимся в осадочных породах, являются отмершие остатки микрофлоры и микрофауны (планктон, бентос и др.), развивающиеся в морской воде, к которым примешивались остатки животного и растительного мира.

В верхних слоях осадочной породы захороненный органический материал подвергается воздействию кислорода и бактерий и в значительной мере разлагается с образованием газов (CO_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 и др.) и растворимых в воде жидких продуктов. Наиболее устойчивая к химическому и бактериальному воздействию часть исходного органического материала остается в осадке.

В дальнейшем, по мере погружения в толщу осадочной породы, эти органические вещества в течение многих миллионов лет на глубине 1,5-3,0 км и ниже подвергаются уже в восстановительной среде действию

повышенных температур (примерно до 120-150, реже 200 °С) и давления 10-30 МПа, а также каталитическому влиянию вмещающих пород (в основном глины). По современным воззрениям именно в этой стадии в результате термических и термокаталитических процессов органические вещества, и главным образом, липиды (жиры, воска, масла) превращаются в углеводороды нефти.

Нефтеобразование – весьма сложный, многостадийный и очень длительный химический процесс, детали механизма которого пока не ясны. Так как исходный органический материал находится в рассеянном состоянии, то очевидно, что продукты его превращения – нефть и газ – также первоначально рассеяны в нефтематеринской, чаще всего глинистой породе. Но вследствие своей подвижности нефть и газ, так же как и вода, способны передвигаться в толще пород. Геологи называют эти перемещения *миграцией*. Различают первичную и вторичную миграцию. В результате первичной миграции из нефтематеринских пород нефть и газ собираются в соседствующих пористых песчаных и карбонатных породах. Миграция может происходить в результате различных факторов: отжатия или прорыва вследствие давления породы, диффузии, особенно газов, перемещения с водой, растворения жидких веществ нефти в газах при высоких

давлениях и перемещения в виде парогазовой смеси, фильтрации по порам и трещинам вмещающих пород при наличии перепада давления и др.

В дальнейшем в результате движения по пористым пластам и при вертикальной миграции, возникающей под влиянием гравитационного и тектонического факторов, нефть и газ скапливаются в так называемых ловушках, т.е. в таких участках пористых горных пород, откуда дальнейшая миграция невозможна или очень затруднена.

Скопления нефти в этих ловушках называются нефтяными залежами. Если количество нефти (или газа) в залежи достаточно велико или в данной структуре пластов горных пород имеется несколько залежей, то говорят о нефтяном, нефтегазовом или газовом месторождении.

Как правило, большая часть нефтяных ловушек – залежей находится на значительной глубине (900-2300 м). Выходы нефти на поверхность земли достаточно редки. На таких близких к поверхности земли месторождениях в давние времена, в частности в Азербайджане, возникла колоссальная добыча нефти.

Задачей геологов-нефтяников является поиск и разведка нефтяных и газовых месторождений. В настоящее время поиски нефти осуществляются сочетанием геологических, геофизических и геохимических методов.

Геологический метод заключается в изучении структуры осадочных пород с помощью шурфов и скважин. Эти скважины могут достигать значительной глубины. По результатам бурения составляют структурные карты, на которых отмечают состав, возраст горных пород и особенности рельефа пластов. Далее бурят поисковые скважины для обнаружения нефтяных или газовых ловушек. После нахождения залежей начинают разведочное бурение, чтобы установить размеры нефтеносной площади и запасы нефти или газа.

Геофизические методы исследования горных пород начали развиваться сравнительно недавно. Они базируются на измерении точнейшими приборами таких явлений и физических параметров, как гравиметрические аномалии и магнитные аномалии, электропроводность пород, особенности распространения сейсмических колебаний, возникающих при искусственных взрывах в неглубоких скважинах. Применяются также акустические и радиометрические методы с использованием нейтронной бомбардировки скважин.

Комплексное применение геофизических и геологических методов значительно расширило возможности изучения структуры пород, нахождения ловушек, установления глубины и точного нахождения нефтяных пластов.

Для извлечения нефти из земных глубин, так же как при поиске и разведке, бурят скважины чаще всего в вертикальном направлении, но современная техника позволяет бурить и наклонные скважины под любым углом.

Для разрушения породы применяют разнообразные долота, чаще всего шарошечного типа. Они состоят из зубчатых конусов, которые, перекачиваясь по породе, дробят и истирают ее. В последнее время стали применять алмазные долота. При работе долото должно все время вращаться. Это достигается либо вращением всей бурильной системы труб (роторное бурение), либо применением турбобура или электробура. В этом случае вместе с долотом в забой скважины спускается многоступенчатая турбина или электродвигатель, которые и приводят долото в действие. Это наиболее прогрессивный метод. Им преимущественно пользуются при бурении газовых и нефтяных скважин. Удаление из скважин измельченной, раздробленной породы производится путем нагнетания в скважину через бурильные трубы глинистого раствора. Роль этого раствора при бурении очень велика. С его помощью выносятся из скважины порода, охлаждается бурильный инструмент, цементируется поверхность ствола скважины, что препятствует его разрушению и прорыву воды, нефти и газа. Кроме того, глинистый раствор при турбинном бурении

является двигателем, приводящим в действие турбину и долото. Глубина нефтяных и газовых скважин при современной технике бурения может достигнуть 6-7 км. В перспективе бурение скважин глубиной до 10-15 км.

По мере проходки скважины необходимо наращивать бурильные трубы. Отдельная труба имеет длину 6-10 м. На обоих концах трубы имеется нарезка для соединения с другими трубами. Кроме бурильных труб, в скважину вводят также обсадные, стальные трубы большого диаметра (до 426 мм) для крепления ствола. Все трудоемкие операции на бурильной установке теперь механизированы.

Когда скважина доходит до продуктивного пласта, в нее опускают эксплуатационную колонну труб, снабженную наверху системой труб, задвижек и штуцера, для предотвращения открытого фонтанирования. Такая «фонтанная елка» выдерживает давление до 25 МПа и выше. Далее глинистый раствор в скважине заменяют водой, и скважина как бы раскупоривается, так как давление в ней ослабляется. Чтобы вызвать приток нефти к скважине, обсадные трубы у пласта простреливаются пулевыми или торпедными перфораторами. Нефть и газ в залежи находятся под давлением пластовых вод, газа и упругости сжатых пород. Так как это давление по мере добычи нефти снижается, то для его поддержания за пре-

делы контура месторождения нагнетают воду (законтурное обводнение) или компрессорами накачивают газ.

Если давление в нефтяном пласте высокое, то добычу нефти ведут *фонтанным способом* через запорную арматуру. Нефть в данном случае поступает в трапы и емкости из недр земли под собственным давлением. Если давление в пласте мало, то нефть добывают методом газлифта (*компрессорный способ*). В скважину через кольцевое пространство между трубами накачивают под давлением до 5 МПа природный газ. В забое скважины он смешивается с нефтью, облегчает ее, что и способствует ее поступлению в эксплуатационную колонну труб.

Третьим способом добычи нефти является *глубинно-насосный*. Он применяется при эксплуатации глубоких скважин и при большом падении давления в пласте. Поршневые насосы опускаются в скважину. С помощью колонны штанг они соединяются со станком-качалкой. Балансирный станок-качалка приводится в действие от электродвигателя и осуществляет возвратно-поступательное движение плунжера насоса. Насос все время работает и нефть постепенно выкачивается на поверхность. В последнее время стали применять центробежные насосы с электродвигателем по типу электробура.

Значение нефти и газа для энергетики, транспорта, обороны страны,

разнообразных отраслей промышленности и для удовлетворения бытовых нужд населения в наш век исключительно велико. Нефть и газ играют решающую роль в развитии экономики любой страны. Природный газ – очень удобное для транспортировки по трубопроводам дешевое энергетическое и бытовое топливо. Из нефти вырабатываются разнообразные виды жидкого топлива: бензины, керосины, реактивные и дизельные сорта горючего – для двигателей внутреннего сгорания, газотурбинное топливо для локомотивов и мазут для котельных установок. Из более высококипящих фракций нефти вырабатывается огромный ассортимент смазочных и специальных масел и пластичных смазок. Из нефти вырабатываются также парафин, технический углерод (сажа) для резиновой промышленности, нефтяной кокс, многочисленные марки битумов для дорожного строительства и многие другие товарные продукты.

Исключительно велико значение углеводородных газов, ароматических углеводородов, жидких и твердых парафинов и других продуктов, выделенных из нефти, как сырья для дальнейшей химической переработки.

Нефть и углеводородные газы являются прекрасным и, пожалуй, универсальным химическим сырьем для производства огромного количества химических продуктов и потребительских товаров.

Химическая переработка нефтяного и газового сырья получила ныне название нефтехимического синтеза. Уже в настоящее время 25% мировой химической продукции выпускается на основе нефти и углеводородных газов. Ближайшие перспективы развития нефтехимической промышленности исключительно благоприятны как по масштабам производства, так и по безграничному разнообразию промежуточных и конечных продуктов синтеза.

К нефтехимической продукции относятся: пластические массы, синтетические каучуки и смолы, синтетические волокна, синтетические моющие средства и поверхностно-активные вещества, некоторые химические удобрения, присадки к топливу и маслам, синтетические смазочные масла, белково-витаминные концентраты, многочисленные индивидуальные органические вещества: спирты, кислоты, альдегиды, кетоны, хлорпроизводные, эфиры, гликоли, полигликоли, глицерин и другие, применяющиеся в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и в быту.

1.1. Мировые запасы нефти и газа. Основные нефтегазоносные районы Казахстана

По различным оценкам доказанные мировые запасы нефти достигают 143,4 млрд тонн (или 1035 млрд баррелей); при этом из них приходится

на Ближний Восток – 91,2, Центральную и Южную Америку – 13,0, Северную Америку – 11,5, Африку – 10,1, Россию – 6,7, Европу – 2,7, на остальные страны – 8,2 млрд тонн. Крупнейшим в мире запасом нефти (~260 млрд баррелей) обладает Саудовская Аравия.

Мировые запасы природного газа по странам распределены следующим образом (в %): Россия – 38,4, Иран – 15,8, Катар – 5,8, Саудовская Аравия – 4,8, Абу-Даби – 3,8, США – 3,2, Алжир – 3,1, Венесуэла – 2,8, Нигерия – 2,4, Ирак – 2,1, другие страны – 18,6. По разведанным запасам газа Россия занимает первое место в мире (38,4% мировых запасов) и в настоящее время обеспечивает до 30% его мировой добычи.

Казахстан входит в число 15-ти государств, обладающих наибольшими запасами углеводородного сырья. Без учета ресурсов морских месторождений, разведанные на территории страны запасы нефти и газового конденсата составляют 2,9 млрд тонн, газа – 1,8 трлн м³. В недрах Казахстана залегает 2% доказанных мировых запасов углеводородов.

Прогнозные ресурсы нефти и конденсата на суше и на Каспийском шельфе Казахстана оцениваются на уровне 12-13 млрд тонн.

Нефтегазоносные районы республики, на которых расположено около 210-ти месторождений углеводоро-

дов (100 нефтяных, 67 нефтегазовых, 22 газовых и 11 конденсатных), занимают площадь около 1,7 млн км² (примерно 62% территории Казахстана). Причем, на долю пяти месторождений приходится 2/3 извлекаемых запасов углеводородов страны (более половины – запасы Тенгиза, оставшийся объем приходится на 4 других крупнейших нефтегазоносных участка суши – месторождения Узень и Карачаганак, Жанажолскую и Кумкольскую группы месторождений).

Месторождения находятся на территории шести областей Казахстана: Актюбинской, Атырауской, Западно-Казахстанской, Карагандинской, Кызылординской и Мангыстауской. При этом примерно 70% запасов углеводородов сконцентрировано на западе Казахстана.

Наибольшими разведанными запасами нефти обладает Атырауская область, на долю которой приходится более трети разведанных запасов жидких углеводородов Казахстана. Крупнейшее месторождение области – Тенгизское (около трети разведанных запасов нефти республики).

На территории Мангыстауской области сосредоточено около четверти извлекаемых запасов нефти страны. Здесь открыто около 70-ти месторождений, из которых крупнейшими являются – Узень, Жетыбай, Каламкас, Каражамбас. При этом Узень

остается вторым по значимости месторождением республики, на долю которого приходится более 10% извлекаемых запасов суши Казахстана.

Около 15-ти месторождений углеводородов находятся на территории Западно-Казахстанской области. Наиболее крупным является Карачаганакское нефтегазоконденсатное месторождение, которое входит в число трех крупнейших месторождений республики.

В Актюбинской области открыто около 25-ти месторождений углеводородов, из них наиболее крупным является Жанажолская группа месторождений с извлекаемыми запасами нефти и конденсата около 170 млн тонн.

На границе Кызылординской и Карагандинской областей находится пятая по значимости нефтегазовая провинция Казахстана – Кумкольская группа месторождений.

95% разведанных запасов газа Казахстана сосредоточено на западе страны (Атырауская, Западно-Казахстанская, Мангыстауская области).

Промышленные запасы газа преимущественно связаны с нефтяными, нефтегазовыми и нефтегазоконденсатными месторождениями, прежде всего с четырьмя крупнейшими из них – Карачаганакским нефтегазоконденсатным, Тенгизским нефтяным, Имашевским нефтегазоконденсатным и Жанажольским нефтегазоконденсатным. Суммарные запасы чисто газовых месторождений, большинство которых относится к категории мелких, составляют не более 1,5%.

В ближайшие годы ожидается увеличение запасов газа в 1,5-2,0 раза за счет ресурсов газа новых месторождений на акватории Каспийского моря. По прогнозам запасы газа месторождения Кашаган на севере Каспия составляют более 3,0 трлн м³, из них извлекаемые более 1,0 трлн м³.

ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ГАЗА

2.1. Классификация нефти

Нефть разных месторождений отличается друг от друга по физическим и химическим свойствам. Свойства нефти определяют направление ее переработки, решающим образом влияя на качество получаемых нефтепродуктов. Поэтому для выбора наилучшего варианта переработки нефти имеет большое значение классификация нефти, отражающая их химическую природу.

Существуют всевозможные химические, генетические, промышленные и товарные классификации нефти. Наиболее важными являются химические и технологические классификации. В основу химической классификации положен групповой углеводородный состав фракции, выкипающей при 250-300 °С. В зависимости от преобладания в этой фракции углеводородов какого-нибудь одного класса (выше 50%) нефть делится на 3 основных типа: метановые (парафиновые), нафтеновые и ароматические. При содержании в этой фракции 25% (и более) углеводородов других классов нефть делится на смешанные типы:

метано-нафтеновые, нафтено-метановые, ароматическо-нафтеновые, нафтено-ароматические, ароматическо-метановые, метано-ароматические и метано-ароматическо-нафтеновые.

По технологической классификации нефть в зависимости от содержания в ней серы делится на три класса: I класс – малосернистая нефть с содержанием серы от 0 до 0,5%; II класс – сернистая нефть с содержанием серы от 0,51 до 1,9%; III класс – высокосернистая нефть с содержанием серы более 1,9%. Далее нефть подразделяют на типы – по выходу фракций до 350 °С; группы – по потенциальному содержанию базовых масел; подгруппы – по индексу вязкости базовых масел; виды – по содержанию твердых парафинов в нефти.

2.2. Фракционный и химический состав нефти и газа

2.2.1. Фракционный состав нефти

В условиях лабораторной перегонки нефти или нефтепродуктов при постепенно повышающейся температуре отдельные компоненты отгоняются в порядке возрастания их температур

кипения, или, что то же самое, в порядке уменьшения давления их насыщенных паров. Следовательно, нефть и ее продукты характеризуются не температурами кипения, а температурными пределами начала и конца кипения и выходом отдельных фракций, перегоняющихся в определенных температурных интервалах. По результатам перегонки и судят о фракционном составе.

При исследовании новых сортов нефти фракционный состав определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками. Это позволяет значительно улучшить четкость погоноразделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура – выход фракций, в % масс. Отбор фракций до 200 °С проводится при атмосферном давлении, а остальных во избежание термического разложения – под различным вакуумом. По принятой методике от начала кипения до 300 °С отбирают 10-градусные, а затем 50-градусные фракции до фракций с концом кипения 475-550 °С.

В условиях промышленной перегонки нефти для разделения ее на различные фракции применяют не постепенное испарение, как на лабораторных аппаратах, а так называемое однократное испарение с дальнейшей ректификацией. При этом отбирают,

как правило, следующие фракции, или дистилляты: бензиновый, перегоняющийся в пределах от начала кипения до 180 °С, керосиновый (120-315 °С), дизельный или керосино-газойлевый (180-350 °С) и различные промежуточные погоны. Из этих дистиллятов вырабатывают так называемые светлые нефтепродукты: авиационные и автомобильные бензины; бензины-растворители; авиационные и осветительные керосины; различные сорта дизельного топлива. Для всех этих нефтепродуктов соответствующими ГОСТами нормируется определенный фракционный состав.

Остаток после отбора светлых дистиллятов называется мазутом. Мазут разгоняют под вакуумом на различные масляные фракции, из которых получают смазочные и специальные масла. Остаток после разгонки мазута (выше 500 °С) называется, в зависимости от вязкости, гудроном или полугудроном. Гудрон является сырьем для получения высоковязких смазочных масел и различных битумов.

Нефть различных месторождений сильно отличается друг от друга по фракционному составу, а, следовательно, по потенциальному содержанию бензиновых, керосиновых, дизельных и масляных дистиллятов. Очевидно, что фракционный состав той или иной нефти предо-

пределяет пути ее промышленной переработки. Легкие сорта нефти, содержащие небольшое количество масляных фракций, встречаются очень редко.

2.2.2. Химический состав нефти

Основными элементами, входящими в состав нефти, являются углерод и водород. Содержание углерода в нефти колеблется в пределах 82-87%, водорода 11-14%, серы 0,1-5%. Содержание азота и кислорода у большинства сортов нефти, как правило, не превышает десятых долей процента.

Нефть состоит из смеси алкановых (парафиновых), циклоалкановых (нафтеновых) и ароматических углеводородов, а также кислородных, сернистых и азотистых соединений. Последние, часто называемые гетероорганическими соединениями нефти, сосредоточены в основном в тяжелых фракциях и особенно в смолисто-асфальтеновой части.

Алканы

Алканы нефти представляют собой газообразные, жидкие или твердые вещества. Газообразные алканы (C_1 - C_4 алканы) входят в состав попутных и природных газов. Соединения, содержащие от 5 до 15 атомов углерода (C_5 - C_{15} алканы)

представляют собой жидкие вещества. Начиная с гексадекана ($C_{16}H_{34}$), нормальные алканы являются твердыми веществами, которые при обычной температуре могут находиться в растворенном или кристаллическом состоянии в нефти и в высококипящих фракциях. Алканы нефти представлены изомерами нормального и разветвленного строения, причем относительное содержание этих изомеров зависит от типа нефти.

Общее содержание алканов в различных сортах нефти колеблется от 10 до 70%.

К настоящему времени число выделенных или с несомненностью определенных алканов составляет свыше 600. Наиболее изучены нормальные алканы. В нефти установлено присутствие всех нормальных алканов от бутана ($t_{кип}$ 0,5 °C) до тритриаконтана $C_{33}H_{68}$ ($t_{кип}$ 475 °C).

К твердым алканам относятся парафины и церезины. Парафины – смесь твердых алканов преимущественно нормального строения с примесью разветвленных алканов. Церезины – смесь твердых алканов преимущественно разветвленного строения. Твердые парафины присутствуют во всех сортах нефти, но чаще в небольших количествах, от десятой доли до 5%. В типично парафинистой нефти их содержание повышается до 7-12%. Исключительно высокое содержание твердых парафи-

нов (15-20%) имеют сорта нефти Мангышлакского полуострова (Жетибай, Узень).

Твердые парафины в нефти находятся в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. При перегонке мазута в масляные фракции попадают парафины, имеющие состав C_{18} - C_{35} . В гудронах концентрируются более высокоплавкие углеводороды C_{36} - C_{53} . Количество возможных изомеров для этих углеводородов огромно. Так, уже гексадекан имеет 10359 изомеров, кипящих в пределах 266-288,5 °С. Но, как показали многочисленные исследования, около половины всех твердых парафинов нефти имеет нормальное строение, а остальные представлены малоразветвленными структурами с небольшим числом боковых цепей (в основном, метильные и этильные группы). В ряде сортов нефти обнаружено наличие непрерывного ряда углеводородов, начиная от C_{17} .

Вместе с тем сейчас уже не подлежит сомнению, что наряду с углеводородами C_nH_{2n-2} в нефти имеются твердые, способные к кристаллизации, органические вещества с циклической структурой. Однако эти углеводороды главным образом входят в состав не парафинов, а церезинов – смесей более высокомолекулярных и высокоплавких углеводородов, которые выделяют-

ся либо из остаточных нефтепродуктов, либо из горючего минерала озокерита.

При получении высоковязких масел из остаточных нефтепродуктов последние подвергаются депарафинизации. Отходы от этого процесса – *гачи, петролатумы* – и являются основным сырьем для получения нефтяных церезинов. Церезины по составу и свойствам значительно отличаются от парафинов. Температура плавления товарных парафинов 45-54 °С, а церезинов 65-88 °С. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент; церезины имеют мелкоигольчатую структуру и кристаллизуются с трудом. Температура кипения парафинов – до 550 °С, а церезинов – выше 600 °С. Молекулярные массы парафинов ниже 500, а церезинов 500-700.

По химическим свойствам церезины менее инертны, чем парафины. Химический состав церезинов сложен, изучен недостаточно и зависит от исходного сырья.

Установлено, что алканы, входящие в состав церезина, имеют, в основном, разветвленное строение.

В настоящее время считается, что эти изопарафины в главной углеродной цепи могут иметь и циклопарафиновые, и ароматические радикалы. Вполне вероятно наличие в церезине чисто циклических углеводородов с длинными парафино-

выми цепями нормального и разветвленного строения.

Парафины и церезины находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности: электро- и радиотехнической, бумажной, спичечной, химической, кожевенной, парфюмерной и др. Парафин как загуститель применяется также в производстве пластичных смазок. Особенное значение жидкие и твердые парафины имеют сейчас как сырье для получения белково-витаминных концентратов (БВК) на заводах микробиологического синтеза, а также синтетических жирных кислот, спиртов и поверхностно-активных веществ на заводах нефтехимического синтеза.

Таким образом, парафины, выделенные из нефти, имеют большое практическое значение, и их потребление сильно возросло. С другой стороны, присутствие твердых углеводородов в смазочных и специальных маслах недопустимо, так как они повышают температуру застывания и уменьшают подвижность масел при низких температурах. Поэтому масла, как уже указывалось, подвергаются специальной очистке от парафина – *депарафинизации*.

Циклоалканы

По общему содержанию циклоалканы (нафтены) во многих сортах неф-

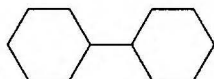
ти преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем в различных сортах нефти от 25 до 75% полиметиленовых углеводородов всех типов. Нафтены входят в состав всех сортов нефти и присутствуют во всех фракциях. Их содержание, как правило, растет по мере утяжеления фракций. Только в наиболее высококипящих масляных фракциях их количество уменьшается за счет увеличения ароматических структур. Особенно богаты нафтенами бакинские и эмбинские сорта нефти (40-60%, считая на нефть, а в отдельных фракциях до 60-80%).

Простейшие циклоалканы – циклопропан, циклобутан и их гомологи – в нефти не обнаружены. Моноциклические нафтены ряда C_nH_{2n} широко представлены в нефтях циклопентановыми и циклогексановыми структурами. В бензиновых и керосиновых фракциях различных сортов нефти обнаружено более 80 индивидуальных представителей этого класса углеводородов состава C_5-C_{12} . В относительно больших количествах в нефти присутствуют: метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан, некоторые диметильные гомологи циклопентана. В незначительных количествах обнаружены также циклогептан и метилциклогептан. Во фракциях выше 200 °C наряду с гомологами циклогексана присутствуют бициклические ($C_n-C_{2n,2}$) и полициклические нафтены с чис-

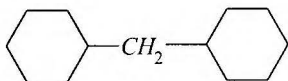
лом циклов не более шести (C_nH_{2n-4} – C_nH_{2n-10}). Выделение из нефти или хотя бы идентификация их представляет очень большие трудности. Из большой массы этих углеводородов доказано пока строение только 25 индивидуальных бициклических (C_8 – C_{12}), пяти трициклических (C_{10} – C_{13}) и четырех тетра- и пентациклических наftenов.

Открытые в нефти бициклические наftenы по способу сочетания циклов относятся к следующим трем типам.

I. Неконденсированные с одинарной связью C-C между циклами, например дициклогексил (т.кип. 238,5 °C):



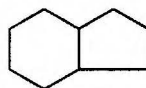
Неконденсированные углеводороды могут быть представлены также гомологами дициклопентила и циклопентилциклогексила, а также системами с углеродным мостиком между циклами, как в дициклогексилметане:



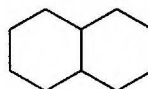
II. Конденсированные, имеющие два общих углеродных атома, с одинаковыми и разными циклами:



пенталан, или бицикло [3.3.0] октан¹



или гидриндан, или бицикло [4.3.0] нонан

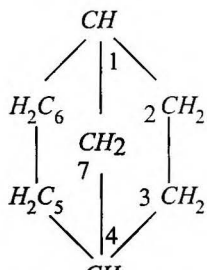


декалин, или бицикло [4.4.0] декан

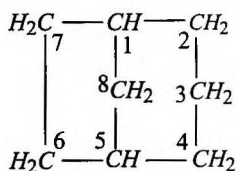
Гидриндан, декалин и его гомологи от моно- до тетраметил-производных найдены во многих сортах нефти. Пенталан выделен из калифорнийской нефти.

III. Конденсированные с внутренними углеродными мостиками. В различных сортах нефти найдены бициклогептаны, бициклооктаны и бициклононаны и некоторые их гомологи, как, например:

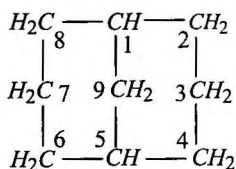
¹ Цифры в скобках указывают: первая – число атомов C во внешней структуре большего кольца; вторая – меньшего кольца (в данном примере они одинаковы); третья – число внутренних мостиковых атомов C, не принадлежащих к атомам углерода, образующим внешние циклы (в данном примере их нет).



бицикло [2.2.1] гептан²
(нонборнан)



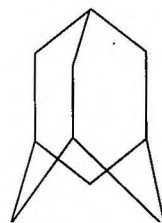
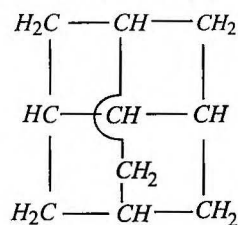
бицикло [3.2.1] октан



бицикло [3.3.1] нонан

Трициклические нафтены также присутствуют в нефти в значительных количествах, но идентифицированы из них только трицикло [3.3.1.1] декан ($C_{10}H_{16}$), названный адамантаном, и его гомологи 1- и 2-метил, 1,3-диметил- и 1,3,5-триметиладамантаны. Адамантан – кристаллическое вещество с т.пл. 269 °С

(самая высокая температура плавления среди всех известных углеводородов). Адамантан имеет систему атомов углерода, подобную алмазу. Соединений, содержащих адамантановое ядро, среди веществ растительного и животного происхождения не обнаружено. В настоящее время довольно интенсивно развивается химия адамантана. Известен синтетический метод его получения. Производные адамантана находят широкое применение в различных областях (лекарственные вещества, полимеры и др.):



адамантан

Арены

Арены (ароматические углеводороды) содержатся в нефти, как правило,

² Цифры у атомов углерода показывают принятую нумерацию для обозначения места заместителей.

в меньших количествах по сравнению с алканами и циклоалканами. Общее содержание этих углеводородов в различных сортах нефти колеблется в достаточно широких пределах, составляя в среднем 10-20% масс. В ароматических сортах нефти оно может достигать 35% масс. и более.

Арены нефти изучены лучше, чем углеводороды других классов. Этот класс углеводородов представлен в нефти бензолом и его гомологами, а также производными би- и полициклических соединений. В бензиновых фракциях нефти идентифицированы все возможные алкилбензолы до C_9 . Преобладающими аренами являются толуол, м-ксилол и псевдокумол (1,2,4-триметилбензол).

В керосиновых и газойлевых фракциях, кроме углеводородов бензольного ряда, идентифицированы гомологи нафталина и дифенила. В тяжелых газойлевых, масляных и высших фракциях нефти обнаружены также и полициклические арены с тремя и более циклами. В тяжелых дистиллятах обнаружены полициклические арены, имеющие до 7 колец.

Присутствие ароматических углеводородов в бензинах весьма желательно, так как они обладают высокими октановыми числами. Наоборот, наличие их в значительных количествах в дизельном топливе (средние фракции нефти) ухудшает процесс сгорания топлива. Полициклические

ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями, попадающие при разгонке нефти в масляные фракции, должны быть удалены в процессе очистки, так как их присутствие вредно отражается на эксплуатационных качествах смазочных масел.

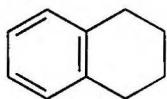
Бензол, толуол, этилбензол, изопропилбензол, ксилолы, нафталин – очень ценное химическое сырье для многих процессов нефтехимического и органического синтеза, включая такие важные отрасли химической промышленности, как производство синтетических каучуков, пластических масс, синтетических волокон, взрывчатых, анилино-красочных и фармацевтических веществ.

Углеводороды смешанного строения

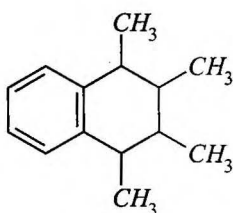
Значительная часть углеводородов нефти имеет смешанное, или, как принято говорить, гибридное строение. Это означает, что в молекулах таких углеводородов имеются различные структурные элементы, а именно: ароматические кольца, пяти- и шестичленные циклопарафиновые циклы и алифатические парафиновые цепи. Понятно, что сочетание этих элементов может быть исключительно разнообразным, а число изомеров огромным.

В керосиновых фракциях обнаружены простейшие гибридные бицик-

лические углеводороды – тетрагидро-нафталин (тетралин) и некоторые его гомологи:



тетралин

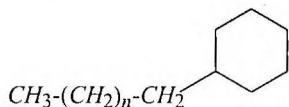


1,2,3,4-тетраметилтетралин

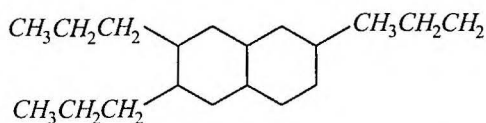
Доказано наличие в керосиновой фракции нефти тетралина, метилтетралина, диметилтетралина, этилтетралина, тетраметилтетралина.

Масляные фракции почти целиком состоят из углеводородов смешанного строения. Их можно разделить на три типа: 1) парафино-циклопарафиновые; 2) парафино-ароматические; 3) парафино-циклопарафино-ароматические.

Углеводороды первой группы представляют собой либо длинные парафиновые цепи с циклопарафиновым заместителем:



либо циклопарафиновые углеводороды разной степени цикличности с несколькими более короткими боковыми парафиновыми цепями, например:



Смешанные парафино-ароматические углеводороды, вероятно, состоят из длинных парафиновых цепей с фенильными заместителями в конце цепи. Число ароматических колец в этих структурах не превышает двух. Подобные углеводороды как с циклопарафиновыми, так и фенильными заместителями могут входить в состав твердых парафинов и церезинов. В чистом виде они пока не выделены. Третий тип углеводородов смешанного строения, в молекулах которых имеются все структурные элементы – ароматические, циклопарафиновые и парафиновые, – наиболее распространен среди углеводородов высокомолекулярной части нефти.

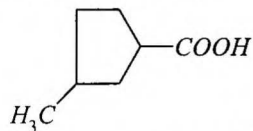
О строении индивидуальных представителей веществ этого типа данных пока очень мало. Многие исследователи полагают, что молекулы этих углеводородов имеют в основном конденсированное строение. Наиболее вероятной ароматической структурой является нафталиновое ядро. Общее число колец (циклов) изменяется от двух до шести.

Гетероорганические соединения

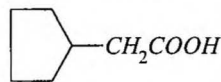
Кислородные соединения. Основная часть кислорода, находящегося в нефти, входит в состав смолистых веществ, и только около 10% его приходится на долю кислых органических соединений — карбоновых кислот и фенолов. Нейтральных кислородных соединений в нефти очень мало. В свою очередь среди кислых соединений преобладают соединения, характеризующиеся наличием карбоксильной группы, — нефтяные кислоты. Содержание фенолов в нефти незначительно (до 0,1%). Исследование строения нефтяных кислот, выделенных из светлых фракций, показало, что карбоксильная группа чаще всего связана с остатками циклопентановых и иногда циклогексановых углеводородов и значительно реже с парафиновыми радикалами. В более высококипящих фракциях найдены полициклические кислоты с циклопарафиновыми, ароматическими и гибридными радикалами.

Содержание жирных карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ в нефти не превышает сотых долей процента. В различных сортах нефти идентифицировано до 40 отдельных представителей их с числом углеродных атомов от C_1 до C_{25} . Среди них преобладают кислоты изостроения, включая и изопреноидные, и с четным числом

углеродных атомов. Карбоновые кислоты — производные моноциклических нафтенов с общей формулой $C_nH_{2n-1}COOH$ или $C_nH_{2n-2}O_2$ получили название *нафтеновых кислот*. Более 10 представителей этого класса кислот выделены из нефти и хорошо изучены. Карбоксильная группа в этих кислотах может быть связана непосредственно с циклопарафиновым радикалом или входит в состав боковой цепи. Например:

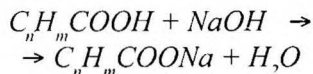


3-метилциклопентанкарбоновая кислота



циклопентануксусная кислота

По физическим свойствам нефтяные кислоты представляют собой либо жидкости, либо кристаллические вещества, напоминающие по запаху жирные кислоты. Плотность их близка к единице. По химическим свойствам они вполне сходны с жирными карбоновыми кислотами. Так, со щелочами образуются соли:



Эта реакция позволяет выделить кислоты из нефтяных фракций. Соли щелочных металлов этих кислот, хо-

рошо растворимые в воде, полностью переходят в водно-щелочной слой. При подкислении этого раствора слабой серной кислотой нефтяные кислоты регенерируются, всплывают и таким образом могут быть отделены. Однако при этом в большом количестве захватываются и нейтральные масла (от 10 до 60%). Для выделения нефтяных кислот в чистом виде применяются различные методы очистки. Многие соли нафтеновых кислот ярко окрашены. Все они обладают бактерицидным действием.

Нефтяные кислоты образуют соли не только с едкими щелочами, но и с оксидами металлов. В присутствии воды и при повышенных температурах они непосредственно реагируют со многими металлами, также образуя соли, что вызывает коррозию металлической аппаратуры. При этом легче всего они разрушают свинец, цинк, медь, в меньшей степени – железо, менее же всего – алюминий. Ясно, что по этой причине все нефтяные кислоты (жирные, нафтеновые и высшие) являются вредными примесями и подлежат удалению из нефтепродуктов в процессе их очистки. Нафтеновые и высшие кислоты содержатся во всех сортах нефти, но количество их, как правило, незначительно.

Распределение кислот по фракциям нефти неодинаково. В бензиновых фракциях их, как правило, нет.

В керосиновых дистиллятах они уже присутствуют, но в меньших количествах, чем в легких масляных фракциях.

Щелочные соли нефтяных кислот обладают хорошими моющими свойствами. Поэтому отходы щелочной очистки – так называемый мыло-нафт – используются при изготовлении моющих средств для текстильного производства.

Технические нефтяные кислоты (ацидол), выделяемые из керосиновых и легких масляных дистиллятов, имеют разнообразное применение: в качестве растворителей смол, каучука и анилиновых красителей; для пропитки шпал; для смачивания шерсти при валянии; при изготовлении цветных лаков; в качестве антисептика в текстильном производстве и т.п. Не меньшее значение имеют и различные соли нафтеновых кислот. Кальциевые, бариевые, свинцовые и алюминиевые соли используются в качестве загустителей при изготовлении консистентных смазок. Бариевые, цинковые, оловянные, алюминиевые, кобальтовые и никелевые соли являются присадками к смазочным маслам. Нафтенат хрома – хорошее клеящее вещество. Нафтенат марганца – известный катализатор в процессах окисления парафина.

Сернистые соединения. О количестве сернистых соединений в нефти судят по результатам определения

общего содержания серы, выраженного в процентах. Это определение не дает точного представления о содержании сернистых соединений, если не известна их средняя молекулярная масса. Ориентировочно можно принять, что количество сернистых соединений в нефти в 10-12 раз превышает количество серы, найденной по анализу. Конечно, для низкомолекулярных фракций этот коэффициент ниже, а для высокомолекулярных остатков может достигать до 15.

Основная масса сернистых соединений нефти имеет большую молекулярную массу и высокую температуру кипения. Поэтому от 70 до 90% всех сернистых соединений концентрируется в мазуте и гудроне.

Во многих сортах нефти обнаружена элементная сера. В нефти она находится в растворенном состоянии и при перегонке частично переходит в дистиллятные продукты. Элементарная сера – очень агрессивный агент по отношению к цветным металлам и особенно к меди и ее сплавам.

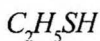
В некоторых сортах нефти находится в растворенном состоянии и сероводород. Однако в дистиллятах наличие его чаще всего является следствием термического разложения других сернистых соединений. Сероводород токсичен, вызывает коррозию. Главная масса серы входит в состав различных органических

соединений – производных углеводородов и смолистых веществ.

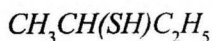
В различных сортах нефти обнаружены сернистые соединения следующих типов: меркаптаны или тиоспирты (тиолы); алифатические сульфиды или тиоэфиры (тиоалканы); моноциклические сульфиды или полиметилсульфиды; тиофен и его производные; полициклические сернистые соединения.

Меркаптаны (тиолы). Имеют строение RSH . Метилмеркаптан (метантиол) – газ с т.кип. $5,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Этилмеркаптан и более высокомолекулярные гомологи – жидкости, нерастворимые в воде. Температура кипения меркаптанов C_2-C_6 $35-140\text{ }^{\circ}\text{C}$. Меркаптаны обладают очень неприятным запахом. У низших представителей этот запах настолько интенсивен, что обнаруживается в ничтожных концентрациях ($0,6 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-6}\%$ для C_2H_5SH). Это свойство используется в практике газоснабжения городов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве одоранта. Содержание меркаптанов в нефти невелико.

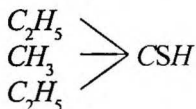
Меркаптаны нефти хорошо изучены. Из нефти выделено много индивидуальных соединений этого класса, включая первичные, вторичные, третичные и моноциклические меркаптаны с числом углеродных атомов от C_1 до C_8 . Например:



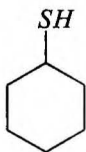
этилмеркаптан



втор-бутылмеркаптан
(2-бутантиол)



трет-гексилмеркаптан
(3-метилпентантиол-3)



циклогексантиол

Меркаптаны являются очень вредной примесью к товарным продуктам, так как вызывают коррозию, особенно цветных металлов, способствуют смолообразованию в крекинг-бензинах и придают нефтепродуктам отвратительный запах.

Элементарная сера, сероводород и меркаптаны как весьма агрессивные вещества являются наиболее нежелательной составной частью нефти. Их необходимо полностью удалять в процессах очистки и строго контролировать их наличие в товарных продуктах.

Алифатические сульфиды имеют строение RSR' . Это жидкие вещества

с неприятным запахом. Сульфиды C_2-C_7 имеют низкие температуры кипения (37-150 °С) и при перегонке нефти попадают в бензиновый дистиллят.

Сульфиды составляют основную часть сернистых соединений, попадающих при разгонке в светлые дистилляты. Их содержание в бензинах, керосинах, дизельном топливе колеблется от 50 до 80% от суммы сернистых соединений в этих фракциях. Как и меркаптаны, сульфиды нефти хорошо изучены. Около 180 индивидуальных представителей меркаптанов и сульфидов выделены или идентифицированы во многих сортах нефти.

В некоторых сортах нефти в небольших количествах найдены также дисульфиды $RSSR$. При нагревании они выделяют серу, сероводород и меркаптаны.

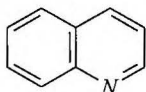
Азотистые соединения. Органических азотистых соединений в нефти в среднем не более 2-3% и максимум (в высокосмолистой нефти) до 10%. Большая часть азота концентрируется в тяжелых фракциях и в остаточных продуктах. Азотистые соединения нефти принято делить на основные и нейтральные.

Вещества основного характера могут быть отделены от нефти обработкой слабой серной кислотой. Количество азотистых оснований составляет в среднем 30% от суммы всех соединений азота. При перегон-

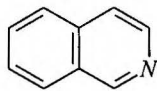
ке они попадают в дистиллятные продукты. Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном из колец, с общим числом колец от одного до трех. В основном они являются гомологами пиридина (I), хинолина (II), изохинолина (III), а также в меньшей степени акридина (IV):



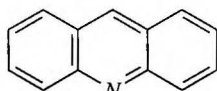
I



II



III

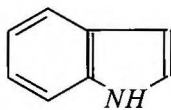


IV

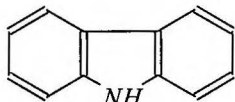
Можно считать доказанным наличие в некоторых сортах нефти гомологов пиррола (V), индола (VI), карбазола (VII):



V



VI

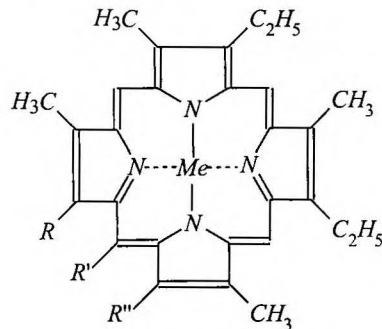


VII

Азотистые соединения – как основные, так и нейтральные – достаточно

термически стабильны, особенно в отсутствие кислорода, и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Однако отмечено, что при хранении дизельного топлива и мазута некоторые азотистые соединения вызывают усиленное смолообразование.

Особое место среди азотистых соединений нефти принадлежит порфиринам (VIII), которые обнаружены во многих сортах нефти и в свободном состоянии, но чаще в виде комплексов с ванадием, никелем или железом:



VIII

Их молекулярная масса колеблется от 420 до 560 ($C_{27}N_4$ - $C_{33}N_4$). По своему строению они близки хлорофиллу растений и красящему веществу крови – гемину.

Смолисто-асфальтеновые вещества

Наиболее высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти.

в состав которых одновременно входят углерод, водород, кислород, сера, часто азот и металлы, называются смолисто-асфальтовыми веществами. Летучесть их невелика, поэтому при разгонке нефти они концентрируются в основном в остаточных нефтепродуктах. В бензиновый дистиллят они не попадают. Чем выше пределы перегонки фракций, тем больше с ними перегоняется смол. Но доля их во всех дистиллятах не превышает 15% от общего количества в нефти.

Смолистые вещества термически и химически неустойчивы и сравнительно легко окисляются, конденсируются, а при нагревании расщепляются. Как правило, смолистые вещества нейтральны. Их разделение на индивидуальные компоненты – пока совершенно невыполнимая задача. Поэтому изучение их идет по линии упрощения состава, т.е. концентрирования и выделения более узких фракций, имеющих общие свойства. По химическим признакам из всей массы смол можно выделить только незначительное количество веществ кислого характера – так называемые асфальтогеновые кислоты. В природных асфальтах их содержание доходит до 6-7%. По внешнему виду это вязкие темные смолы. Они растворимы в спирте, бензоле и хлороформе. Плотность их выше единицы. Изучены асфальтогеновые кислоты

слабо. Они реагируют со щелочами, но по многим свойствам отличаются от нафтеновых кислот.

В основу классификации нейтральных смолистых веществ положено их отношение к различным растворителям. По этому признаку принято различать следующие группы:

1) нейтральные смолы, растворимые в легком бензине (петролейном эфире, пентане, гексане);

2) асфальтены, нерастворимые в петролейном эфире, но растворимые в горячем бензоле;

3) карбены, частично растворимые только в пиридине и сероуглероде;

4) карбоиды – вещества, практически ни в чем не растворимые.

Основная масса всех гетероорганических высокомолекулярных веществ относится к нейтральным смолам. Асфальтонов в нефти значительно меньше, чем нейтральных смол. Карбенов и карбоидов в сырой нефти почти нет, они характерны для остаточных продуктов термокаталитической переработки нефтяных фракций. Общее содержание смолисто-асфальтоновых веществ в различных сортах нефти колеблется в широких пределах от 1-2 до 40-45%. В настоящее время в мировой добыче нефти резко возросла доля высокосмолистой нефти.

Нейтральные смолы хорошо растворяются в легком бензине, в нефтяных маслах, а также в бензоле, эфире

и хлороформе. Смолы, выделенные из дистиллятов нефти, имеют жидкую и полужидкую консистенцию; выделенные же из гудронов представляют собой почти твердые, но обладающие значительной пластичностью вещества (с мол. массой от 500 до 1200). Относительная плотность от 0,99 до 1,08. Содержание гетероатомов (*O*, *S*, *N*) колеблется от 3 до 12%.

Смолы обладают сильной красящей способностью. Темная окраска дистиллятов, как и сырой нефти, обусловлена, в основном, присутствием в них нейтральных смол. Характерная особенность нейтральных смол – их способность уплотняться в асфальтены под воздействием таких факторов, как нагревание, обработка адсорбентами или серной кислотой. Особенно легко этот процесс протекает при нагревании и одновременном продувании воздуха.

Асфальтены – это наиболее высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти. По внешнему виду асфальтены – порошкообразные вещества бурого или черного цвета. Относительная плотность их выше единицы; мол. масса около 2000. По элементному составу асфальтены отличаются от нейтральных смол меньшим содержанием водорода (на 1-2%) и соответственно большим содержанием углерода и гетероатомов. Асфальтены растворяются в бензоле, сероуглероде, хлороформе,

четыреххлористом углероде, в высокомолекулярных ароматических углеводородах и смолах, но не растворяются в легком бензине, спирте и этиловом эфире. Асфальтены являются лиофильными коллоидами по отношению к бензолу, смолам и т.п. и лиофобными по отношению к легкому бензину и спирту. Поэтому они хорошо растворяются с набуханием в веществах первой группы и осаждаются из растворов веществами второй группы. Из этого следует, что асфальтены в нефти находятся в виде коллоидных систем.

При нагревании асфальтены размягчаются, но не плавятся. При температурах выше 300 °С они образуют кокс и газ. Под воздействием серной кислоты, при нагревании гудронов с продувкой воздуха или в присутствии серы асфальтены способны уплотняться в еще более высокомолекулярные вещества, обогащенные углеродом и кислородом, – *карбены*.

Резюмируя имеющиеся сведения о смолисто-асфальтеновых веществах нефти, можно сказать, что как нейтральные смолы, так и асфальтены представляют собой очень сложные смеси высокомолекулярных гетероатомных соединений. Они различаются между собой (и порой весьма значительно) по молекулярной массе, элементному составу и степени

ненасыщенности. В общей формуле (без гетероатомов) $C_n H_{2n-x}$ значение x в нейтральных смолах колеблется в пределах 10-34, а для асфальтенов может достигать 100-120.

Все смолистые вещества и особенно асфальтены, карбены и карбоиды весьма отрицательно влияют на качество смазочных масел. Они ухудшают цвет масла, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую способность и т.д. Поэтому при очистке масляных дистиллятов одна из главных задач – удаление смолисто-асфальтеновых веществ. Наряду с этим смолистые вещества обладают рядом ценных технических свойств и, входя в состав нефтяных битумов, придают им качества, позволяющие широко использовать остаточные продукты для разнообразного применения в народном хозяйстве. Главные направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные материалы в строительном деле, производство кровельных изделий.

Минеральные компоненты нефти

К минеральным компонентам нефти относятся содержащиеся в ней соли, образованные металлами и кислотами, комплексы металлов, а также коллоидно-диспергированные минеральные вещества. Элементы, входящие в состав

этих веществ, часто называют микроэлементами. Их общее содержание редко превышает 0,02-0,03% масс.

В настоящее время в нефти найдено более 40 различных элементов: 1) металлы переменной валентности (*V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pb, Ga, Ag, Ti*);

2) щелочные и щелочноземельные металлы (*Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg*);

3) галогены и другие элементы (*Cl, Br, I, Si, Al, Zn* и др.).

В заметно больших количествах по сравнению с другими элементами в нефти содержатся ванадий и никель.

Изучение состава и количества микроэлементов нефти имеет немалое значение для вопросов ее переработки. Многие металлы, и в первую очередь ванадий и никель, являются ядами для катализаторов. Поэтому для правильного выбора катализаторов или мер их защиты от отравления необходимо знать содержание этих элементов.

2.3. Основные физические свойства нефти

Плотность. В практике нефтепереработки принято иметь дело с относительной плотностью. Относительная плотность – это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта при температуре определения к массе чистой воды при 4 °С, взятой в том же объеме. В отличие от плотности относительным удельным весом на-

зывается отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу чистой воды при 4 °С в том же объеме. При одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны, так как вес вещества пропорционален его массе. В СНГ принято определять плотность ρ при 20 °С. Так как зависимость плотности нефтепродуктов от температуры имеет линейный характер, то, зная плотность при температуре t , можно найти ρ_4^{20} по формуле:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20),$$

где γ – средняя температурная поправка к плотности на 1 °С. Она зависит как от значения плотности, так и от углеводородного состава испытуемого нефтепродукта. В обычной практике γ находят по таблицам в зависимости только от плотности.

Определение плотности ведется нефтесиметрами (ареометрами), гидростатическими весами Мора-Вестфала или наиболее точным циклометрическим методом.

Плотность большинства сортов нефти в среднем колеблется от 0,80 до 0,90. Высоковязкие, смолистые сорта нефти имеют плотность, близкую к единице. На величину плотности нефти оказывает существенное влияние наличие растворенных газов, фракционный состав нефти и количество смолистых веществ в ней.

Плотности последовательных фракций нефти плавно увеличиваются. Плотность узких фракций нефти зависит также от химического состава. Для углеводородов средних фракций нефти с одинаковым числом углеродных атомов плотность возрастает для представителей разных классов в следующем порядке:

нормальные → алканы →
нормальные → алканы → изоалканы
→ изоалкены → алкилциклопентаны →
алкилциклогексаны →
алкилбензолы → алкилнафталины →

Для бензиновых фракций плотность заметно увеличивается с повышением количества бензола и его гомологов. Знание плотности нефти и нефтепродуктов необходимо для всевозможных расчетов, связанных с выражением их количества в массовых единицах. Для некоторых нефтепродуктов плотность является нормируемым показателем качества, она входит также в состав различных комбинированных констант и расчетных формул.

Относительный удельный вес нефтяных и природных газов определяется как отношение веса газа к весу такого же объема воздуха при одинаковых условиях.

Молекулярная масса. Молекулярная масса нефти и нефтепродуктов имеет лишь усредненное значение

и зависит от состава и количественного соотношения компонентов смеси. Первый представитель жидких углеводородов нефти пентан имеет молекулярную массу 72. У смолистых веществ нефти она может достигать 1500-2000. Для многих сортов нефти средняя молекулярная масса находится в пределах 250-300. По мере увеличения пределов кипения нефтяных фракций молекулярная масса их (M_{cp}) плавно увеличивается от 90 (для фракций 50-100 °С) до 480 (для фракций 550-600 °С).

Молекулярные массы отдельных нефтяных фракций обладают свойством аддитивности. Поэтому для смесей нефтепродуктов можно рассчитать среднюю молекулярную массу, зная молекулярную массу отдельных компонентов и их содержание в смеси.

Вязкость. Вязкость или внутреннее трение нефти и нефтепродуктов зависит от химического и фракционного состава. Различают динамическую и кинематическую вязкость.

Кинематическая вязкость нефти различных месторождений изменяется в довольно широких пределах от 2 до 300 мм²/с при 20 °С. Однако в среднем вязкость (ν_{20}) большинства сортов нефти редко превышает 40-60 мм²/с. Кинематическая вязкость – основная физико-механическая характеристика нефтяных смазочных масел. Именно от вязкости зависит способность смазочного масла при ра-

бочей температуре осуществлять гидродинамический режим смазки, т.е. обеспечивать замену сухого трения жидкостным и тем самым предотвращать износ материала. Поэтому для смазочных масел, предназначенных для определенного вида машин и механизмов, вязкость (ν_{50} или ν_{100}) является нормируемым показателем.

Определение динамической и кинематической вязкости проводится в стеклянных вискозиметрах специальной конструкции, снабженных калиброванными капиллярами. Для многих нефтепродуктов нормируется так называемая *условная вязкость*, определяемая в металлических вискозиметрах.

Условной вязкостью называется отношение времени истечения из вискозиметра 200 мл испытуемого нефтепродукта при температуре испытания ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С. Условная вязкость – величина относительная (следовательно, безразмерная) и выражается в условных градусах (° ВУ). Точность определения вязкости в условных градусах недостаточна.

Для нефтяных фракций по мере увеличения их молекулярной массы и температуры кипения вязкость значительно возрастает. Так, если вязкость бензинов при 20 °С около 0,6 мм²/с, то тяжелые остаточные масла характеризуются ν_{20} порядка 300-400 мм²/с.

Из отдельных компонентов нефти наибольшей вязкостью обладают смолистые вещества; из углеводородов наименьшая вязкость отмечается у алканов нормального строения (в том числе и у расплавленных парафинов).

На величину вязкости большое влияние оказывает температура. При низких температурах, особенно близких к температуре застывания, вязкость большинства нефтепродуктов резко повышается. При повышенных температурах нефтепродукты разжижаются. Так как многие масла и другие нефтепродукты эксплуатируются в широком диапазоне температур, характер температурной кривой вязкости служит для них важной качественной характеристикой. Чем более пологая эта кривая, тем качество масла выше.

Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения. Пары всех горючих веществ в смеси с определенным количеством воздуха образуют взрывчатые смеси, вспыхивающие (взрывающиеся) при наличии постороннего источника огня. Различают нижний и верхний пределы взрываемости по концентрации паров горючей жидкости или газа.

Нижний предел взрываемости отвечает той минимальной концентрации паров горючего в смеси с воздухом, при которой происходит вспышка при поднесении пламени. Верхний предел взрываемости отвечает той максимальной концентрации паров горючего в смеси с воздухом, выше

которой вспышки уже не происходит из-за недостатка кислорода воздуха. Чем уже пределы взрываемости, тем безопаснее данное горючее и, наоборот, чем шире – тем взрывоопаснее. У большинства углеводородов пределы взрываемости невелики. Самыми широкими пределами взрываемости обладают некоторые газы: водород (4,0-75%), ацетилен (2,0-81%) и окись углерода (12,5-75%).

Пожароопасность керосинов, масел, мазута и других тяжелых нефтепродуктов оценивается температурами вспышки и воспламенения.

Температурой вспышки называется та температура, при которой пары нефтепродукта, нагреваемого в определенных стандартных условиях, образуют с окружающим воздухом взрывчатую смесь и вспыхивают при поднесении к ней пламени. Отметим, что при определении температуры вспышки бензинов и легких нефтей определяют верхний предел взрываемости, а для остальных нефтепродуктов – нижний.

Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов. Чем уже пределы перегонки нефтепродукта, тем ниже и температура вспышки. В среднем температура вспышки бензинов находится в пределах от 30 до 40 °С, керосинов 30-60 °С, дизельного топлива 30-90 °С и нефтяных масел 130-320 °С. По температуре вспышки судят и о наличии примесей нижекипящих фракций в

тех или иных товарных или промежуточных нефтепродуктах.

Температурой воспламенения называется та температура, при которой нагреваемый в определенных условиях нефтепродукт загорается при поднесении к нему пламени и горит не менее 5 с. Понятно, что температура воспламенения всегда выше температуры вспышки. Чем тяжелее нефтепродукт, тем разница эта больше и может в пределе достигать 50 °С. При наличии в маслах летучих примесей, наоборот, эти температуры сближаются.

Температурой самовоспламенения называется та температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно без внешнего источника пламени. Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит и от фракционного состава и от преобладания углеводородов того или иного класса. Чем ниже пределы кипения нефтяной фракции, т.е. чем она легче, тем она *менее опасна* с точки зрения самовоспламенения, так как температуры самовоспламенения уменьшаются с увеличением средней молекулярной массы нефтепродукта. Тяжелые нефтяные остатки самовоспламеняются при 300-350 °С, а бензины только при температуре выше 500 °С.

При появлении огня или искры, например, в результате накопления статического электричества, положение

резко меняется. Легкие нефтепродукты становятся пожаро- и взрывоопасными.

Углеводороды различного строения, но равной молекулярной массы сильно отличаются друг от друга по температурам самовоспламенения. Самые высокие температуры самовоспламенения характерны для ароматических углеводородов.

Температура застывания. Нефть и нефтепродукты не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое. При понижении температуры часть компонентов этой сложной смеси становится постепенно более вязкой и малоподвижной, а растворенные твердые углеводороды могут выделиться в виде осадков или кристаллов. Это явление весьма осложняет товарно-транспортные операции и эксплуатацию нефтепродуктов при низких температурах.

Для характеристики низкотемпературных свойств нефтепродуктов введены следующие чисто условные показатели: для нефти, дизельного и котельного топлива и нефтяных масел – *температура застывания*; для карбюраторного, реактивного и дизельного топлива – *температура помутнения*; для карбюраторного и реактивного топлива, содержащего ароматические углеводороды, – *температура начала кристаллизации*. Все эти определения проводятся в

строго стандартных условиях и служат для оценки кондиционности товарных продуктов.

Температура застывания не является физической константой, но характеризует возможную потерю текучести нефтепродукта в зоне определенных низких температур. Основным фактором, повышающим температуру застывания нефтепродукта, – наличие в нем парафинов и церезинов. Чем больше содержание парафинов, тем выше температура застывания. Остаточные высоковязкие продукты и в отсутствие твердых углеводородов при пониженных температурах теряют подвижность, как бы застывают из-за резкого увеличения вязкости. Например, кинематическая вязкость образца остаточного авиамасла, при 50 °С равная 200 мм²/с, повышается при 0 °С до 1,3·10⁴, а при -25 °С до 3,5·10⁵ мм²/с. Ясно, что при такой высокой степени вязкости масло теряет подвижность и его невозможно прокачивать.

Температура помутнения указывает на склонность топлива поглощать при низких температурах влагу из воздуха. В дальнейшем при еще более низких температурах эта влага образует кристаллики льда, которые засоряют топливоподающую аппаратуру, что недопустимо при эксплуатации авиационных двигателей.

Температура начала кристаллизации бензинов и реактивного топлива

не должна превышать -60 °С. При повышенном содержании бензола и некоторых других ароматических углеводородов эти высокоплавкие соединения могут выпадать из топлива в виде кристаллов, что также приводит к засорению топливных фильтров.

Электрические свойства нефти. Безводные нефть и нефтепродукты являются диэлектриками. Значение относительной диэлектрической постоянной у нефтепродуктов около 2, что в 3-4 раза меньше, чем у таких изоляторов, как стекло ($\epsilon = 7$), фарфор ($\epsilon = 5 \div 7$), мрамор ($\epsilon = 8 \div 9$). У безводных, чистых нефтепродуктов электропроводность совершенно ничтожна. Это свойство широко используется на практике. Так, твердые парафины применяются в электротехнической промышленности в качестве изолятора, а специальные нефтяные масла (трансформаторное, конденсаторное) – для заливки трансформаторов, конденсаторов и другой аппаратуры в электро- и радиопромышленности. Высоковольтное изоляционное масло С-220 используется для наполнения кабелей высокого давления. Во всех перечисленных случаях нефтяные масла применяются для изоляции токонесущих частей и отчасти для отвода тепла.

Высокие диэлектрические свойства нефтепродуктов способствуют накоплению на их поверхности зарядов статического электричества.

Их разряд может вызвать искру, а, следовательно, загорание нефтепродуктов, что приводит к пожарам и взрывам. Образование статического электричества может произойти от ряда самых разнообразных причин. Например, при перекачке нефтепродуктов в результате трения о трубы или ударов жидкой струи возникают заряды, иногда очень высокого напряжения. Надежным методом борьбы с накоплением статического электричества является заземление всех металлических частей аппаратуры, насосов, трубопроводов и т.п.

Оптические свойства нефти. К оптическим свойствам нефти относят цвет, флуоресценцию и оптическую активность. Углеводороды нефти бесцветны. Тот или иной цвет нефти придают содержащиеся в них смолисто-асфальтеновые и, вероятно, сернистые соединения. Поэтому, чем тяжелее нефть, чем больше она содержит смолисто-асфальтеновых веществ, тем цвет ее темнее. В результате глубокой очистки нефтяных дистиллятов можно получить бесцветные нефтепродукты, даже такие высокомолекулярные, как масла и парафин.

Флуоресценцией называется свечение в отраженном свете. Это явление характерно для сырой нефти и нефтепродуктов. Всем известно, как переливаются цветами спектра нефтяные загрязнения, плавающие в во-

доемах, или какой специфический синеватый оттенок на свету имеет керосин. Причины флуоресценции нефти точно неизвестны. Однако известны индивидуальные вещества, способные к ней и вызывающие свечение при добавлении их к нефти. Это различные полициклические ароматические углеводороды. Глубокая очистка ликвидирует флуоресценцию. Практического значения данный процесс не имеет, однако ее следует гасить, если фракция нефти применяется как рабочая жидкость в каких-либо приборах.

Под оптической активностью органических веществ понимают их способность вращать плоскость поляризации прямолинейно поляризованного светового луча. Большинство сортов нефти вращает плоскость поляризации вправо. Практического значения это явление не имеет.

При исследовании химического состава нефти часто используют физические константы, связанные с оптическими явлениями. К ним относятся показатель преломления n_D^{20} (индекс D означает, что показатель преломления определен на солнечном свету, что соответствует длине волны желтой линии спектра паров натрия, $\lambda = 589$ нм) и комплексные константы: *удельная рефракция, рефрактометрическая разность, удельная дисперсия.*

Растворяющая способность и растворимость нефти и углеводородов. Нефть и жидкие углеводороды хорошо растворяют йод, серу, сернистые соединения, различные смолы, растительные и животные жиры. Это свойство широко используется в технике. Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает специальные бензиновые фракции в качестве растворителей для резиновой, маслостойкой, лакокрасочной и других отраслей промышленности.

В нефти растворяются также различные газы: воздух, окись и двуокись углерода, сероводород, газообразные алканы и др.

В воде ни нефть, ни углеводороды практически не растворяются. Их взаимная растворимость ничтожна и не превышает сотых долей процента. В тех случаях, когда при эксплуатации нефтепродуктов присутствие воды недопустимо даже в самых малых количествах, содержание ее контролируется специальными методами анализа. Из углеводородов худшая растворимость в воде у алканов, в несколько большей степени растворяются ароматические.

Для технологии разделения углеводородных смесей, а также очистки нефтяных масел большое практическое значение получили так называемые селективные (избирательные) растворители. С их помощью мож-

но выделять из смеси определенные компоненты, например смолы или ароматические углеводороды.

Решающее значение при применении селективных растворителей имеет температура. Любая система – растворитель – растворимое вещество характеризуется температурой, при которой и выше наступает полное растворение, т.е. так называемой *критической температурой растворения* (КТР). Очевидно, если в смеси находятся вещества, растворяющиеся в данном растворителе при разных температурах, то появляется возможность их количественного разделения. В этом и состоит принцип применения селективных растворителей для очистки масел.

2.4. Нефтяные газы

2.4.1. Виды нефтяных газов.

Состав и направления использования

В зависимости от происхождения нефтяные газы делятся на природные, попутные и искусственные.

Природные газы добываются из самостоятельных месторождений, *попутные* – совместно с нефтью.

Искусственные газы образуются при переработке нефти каталитическими и термическими методами. Составы газов, получаемых при различных процессах (табл. 2.1), очень заметно отличаются. Газы термичес-

ких процессов и каталитического крекинга в значительном количестве содержат непредельные углеводороды, а в газах каталитического риформинга, гидроочистки, гидрокрекинга их вообще нет.

Направление использования газа зависит от его состава. Газ каталитического крекинга, богатый бутиленами и изобутаном – наилучший вид сырья для установок каталитического алкилирования. Из газов риформинга выделяют водород, точнее – водо-

родсодержащий газ с концентрацией водорода 75-90% (об.). Водородсодержащий газ используется для нужд гидрогенизационных процессов: гидроочистки и гидрокрекинга.

На многих современных технологических установках имеются блоки первичной обработки газа. На этих блоках проводится очистка газа от сероводорода, а также выделение из газа углеводородов C_3 и C_4 в виде жидкой углеводородной фракции – «головки стабилизации».

Таблица 2.1

Состав углеводородных газов различных процессов переработки нефти [в % масс.]

Компоненты	Термический крекинг мазута под давлением	Коксование		Каталитический крекинг		Пиролиз бензинового сырья, 750 °С	Каталитический риформинг		Гидрокрекинг тяжелого газойля	Гидроочистка дизельных фракций
		замедленное	В кипящем слое	Бензиновый (обычный)	Газовый (жесткий) режим		Обычный режим	Жесткий режим		
H_2+CO_3	0,2	0,4	1,5	2,5	1,0	16,0	8,5	5,5	-	-
CH_4	16,0	32,5	26,5	11,0	9,5	34,4	5,0	12,5	27,0	34,0
C_2H_4	2,5	4,5	12,5	6,0	4,0	29,3	-	-	-	-
C_2H_6	17,0	21,5	20,0	8,0	5,0	5,0	9,5	24,5	21,0	24,5
C_3H_6	9,0	4,0	12,5	2,2	24,0	10,5	-	-	-	-
C_3H_8	21,5	15,0	11,0	0 12,5	9,5	0,2	38,0	32,0	41,0	20,5
изо- C_4H_8	4,5	2,2	5,0	6,0	10,5	1,3	-	-	-	-
н- C_4H_8	9,8	4,4	5,0	14,0	15,0	1,2	-	-	-	-
изо- C_4H_{10}	5,0	7,0	0,7	14,0	16,5	-	19,0	11,0	-	-
н- C_4H_{10}	14,5	8,5	4,6	4,0	4,0	0,5	20,0	14,5	11,0	21,0
C_4H_6	-	-	0,7	-	1,0	1,5	-	-	-	-
Сумма непредельных	225,8	115,1	335,7	448,0	553,5	443,8	-	-	-	-
Выход газа, % масс. на сырье	7	7	12	17	30	77	12	23	1,8	0,8

Однако разделение газа на отдельные индивидуальные углеводороды и узкие углеводородные фракции осуществляется на специально сооружаемых газофракционирующих установках (ГФУ). На нефтеперерабатывающем заводе обычно имеется не менее двух ГФУ, одна из которых предназначена для переработки предельных углеводородов, другая – непредельных.

При переработке предельных углеводородов получают следующие продукты, которые используются для различных целей:

1) этановая фракция – сырье пиролиза, хладагент на установках депарафинизации масел и др.;

2) пропановая фракция – сырье пиролиза, хладагент для многих технологических установок, бытовой сжиженный газ;

3) изобутановая фракция – сырье для производства синтетического каучука (изопренового и бутилкаучука), используется на установках алкилирования;

4) бутановая фракция – сырье для получения бутадиена в производстве синтетического каучука, сырье пиролиза и компонент сжиженного бытового газа, добавка к автомобильному бензину для придания ему требуемого давления паров;

5) изопентановая фракция – сырье для производства изопренового каучука, компонент в высокооктановых сортах бензинов;

6) пентановая фракция – сырье для процессов изомеризации и пиролиза, в производстве амилового спирта.

На ГФУ непредельных углеводородов из олефинсодержащих потоков выделяются следующие фракции:

1) пропан-пропиленовая – сырье для производства полимербензина, фенола и ацетона, синтетических моющих средств, бутиловых спиртов, может быть использована как сырье установок алкилирования;

2) бутан-бутиленовая – сырье установок алкилирования и полимеризации, присадки к маслам, в производстве синтетических каучуков.

Качество сжиженных газов определяется соответствующими техническими условиями.

Очистка и осушка газов предшествуют их фракционированию и дальнейшей переработке.

2.4.2. Очистка и осушка газов

Очистка газов. Нефтезаводские газы, полученные при переработке сернистой нефти, всегда содержат сероводород и некоторые другие сернистые соединения. Особенно много сероводорода в газах установок, перерабатывающих тяжелое сырье: мазут, вакуумные дистилляты, гудрон. Например, в газе каталитического крекинга вакуумного дистиллята арланской нефти содержится 13-15% сероводорода, а в газах термического

крекинга полугудрона этой же нефти до 18% сероводорода.

Сероводород ухудшает работу катализаторов тех каталитических процессов, которые используют в качестве сырья сжиженные газы, его присутствие совершенно недопустимо в бытовом сжиженном газе. Наличие активных сернистых соединений вредно влияет на оборудование газоперерабатывающих установок, вызывает активную коррозию аппаратов и трубопроводов.

Поэтому углеводородные газы, содержащие сероводород и такие активные сернистые соединения, как низшие меркаптаны, перед подачей на ГФУ подвергают очистке. В некоторых случаях газы нефтепереработки очищают также от окиси и двуокиси углерода.

При очистке газа от сероводорода чаще всего используется процесс абсорбции. Абсорбентами для избирательного извлечения сероводорода из газов служат растворы трикалийфосфата, фенолята натрия, этанолamines.

Наиболее распространена на НПЗ очистка при помощи раствора моноэтаноламина (МЭА).

От сероводорода очищаются не только газы, направляемые на ГФУ, но и товарные сжиженные углеводородные фракции. Очистка товарных фракций проводится с применением щелочи или регенерируемых реаген-

тов – трикалийфосфата, моноэтаноламина и др.

Осушка газа. Осушка необходима в тех случаях, когда газ направляется для каталитической переработки с использованием чувствительного к воде катализатора или когда фракционирование и дальнейшая переработка газа проводятся при низких температурах. Если неосушенный газ охлаждать до температур ниже 0 °С, это может привести к забиванию льдом аппаратуры и трубопроводов.

Следует также принимать во внимание способность углеводородов и некоторых других газов образовывать с водой кристаллогидраты, которые представляют собой нестойкие комплексные соединения молекул газа и воды. Известны кристаллогидраты этана $C_2H_6 \cdot 7H_2O$, пропана $C_3H_8 \cdot 18H_2O$ и др. Сероводород с водой также образует гидрат $H_2S \cdot 5H_2O$. Кристаллогидраты появляются в трубопроводах и аппаратах при температурах ниже 15 °С и имеют вид серой, похожей на лед, массы.

Чем меньше молекулярная масса углеводорода, тем выше температура и давление, при которых он способен образовывать кристаллогидраты. Метан, например, образует гидрат при 12,5 °С и 10,0 МПа, а этан при этой же температуре образует гидрат уже при 2,5 МПа. Гидраты существуют только в том случае, если парциальное давление паров воды в

газовой фазе выше давления паров гидрата. Поэтому при осушке газов снижают содержание влаги в них настолько, чтобы парциальное давление водяного пара стало ниже, чем давление насыщенных паров гидратов. Показателем влагосодержания газов на практике является так называемая точка росы. При охлаждении газа ниже температуры точки росы водяной пар, содержащийся в газах, конденсируется, выпадает в виде «росы».

При осушке газа применяют твердые и жидкие поглотители воды, которые должны отвечать следующим требованиям: высокая влагоемкость, т.е. способность поглощать возможно больше влаги на единицу массы или объема поглотителя; хорошая регенерируемость; большой срок службы; невысокая стоимость и простота получения. Наилучшим сочетанием этих качеств из числа твердых поглотителей обладают активированная окись алюминия, силикагель, синтетические цеолиты (молекулярные сита), а из жидких – ди- и триэтиленгликоли.

Жидкостная осушка на НПЗ проводится, как правило, диэтиленгликолем (ДЭГ). Точка росы при осушке ДЭГ может быть снижена до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

С помощью твердых осушителей глубина осушки заметно повышается. Например, активная окись алюминия осушает газ до точки росы $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Цеолиты понижают содержание

влаги в газе до $0,001\%$ и точку росы до температуры ниже $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$.

При использовании для осушки нефтезаводских газов активных адсорбентов необходимо иметь в виду, что адсорбенты могут способствовать полимеризации содержащихся в газе непредельных углеводородов. Особенно склонны к полимеризации газы пиролиза.

2.4.3. Разделение газов

Способы разделения газовых смесей. Для разделения смеси газов на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки технические фракции применяются следующие процессы: *конденсация, компрессия, абсорбция, адсорбция, ректификация*. На ГФУ эти процессы комбинируются в различных сочетаниях.

Конденсация – первая стадия разделения газов. С помощью конденсации газ превращается в двухфазную систему жидкость – газ, которую затем механически разделяют на газ и жидкость. В качестве хладагента прежде всего используют воду или воздух. В этом случае температура конденсации составляет $35 \div 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Чтобы увеличить число конденсирующихся компонентов, необходимо понизить температуру конденсации, используя в качестве хладагента испаряющийся аммиак, фреон или углево-

дородные газы – пропан и этан. При использовании в качестве хладагента пропана и аммиака температуру конденсации можно понизить до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, при использовании этана до $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Компрессия применяется в схемах разделения газов совместно с конденсацией. При повышении давления газов создаются наиболее благоприятные условия конденсации углеводородов. Из скомпримированного (сжатого) газа в первую очередь конденсируются наиболее тяжелые компоненты.

Абсорбция – это процесс поглощения отдельных компонентов газа жидкостью (абсорбентом), вступающей с ним в контакт. Эффективность абсорбции зависит от температуры, давления, при котором проводится процесс, от физико-химических свойств газа и применяемого абсорбента, скорости движения абсорбируемого газа, количества подаваемого абсорбента.

Определенный газовый компонент абсорбируется тогда, когда парциальное давление этого компонента в газовой фазе превышает его парциальное давление в парах, равновесных с жидкостью, являющейся абсорбентом и вступающей в контакт с газом. Следовательно, интенсивность, с которой будет поглощаться абсорбентом извлекаемый из газа компонент, пропорциональна разности этих парциальных давлений. Кроме

того, количество поглощенного компонента пропорционально времени и поверхности контакта жидкой и газовой фаз.

Влияние давления на процесс абсорбции определяется законом Генри. Согласно этому закону растворимость газа в жидкости пропорциональна его парциальному давлению в парах над жидкостью. Если, не изменяя температуры, повысить давление над раствором, то в жидкость перейдут новые количества газа. Увеличение давления способствует абсорбции.

При повышении температуры растворимость газа в жидкости уменьшается, абсорбция замедляется и может совсем прекратиться. На технологических установках при извлечении из газа пропана и бутана поддерживается температура не выше $35\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Выбор абсорбента зависит от свойств абсорбируемого газа. Углеводородные газы наилучшим образом извлекаются близкими им по строению и молекулярной массе жидкими углеводородами легкого бензина. Поскольку легкий абсорбент обладает высокой упругостью паров, он в значительной степени увлекается уходящим из абсорбера газом. Обычно на абсорбционных установках применяют двухступенчатую абсорбцию: основным абсорбентом служит бензиновая фракция, а затем выходящий из абсорбера газ промывается жид-

костью тяжелого фракционного состава, например, керосино-газойлевой фракцией, для извлечения из газа унесенного бензина.

Поглощение газа жидкостью сопровождается выделением тепла. Чтобы при этом не ухудшались условия абсорбции, на технологических установках применяют ряд специальных приемов. Одним из эффективных способов повышения степени извлечения целевых компонентов является охлаждение абсорбента и газа перед подачей их в абсорбер до температуры ниже рабочей. Съем тепла абсорбции осуществляется в промежуточных выносных холодильниках. Насыщенный абсорбент, взятый с вышележащей тарелки, пропускается самотеком или прокачивается насосом через холодильники, а затем возвращается на нижележащую тарелку. Для охлаждения сырья и циркулирующего абсорбента применяют не только воду, но и искусственные хладагенты: пропан, аммиак.

Поглощенный при абсорбции газ отделяется от абсорбента в отпарной колонне-десорбере. Для десорбции необходимы условия, противоположные тем, при которых следует проводить абсорбцию, т.е. повышенная температура и низкое давление.

Адсорбционный метод разделения газов мало распространен в промышленности. Он основан на способности некоторых твердых ве-

ществ с развитой поверхностью (активированного угля, силикагеля и др.) избирательно поглощать различные компоненты газа. Подобно жидким поглотителям (абсорбентам) твердые адсорбенты более интенсивно поглощают тяжелые углеводороды. Подобранный режим адсорбции, можно получить достаточно сухой газ. Адсорбцию применяют для извлечения целевых компонентов из смесей, в которых содержание извлекаемых углеводородов не превышает 50 мг/м^3 , а также из газов, содержащих воздух.

Ректификация является завершающей стадией разделения газовых смесей. Она применяется для получения индивидуальных углеводородов высокой чистоты. Поскольку разделение на компоненты смеси газов проводить затруднительно, при существующих схемах газоразделения на ректификацию подают жидкость, выделенную из газа конденсационно-компрессионным или абсорбционным методом. Особенность ректификации сжиженных газов по сравнению с ректификацией нефтяных фракций – необходимость разделения очень близких по температуре кипения продуктов и получения товарных продуктов высокой степени чистоты. Ректификация сжиженных газов отличается также повышенным давлением в колоннах, поскольку для создания орошения необходимо

сконденсировать верхние продукты ректификационных колонн в обычных воздушных и водяных холодильниках, не прибегая к искусственному холоду. Чтобы сконденсировать, например, изобутан при 40 °С, необходимо поддерживать давление в рефлюксной емкости бутановой колонны и, следовательно, в самой колонне не ниже 0,52 МПа.

Схема ректификационной установки и последовательность выделения отдельных компонентов зависят от состава исходной смеси, требуемой чистоты продуктов и количества получаемых фракций.

Газофракционирующие установки. Установки разделения газов (ГФУ) подразделяются по типу перерабатываемого сырья – на установки предельных и непредельных газов и по типу применяемой схемы извлечения целевых компонентов из газов – на установки конденсационно-компрессионные и абсорбционные. Как на установках конденсационно-компрессионного типа, так и на установках абсорбционного типа извлеченная из газа жидкая смесь углеводородов затем разделяется на фракции или индивидуальные углеводороды с применением ректификации.

В качестве примера приводится описание технологической схемы установки конденсационно-компрессионного типа для переработки предельных углеводородов и установки

абсорбционного типа для переработки газов каталитического крекинга.

На установку предельных газов (рис. 2.1) поступает газ с АТ и АВТ, головки стабилизации каталитического риформинга и первичной перегонки. Установка состоит из блоков компрессии и ректификации.

Прямогонный газ через сепаратор *С-1* подается на сжатие компрессором *ЦК-1*. При сжатии газ нагревается до 120 °С. Сжатый газ затем конденсируется в водяном конденсаторе-холодильнике *ХК-1* и в конденсаторе-холодильнике *ХК-2*, охлаждаемом испаряющимся аммиаком. В *ХК-1* охлаждение и конденсация заканчивается при 50 °С, а в *ХК-2* – при 4 °С. После каждой ступени конденсации газожидкостная смесь разделяется на газ и жидкость в сепараторах *С-2* и *С-3*. Газовые конденсаты из сепараторов *С-1*, *С-2* и *С-3* совместно с головками стабилизации установок первичной перегонки и риформинга подаются на блок ректификации.

В блоке ректификации из углеводородного сырья сначала удаляются метан и этан. Удаление происходит в ректификационной колонне, которая называется дезтанализатором. Верхний продукт этой колонны – метан и этан, нижний – дезтанализованная фракция. Верхний продукт дезтанализатора охлаждается искусственным хладагентом – аммиаком.

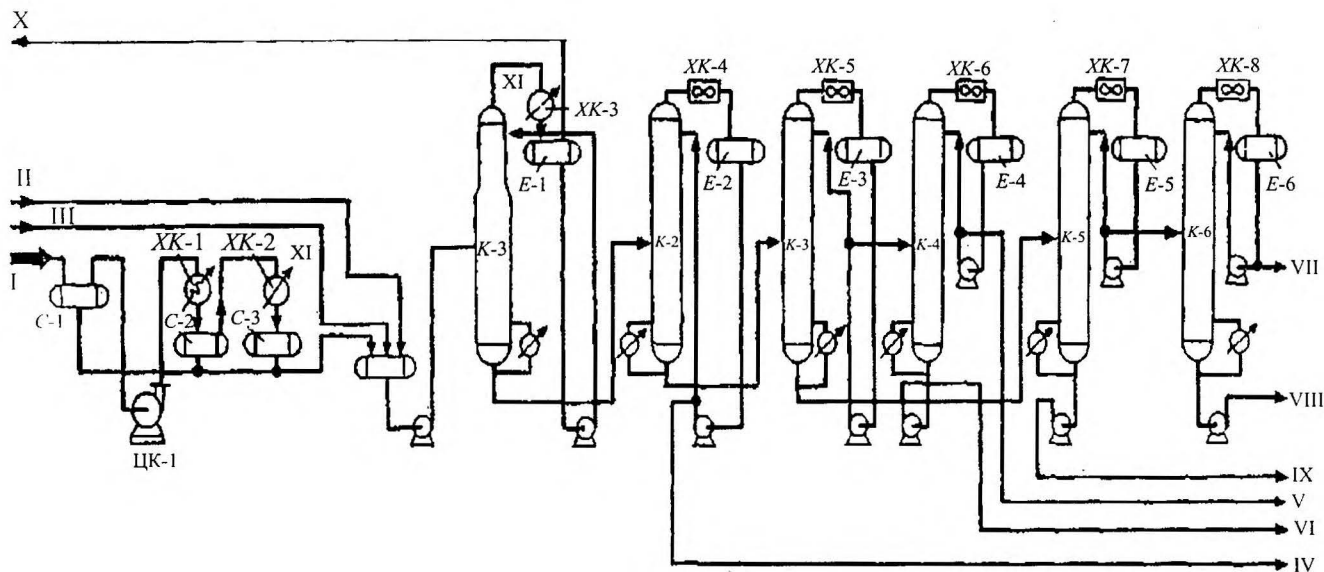


Рис. 2.1. Технологическая схема газофракционирующей установки

конденсационно-компрессионно-ректификационного типа: I – газ установок первичной переработки нефти; II – головка стабилизации установок первичной переработки нефти; III – головка стабилизации каталитического риформинга; IV – пропановая фракция; V – изобутановая фракция; VI – бутановая фракция; VII – изопентановая фракция; VIII – пентановая фракция; IX – газовый бензин (5°C и выше); X – сухой газ; XI – аммиак

Деэтанализованная фракция из колонны *K-1* поступает в депропанизатор *C-2*, верхним продуктом которого является пропановая фракция, а нижним – депропанализованная фракция. Верхний продукт после конденсации в воздушном конденсаторе-холодильнике *XK-4* и охлаждения в концевом холодильнике выводится с установки, предварительно пройдя щелочную очистку. Нижний продукт из депропанизатора *K-2* подается в дебутанизатор *K-3*.

Ректификатом колонны *K-3* является смесь бутана и изобутана, а остатком – дебутанизированный легкий бензин. Ректификат конденсируется в конденсаторе-холодильнике *XK-5*, а затем подается на разделение в бутановую колонну *K-4*. Остаток из колонны *K-3* переходит в депентанизатор *K-5*.

Бутановая колонна служит для разделения смеси бутанов на нормальный бутан и изобутан, а колонна *K-5* (депентанизатор) – для отделения от газового бензина пентанов, которые подаются на ректификацию в колонну *K-6*. Нижний продукт депентанизатора – фракция C_6 и выше выводится с установки.

Установка, схема которой приведена на рис. 2.2, предназначена для стабилизации бензина каталитического крекинга, очистки газа каталитического крекинга от сероводорода, извлечения из газа углеводородов

C_3 - C_4 , разделения смеси этих углеводородов на пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции.

Жирный газ с установки каталитического крекинга поступает на очистку моноэтаноломином в абсорбер *K-1*. Очищенный газ сжимается компрессором *ПК-1* до 1,4 МПа, охлаждается и подается во фракционирующий абсорбер *K-2*, под 22-ю тарелку. На эту же тарелку, но выше ввода газа подается конденсат компрессии.

Во фракционирующий абсорбер вводится также нестабильный бензин, являющийся основным абсорбентом.

Фракционирующий абсорбер, иначе называемый абсорбер-десорбером, отличается от обычного абсорбера тем, что представляет собой комбинированную колонну. В верхней части фракционирующего абсорбера происходит абсорбция, т.е. извлечение из газа целевых компонентов, а в нижней – регенерация абсорбента за счет подводимого тепла. Стекая сверху вниз по тарелкам фракционирующего абсорбера, насыщенный тяжелыми компонентами абсорбент встречается со все более горячими парами, десорбируемыми из жидкости, которая стекает в нижнюю часть колонны. С верха фракционирующего абсорбера уходит сухой газ, содержащий углеводороды C_1 - C_2 , а с низа вместе с тощим абсорбентом выводятся углеводороды C_3 - C_4 . В отличие от обычных абсорберов, куда питание пода-

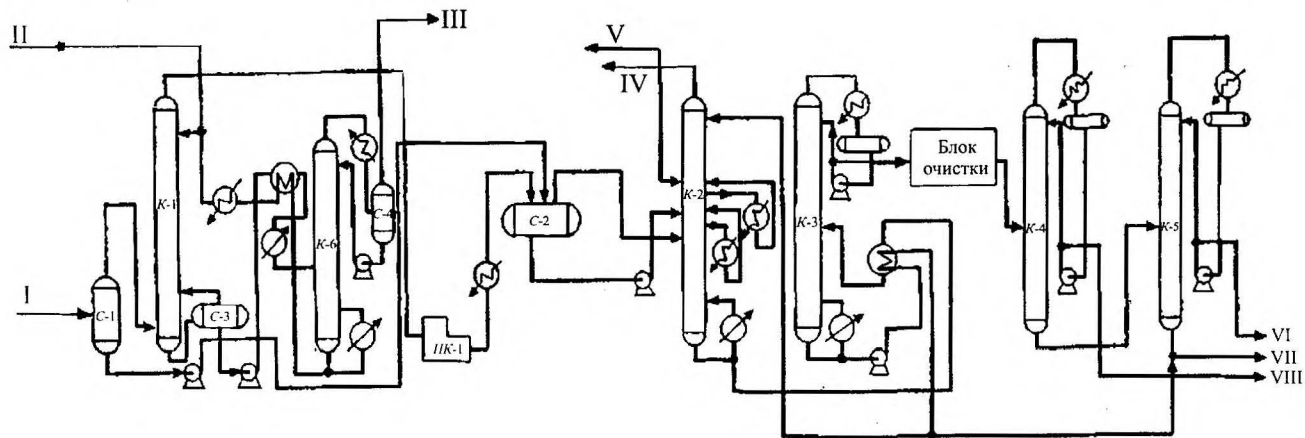


Рис. 2.2. Технологическая схема газофракционирующей установки абсорбционно-ректификационного типа:
 I – жирный газ; II – свежий раствор МЭА; III – сероводород; IV – сухой газ; V – нестабильный бензин;
 VI – бутан-бутиленовая фракция; VII – стабильный бензин; VIII – пропан-пропиленовая фракция

ется только в газовой фазе, во фракционирующие абсорберы оно вводится и в виде жидкости, и в виде газа.

Для деабсорбции унесенных с сухим газом бензиновых фракций в верхнюю часть *K-2* подается стабильный бензин. Температура в абсорбционной части поддерживается промежуточным охлаждением абсорбента. Насыщенный и дестанизованный абсорбент из *K-2* подается в стабилизатор *K-3*, верхним продуктом которого является головка стаби-

лизации, а нижним – стабильный бензин. Головка стабилизации поступает на блок очистки, где очищается от сернистых соединений раствором моноэтаноламина (МЭА) и щелочью. Затем из очищенной головки в пропановой колонне *K-4* выделяется пропанпропиленовая фракция.

Остаток пропановой колонны в бутановой колонне *K-5* разделяется на бутан-бутиленовую фракцию и остаток, который объединяется со стабильным бензином.

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

3.1. Способы разделения компонентов нефти

Основной принцип исследования химического состава нефти заключается в том, что, комбинируя разнообразные методы разделения веществ, достигают вначале постепенного упрощения состава отдельных фракций исходной нефти. Химическая природа и молекулярное строение отдельных компонентов нефти при этом не должны изменяться. Полученные фракции затем анализируются химическими, хроматографическими, спектральными и другими методами. В результате такого исследования в зависимости от молекулярной массы и сложности смеси в выделенных фракциях удается установить либо содержание отдельных индивидуальных веществ (при анализе газов и легких фракций до 150 °С), либо содержание отдельных групп углеводородов или других компонентов нефти, либо относительное распределение структурных элементов в гибридных молекулах (в тяжелых фракциях нефти).

фракции применяются самые разнообразные методы. К ним относятся: перегонка, ректификация, адсорбция-десорбция, термодиффузия, экстракция, кристаллизация, получение твердых комплексов и некоторые другие.

Ниже дается краткая характеристика способов разделения.

Перегонка. Простая перегонка не может дать удовлетворительного разделения жидкостей с близкими температурами кипения. Поэтому она применяется только для грубого разделения на широкие фракции. Так, при химическом групповом анализе бензины и керосины разделяются на стандартные фракции 60-95, 95-122, 122-150 °С и другие перегонкой с дефлегматором. Перегонка при температурах выше 200 °С проводится под вакуумом во избежание термического разложения высокомолекулярных углеводородов.

Ректификация. Перегонка с ректификацией проводится на лабораторных ректификационных колонках насадочного типа. Их четкость погоноразделения зависит от многих факторов. Большое значение имеют материал, форма насадки, которая

должна обладать сильноразвитой поверхностью, на ней и происходит соприкосновение паров с флегмой. Чем лучше качество насадки, тем меньше высота, эквивалентная одной теоретической тарелке (ВЭТТ). С этой величиной связана и высота колонки. Не менее важное значение имеет правильно выбранное флегмовое число, т.е. отношение объема флегмы к объему отбора за одинаковый промежуток времени, а также скорость отбора дистиллята.

Четкость ректификации зависит, кроме того, от диаметра колонки и других конструктивных особенностей, а также от соблюдения адиабатичности по всей высоте колонки, т.е. от тщательности тепловой изоляции.

Эффективность лабораторных колонок принято оценивать числом теоретических тарелок в рабочих условиях (ЧТТ). В зависимости от состава перегоняемых смесей на практике используются колонки с ЧТТ от 20 до 150 и выше.

При лабораторной ректификации многокомпонентных смесей отбор фракции можно проводить через любые интервалы температур, вплоть до $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и получать таким образом узкие фракции с небольшим числом компонентов.

Молекулярная перегонка, или перегонка в глубоком вакууме. Этот вид перегонки предназначен для разделения наиболее высокомолекулярных ве-

ществ, которые при обычной вакуумной перегонке даже под разрежением до $13,3\text{ Па}$ разлагаются. Молекулярная перегонка проводится под очень низким давлением ($0,133\text{--}0,0133\text{ Па}$). В таких условиях, т.е. почти в полной пустоте, молекулы исходной жидкости свободно испаряются с поверхности при температурах ниже их температуры кипения. Средняя длина пробега молекулы до столкновения ее с другими молекулами при таком вакууме достигает $1\text{--}5\text{ см}$. Следовательно, если в приборе для перегонки расстояние между испарителем и конденсатором не будет превышать это значение, то возможен последовательный отбор конденсата.

Разделение высокомолекулярных нефтяных веществ на фракции при молекулярной перегонке происходит не по температурам кипения, а по молекулярной массе, так как давление их упругости паров пропорционально молекулярной массе. Разделительная способность этого метода фракционирования зависит от относительных скоростей испарения молекул, находящихся в исходном продукте.

Адсорбция. Наряду с ректификацией, за последние 30-40 лет метод адсорбции-десорбции стал доминирующим приемом при исследовании состава нефти и ее отдельных узких и широких фракций. Сущность метода заключается в том, что отдельные компоненты смеси могут избиратель-

но последовательно и с различной энергией сорбироваться на том или ином сорбенте и таким путем отделяться от общей смеси. В дальнейшем при десорбции эти компоненты выделяются в неизменном состоянии в виде отдельных фракций и могут исследоваться раздельно. Очевидно, что десорбция происходит в порядке, обратном адсорбции. Легче всего удаляются с поверхности адсорбента компоненты, обладающие наименьшей адсорбционной способностью.

Современные адсорбционные приемы исследования и разделения базируются на хроматографическом методе. Существует много разновидностей хроматографического метода. Для разделения компонентов нефти применяется в основном *жидкостная адсорбционная хроматография*. По этому методу разделение жидких смесей на фракции ведется в колонках, заполненных адсорбентом, чаще всего силикагелем. Исследуемую жидкость вводят в колонку. Вязкие продукты предварительно растворяют в пентане или другом растворителе. Для ускорения прохождения по колонке пробы и десорбентов применяют давление инертного газа. В процессе адсорбции выделяется тепло. Под влиянием этого тепла и каталитического воздействия самого адсорбента возможно развитие таких химических реакций с адсорбированными веществами, как окисление и полимер-

ризация. Во избежание этого колонку следует охлаждать.

По типу десорбции различают две модификации метода: вытеснительную и элюентную хроматографию.

При *вытеснительной хроматографии* десорбция осуществляется промывкой адсорбционной колонки каким-либо органическим растворителем, адсорбционная способность которого значительно выше, чем у любого компонента исследуемой смеси. В качестве таких вытеснителей применяют спирты, кетоны, эфиры, хлорорганические растворители, бензол, толуол и др. Возможно и последовательное применение различных десорбентов, особенно при хроматографировании высокомолекулярных продуктов. Так как проявитель (вытеснитель) обладает большой адсорбционной способностью, то он вытесняет с поверхности адсорбента последовательно все компоненты исследуемой смеси в порядке, обратном их энергии адсорбции.

При *элюентной хроматографии* десорбция проводится промывкой колонки большим количеством растворителя с низкой адсорбционной способностью. В качестве таких промывателей применяются: пентан, гексан, гептан, петролейный эфир. При промывке происходит постепенное передвижение адсорбционных слоев сверху вниз по колонке. Естественно, что в первую очередь вместе с раст-

ворителем будет вытеснен из колонки компонент, адсорбированный в нижних зонах, т.е. обладающий наименьшим адсорбционным сродством к адсорбенту, а затем уже все остальные. При обоих методах десорбции на выходе из колонки можно отбирать определенные порции жидкости. Отбор ведут либо по объему, либо через определенные промежутки времени. Контроль за свойствами, а следовательно, и составом отбираемых фракций ведут чаще всего по показателю преломления. Для более четкого разделения десорбируемых групп углеводородов применяют также флуоресцентные индикаторы, вводимые вместе с пробой, которые позволяют по окраске видеть прямо в колонке границы адсорбционных зон.

В результате многочисленных работ можно считать установленным, что при адсорбции на силикагеле отдельные группы компонентов нефти и нефтепродуктов адсорбируются в следующем порядке, начиная с наиболее поверхностно-активных веществ: смолистые вещества; соединения, содержащие серу, кислород и азот; ароматические углеводороды, начиная с полициклических и кончая моноциклическими; диолефины; циклоолефины; моноолефины; нафтены; парафины.

Конечно, четкого разделения всех этих классов веществ друг от друга не происходит, одновременно с аро-

матическими углеводородами чаще всего сорбируются и сернистые соединения с тем же числом циклов.

Для аналитических целей и при исследовании компонентного состава газов и жидких нефтяных смесей широко применяются методы газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии.

Термическая диффузия. Этот сравнительно новый метод позволяет разделять циклопарафиновые углеводороды по степени их цикличности. Сущность метода заключается в том, что в кольцевом зазоре колонки типа «труба в трубе» создается температурный градиент. Это достигается нагреванием до 100-170 °С одной стенки и охлаждением до 4-20 °С другой. Разность температур двух стенок, ограничивающих кольцевой зазор, вызывает конвекционный поток вверх вдоль горячей трубы и вниз вдоль холодной. Молекулы исходной смеси непрерывно движутся и разделяются по своим физическим свойствам, в основном по плотности и вязкости. В результате термодиффузии одни типы молекул удаляются от горячей стенки и стекают по холодной стенке вниз, а другие, наоборот, участвуют в восходящем потоке по горячей стенке и концентрируются наверху. Если при достижении равновесия отбирать порции по высоте колонки, то можно получить фракции различного состава.

Обычно по высоте колонки имеется 10 кранов. Для термодиффузии применяются колонки высотой 1700 мм, зазором 0,2-0,25 мм, объемом кольцевого пространства 28 мл. Продолжительность разделения одной пробы около 200 ч.

Экстракция. При исследовании высокомолекулярных погонов нефти большую пользу приносит метод дробной экстракции. Сущность его заключается в том, что в одном и том же растворителе, например, в ацетоне или жидком пропане, при разной температуре растворяются вещества с различной критической температурой растворения. Следовательно, если проводить дробную экстракцию, т.е. отбирать экстракты последовательно при разных температурах, начиная с низких и кончая оптимальной для данного растворителя, то после отгонки растворителя можно получить ряд фракций. В каждой из них сконцентрируются вещества с близкими критическими температурами растворения. Очевидно, что таким путем будут сгруппированы вещества более или менее одинакового строения и их будет легче исследовать другими методами.

Кристаллизация. Этот метод применяется для отделения веществ с высокими температурами плавления, т.е. твердых углеводородов, растворенных в нефти. Наилучшие результаты получаются при работе с

узкими фракциями и при значительной концентрации твердых веществ. Кристаллизацию проводят путем вымораживания из растворов в подходящем растворителе. Растворитель по возможности должен являться одновременно и осадителем для отделяемых кристаллизацией веществ. Во всяком случае, он должен растворять высокоплавкие компоненты значительно хуже, чем низкоплавкие. Применение растворителя снижает вязкость продукта, которая при низких температурах может оказаться настолько большой, что это будет препятствовать кристаллизации. В качестве растворителей применяются жидкий пропан, хлорпроизводные углеводородов, этиловый эфир, смесь спирта и эфира, смесь этилового и изоамилового спирта, ацетон-толуольная смесь и др. Путем многократной перекристаллизации из растворителя удается достичь высокой степени чистоты твердых веществ.

При исследовании парафинов и церезинов применяется *дробная кристаллизация*. При дробной кристаллизации из одной и той же порции исследуемого твердого нефтепродукта отбираются фильтрованием фракции при постепенно понижающейся температуре (через 10 °С). Этим методом группируют твердые углеводороды с близкими температурами плавления.

Образование комплексов с мочевиной. Мочевина $CO(NH_2)_2$, или кар-

бамид, обладает способностью образовывать твердые молекулярные соединения с алканами (и их производными) нормального строения. При образовании комплекса мочевины кристаллизуется в виде гексагональной призмы с диаметром внутреннего канала 0,5-0,6 нм. При смешении мочевины или ее метанольного раствора с продуктами, содержащими нормальные алканы, молекулы последних благодаря своим малым поперечным размерам внедряются в эти каналы.

Образующиеся кристаллические соединения получили название комплексов включения, или аддуктов. Аддукты нормальных алканов с мочевиной легко разлагаются при обработке водой, избытком растворителя и при нагревании. Следовательно, мочевины может быть регенерирована, а алканы выделены в чистом виде.

Этот способ отделения нормальных алканов в настоящее время широко используется как в целях анализа, так и при промышленной депарафинизации средних фракций нефти.

3.2. Методы анализа состава светлых дистиллятов нефти

Задачей группового анализа светлых дистиллятов является последовательное количественное определение углеводородов различных классов и групп. В продуктах прямой перегон-

ки или получаемых в процессах, идущих под давлением водорода, присутствуют углеводороды трех классов: алканы, циклоалканы и ароматические. В продуктах крекинга и пиролиза наряду с этими углеводородами могут содержаться и ненасыщенные соединения: моноолефины, диолефины, циклоолефины и ароматические углеводороды с ненасыщенными боковыми цепями (типа стирола). При детализированном исследовании состава светлых нефтяных фракций задачей анализа уже является количественное определение или качественная идентификация (доказательство наличия) отдельных индивидуальных углеводородов или гетероатомных веществ, находящихся в исследуемом образце.

Успешному разрешению этой весьма трудной задачи в последнее время способствовал значительный прогресс в создании сложной и автоматизированной аппаратуры для проведения газожидкостной хроматографии и спектральных методов исследования. Именно эти аналитические приемы позволяют расшифровать состав многокомпонентных нефтяных смесей не только узкого, но и широкого фракционного состава. Так, сочетание газожидкостной хроматографии и масс-спектрологии дает возможность устанавливать индивидуальный состав бензинов с пределами кипения 35-180 °С.

Среди спектроскопических методов для исследования химического состава нефти наибольшее значение получили анализы по спектрам комбинационного рассеяния света, по спектрам поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой области, масс-спектроскопия и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия).

Комбинационное рассеяние света заключается в том, что при пропускании света определенной длины волны через вещество молекулы этого вещества частично поглощают электромагнитные колебания и тем самым возбуждаются, а затем испускают их, но уже с другой длиной волны. И наоборот, ранее возбужденные молекулы могут отдать часть своей энергии излучаемому свету. Таким образом, в спектре рассеянного света, помимо линий, частота которой совпадает с частотой источника света, появляются по обе стороны от нее дополнительные линии слабой интенсивности, расположенные симметрично от центральной линии. Частоты и интенсивности этих дополнительных линий характерны для данного рассеивающего вещества. В настоящее время имеются подробные атласы спектров комбинационного рассеяния света очень многих индивидуальных углеводородов, что и дает возможность применять этот метод для идентификации, а иногда и для оценки ко-

личественного содержания тех или иных углеводородов в исследуемых узких фракциях.

Инфракрасные спектры поглощения. Любое соединение в той или иной степени поглощает падающие на него инфракрасные лучи в определенной области длин волн. Это проявляется в виде полос поглощения в инфракрасном спектре данного соединения. В зависимости от сложности молекул число полос поглощения колеблется от двух-трех до нескольких десятков. Полосы поглощения определяют молекулу в целом, а некоторые из них характерны для отдельных атомных группировок и структурных особенностей молекулы (например, для групп CH_2 , CH_3 , двойной связи). Спектр смесей представляет собой наложение спектров отдельных соединений. Следовательно, изучая инфракрасные спектры поглощения, можно качественно расшифровать состав углеводородной смеси, а по интенсивности полос в отдельных случаях определять и количественный состав последней. Идентификация ароматических углеводородов хорошо проводится также и по спектрам поглощения в ультрафиолетовой части спектра.

Масс-спектроскопия. Масс-спектральный метод анализа основан на ионизации потоком электронов в паровой фазе под глубоким вакуумом исследуемой углеводородной смеси.

Образующийся при этом поток ионов в магнитном поле делится на группы в зависимости от их масс. Ионизацию ведут таким путем, что происходит не только ионизация, но и распад молекул углеводородов с образованием осколочных ионов. Между структурой соединения и его масс-спектром существуют определенные зависимости, которые и положены в основу количественного анализа этим физическим методом. Для каждого класса углеводородов характерно образование определенного ряда осколочных ионов. В магнитном поле, в зависимости от массы и заряда, полученные ионы движутся по различным траекториям. В конечном итоге ионы направляются на фотопластинку и на ней получается масс-спектр. Каждый углеводород дает на масс-спектрограмме свои характерные полосы, по которым ведется в дальнейшем расшифровка спектрограмм.

ЯМР-спектроскопия основана на поглощении веществом, помещенным в сильное однородное магнитное поле, энергии радиочастотного излучения. Сущность этого физического метода исследования молекулярных структур излагается в специальных руководствах.

Определение содержания непредельных углеводородов. Все химические методы количественного определения непредельных углеводородов

основаны на реакции присоединения по месту кратной связи. В качестве реагентов применяются галогены и их соединения, серная кислота, полхлористая сера, водород, уксуснокислая ртуть, окислы азота и другие вещества, способные количественно присоединяться к непредельным углеводородам. Наиболее простые и самые распространенные – *методы определения бромных или йодных чисел*.

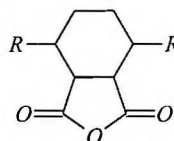
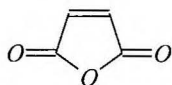
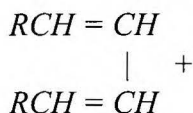
Бромным или *йодным числом* называется количество граммов брома (йода), присоединившееся к 100 г исследуемого вещества. Определение бромного (йодного) числа в общем виде заключается в проведении реакции галогенирования с последующим титрованием тиосульфатом натрия не вошедшего в реакцию галогена. Параллельно в холостом опыте оттитровывается взятое в реакцию количество галогена. Таким образом, по разности между холостым и целевым опытами узнается количество вошедшего в реакцию галогена.

Для подсчета йодного числа это количество относится к навеске продукта и умножается на 100. Зная среднюю молекулярную массу продукта M , по значению бромного или йодного числа подсчитывают количество непредельных углеводородов N , в % масс:

$$N = \frac{\text{бромное число} \cdot M}{160} = \frac{\text{йодное число} \cdot M}{254}$$

где 160 и 254 – молекулярные массы брома и йода.

Для количественного определения и отделения диеновых углеводородов применяется обработка малеиновым ангидридом:



мологи и алифатические диолефины с конъюгированными двойными связями.

Определение содержания ароматических углеводородов. Физические константы ароматических углеводородов значительно отличаются по абсолютной величине от констант предельных углеводородов. Это положено в основу многих методов определения количественного содержания ароматических углеводородов в бензиновых и керосиновых фракциях, не содержащих непредельных углеводородов.

Наибольшее распространение имеет метод определения критических температур растворения в анилине (метод анилиновых точек).

Ароматические углеводороды имеют самые низкие анилиновые точки по сравнению с насыщенными углеводородами. Следовательно, удаление ароматических углеводородов из смеси вызывает повышение анили-

Получающиеся кристаллические производные тетрагидрофталевого ангидрида легко отделяются от жидкой углеводородной смеси. Легче всего с малеиновым ангидридом реагируют циклопентадиен и его ближайшие го-

новой точки пропорционально их количественному содержанию. Это дает возможность подсчитать содержание ароматических углеводородов A , в % масс.:

$$A = K_A(T_2 - T_1),$$

где T_1 и T_2 – анилиновые точки исходной и деароматизованной фракции, °С;

K_A – коэффициент, показывающий, какое количество ароматических углеводородов данной фракции соответствует понижению анилиновой точки смеси предельных углеводородов на 1 °С, % масс.

Коэффициент K_A зависит от природы и молекулярной массы ароматических углеводородов и их относительного содержания в смеси. Поэтому при химическом групповом анализе бензинов принято предварительно разгонять бензин на бензольную (60-95 °С), толуольную (95-122 °С), ксилольную (122-150 °С) и остаточные фракции.

Ароматические углеводороды удаляют, пропуская фракции через колонку с силикагелем. Ароматические углеводороды легче всего адсорбируются, и первые 3 мл продукта, необходимые для определения второй анилиновой точки, получают полностью деароматизованными.

Для определения количественного содержания ароматических углеводородов получили также распространение *дисперсионметрический* и *криоскопический* методы анализа.

Определение содержания нафтеновых углеводородов. После удаления из смеси непредельных и ароматических соединений в так называемом предельном остатке можно определить содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов. Для этого используют различие их физических констант. Примерно с одинаковым успехом, с точки зрения точности анализа, применяют данные по плотностям, анилиновым точкам, показателям преломления и удельным

рефракциям. Так как все эти величины для нафтенно-парафиновых смесей подчиняются правилу аддитивности, то содержание нафтеновых углеводородов H_1 , в % (об.), в предельном остатке легко подсчитать по общей формуле:

$$H_1 = \frac{a - a_1}{a_2 - a_1} \cdot 100,$$

где a , a_1 , a_2 — соответственно значения констант для исследуемой смеси, для парафиновых и нафтеновых углеводородов данной фракции.

Определение содержания парафиновых углеводородов. Суммарное содержание парафиновых углеводородов P в % масс., при групповом анализе определяется по разности:

$$P = 100 - (N + A + H)$$

Во фракциях выше 300 °С содержание твердых парафинов определяется непосредственно методом вымораживания.

ГЛАВА 4. ВАЖНЕЙШИЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ. ХАРАКТЕРИСТИКА И ПРИМЕНЕНИЕ

4.1. Важнейшие виды нефтепродуктов

Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает более 500 различных нефтепродуктов.

Среди них прежде всего следует выделить основные группы, резко различающиеся по составу, свойствам и областям применения: I – жидкое топливо; II – смазочные и специальные масла; III – пластичные смазки; IV – парафины и церезины; V – битумы; VI – технический углерод (сажа); VII – нефтяной кокс; VIII – присадки к топливу и маслам; IX – прочие нефтепродукты различного назначения.

I. Жидкое топливо. В эту большую группу нефтепродуктов входят: бензины (карбюраторное топливо), реактивное, дизельное, газотурбинное, котельное и печное топливо.

Бензины – авиационные и автомобильные сорта предназначены для двигателей с зажиганием от искры.

Авиационные бензины представляют собой смеси бензиновых фракций прямой гонки, каталитического кре-

кинга и риформинга, алкилата и других компонентов с добавкой антидетонационных и антиокислительных присадок. Выпускаются следующие марки: Б-100/130³, Б-95/130, Б-91/115, Б-70. Их фракционный состав 40–180 °С.

Автомобильные бензины – смеси бензиновых фракций прямой гонки, термического и каталитического крекинга, каталитического риформинга, алкилата и изомеризата пентано-гексановых фракций. Их маркировка: А-66, А-72, А-76, АИ-93, АИ-98. Для первых трех цифры обозначают октановые числа по моторному методу, а для остальных по исследовательскому. Начало кипения этих бензинов не ниже 35 °С, а конец кипения 205 °С для А-66, для других 185–195 °С.

Топливо для авиационных реактивных двигателей (авиакеросины) имеет в основном прямогонное происхождение. Его подразделяют на два сорта: топливо для самолетов с дозвуковой скоростью полета (марки Т-1, ТС-1, Т-2) и топливо для самолетов со сверхзвуковой скоростью

³ В числителе октановое число, а в знаменателе – сортность – показатель детонационной стойкости на богатых смесях.

полета (марки Т-6, Т-8, РТ). Различные марки топлива отличаются друг от друга по фракционному составу, содержанию общей и меркаптановой серы. Температура начала кристаллизации для большинства авиакеросинов должна быть не выше – 60 °С.

Дизельное топливо – для двигателей с зажиганием от сжатия выпускается трех сортов: топливо для быстроходных дизелей и судовых газовых турбин (марки ДА, ДЗ, ДЛ, ДС – арктическое, зимнее, летнее и специальное). Главное различие этих марок – по температурам застывания (от -60 до -10 °С) и содержанию серы.

Топливо для автотракторных, тепловозных и судовых дизелей (марки А, С, З, Л) с температурой застывания от -55 до -10 °С.

Топливо для среднеоборотных дизелей (марки ДТ, ДМ) с температурой застывания от -5 до +10 °С.

Газотурбинное топливо для локомотивных двигателей (получаемое из дистиллятов коксования и термического крекинга) с вязкостью условной при 50 °С не более 3 и температурой вспышки не ниже 60 °С.

В этих видах топлива нормируется содержание ванадия не более 0,0002-0,0007%, так как наличие ванадия ведет к коррозии турбинных лопаток. Для топлива высшей категории (ТГВК) нормируется и теплота сгорания не ниже 39800 кДж/кг, а также

минимальное содержание натрия, калия и кальция.

Котельное топливо выпускается трех сортов: мазут флотский (марки Ф-5, Ф-12), мазут топочный (марки 40, 100, 200 и малозольные 40 М, 100 М) и мазут для мартеновских печей (марки МП и МПС). Они различаются главным образом по условной вязкости (от 5° ВУ при 50 °С до 9,5° ВУ при 100 °С). Температура застывания топочного мазута – от 25 до 42 °С.

Печное топливо (ТПБ) предназначено для бытовых целей. Его фракционный состав: 10% выкипает при 160 °С, 96% – при 360 °С. Нормируется температура вспышки не выше -15°С.

К группе топлива следует отнести также углеводородные сжиженные топливные газы для коммунально-бытового обслуживания. Имеется три марки: СПБТЗ – смесь пропана и бутана техническая зимняя с содержанием пропана 75%, СПБТЛ – та же летняя и БТ – бутан технический с одинаковым содержанием бутана (60%). В этих газах сероводорода должно быть не более 5 г на 100 м³ газа, а общее содержание серы до 0,015%.

К этой большой группе нефтепродуктов примыкают также осветительные керосины и растворители (бензины и сольвенты). Пределы выкипания осветительных керосинов примерно 180-300 °С. Различные

марки керосина (КО-30, КО-25, КО-22, КО-20) отличаются по высоте не-коптящего пламени, по цвету и плот-ности.

II. Смазочные и специальные масла. В эту основную группу вклю-чены жидкие дистиллятные и оста-точные нефтепродукты различной вязкости и степени очистки, предна-значенные для обеспечения жидкост-ной смазки в различных машинах и механизмах, а также нашедших раз-нообразное техническое применение во многих отраслях промышленности.

Смазочные масла подразделя-ются на *индустриальные; турбин-ные, компрессорные и для паровых ма-шин; моторные; трансмиссионные.*

Индустриальные масла предназна-чены для смазки станков, механиз-мов и машин, работающих в разно-образных условиях и с различной скоростью и нагрузкой. По зна-чению вязкости их подразделяют на легкие ($v_{50} = 4 \div 8,5$ мм²/с), сред-ние ($v_{50} = 12 \div 50$ мм²/с) и тяжелые ($v_{100} = 9 \div 36$ мм²/с).

Для различных машин и меха-низмов выпускается более 40 марок индустриальных масел: велосит, вазелиновое масло, масло для холо-дильных машин (ХА, ХА-23, ХА-30, ХФ12-18, ХФ22-24, ХФ22с-16), ве-ретенные и машинные (марки по вязкости при 50 °С – 12, 20, 3,0, 45, 50), масла индустриальные селектив-ной очистки (марки по вязкости при 50 °С – ИС-12, ИС-20, ИС-30, ИС-45,

ИС-50, при 100 °С – ИСТ-11), сепараторные Л и Т, масла для прокатных станков, приборные масла и многие другие как широкого, так и узкоспе-циального назначения.

В последние годы было изготовле-но много новых сортов и марок индустриальных масел на базе высоко-индексных масел и с добавлением разнообразных присадок. Эти масла были испытаны для замены высоко-качественных зарубежных масел и теперь успешно применяются. К ним относятся: масла серии ИГП для гид-равлических систем станочного обо-рудования (11 марок с вязкостью при 50 °С от 4 до 182 мм²/с); серия ИСП для зубчатых передач, масла ИТП-200 и ИТП-300 для тяжело нагруженных червячных передач, серия масел ИЦП и др.

Масла турбинные, компрессорные и для паровых машин. В эту подгруппу включены масла, работающие в тяже-лых условиях нагрузки, повышенной температуры и воздействия воды, пара и воздуха.

Турбинные масла предназначены для смазки и охлаждения подшипни-ков паровых и водяных турбин и для заполнения систем регулирования па-ровых турбогенераторов. Они долж-ны быть стабильны против окисле-ния и обладать быстрой скоростью деэмульсации (8 мин.). Выпускаются следующие марки по вязкости при 50 °С: $T_{22}, T_{30}, T_{46}, T_{57}$.

Компрессорные масла предназначены для смазки цилиндров, клапанов и других движущихся частей воздушных компрессоров и воздуходувок. Это высоковязкие остаточные масла, стабильные против окисления (марки К-12, К-19, где цифры – вязкости при 100 °С, в мм²/с).

Масла для паровых машин (цилиндровые) выпускаются для смазки цилиндров паровых машин, работающих на насыщенном и перегретом паре. Масла цилиндрические с вязкостью при 100 °С 11 и 24 мм²/с – цилиндрическое-2 и вискозин – для машин с насыщенным паром. Тяжелые цилиндрические 36 и 52 и vapor деасфальтизированный ($\nu_{100} = 60 \div 70$ мм²/с) – для машин с перегретым паром. Выпускаются также *судовые масла* для смазки подшипников в паровых машинах морских судов.

В подгруппу *моторных масел* включены многочисленные сорта и марки масел, применяемых для смазки двигателей внутреннего сгорания. Они подразделяются на авиационные, автомобильные, автотракторные и дизельные. Обозначение различных марок моторных масел базируется на следующих принципах. Первая большая буква, в данном случае М, указывает на подгруппу, цифры обозначают кинематическую вязкость при 50 или 100 °С, буквы П – масло с отечественной присадкой, И – с иностранной. Буквы С и К указывают на селек-

тивную или кислотную очистку. Буквы Л, З, С – летнее, зимнее, северное масло. Одновременно внедряется и индексация масел по их назначению.

Выпускаются следующие моторные масла.

Авиационные для поршневых двигателей – это, как правило, высоковязкие остаточные масла хорошей очистки; марки: МС-14, МС-20, МК-22 (цифры – вязкость при 100 °С).

Авиационные для турбореактивных двигателей. Для этих масел особенно важна термическая стабильность. Их готовят из отборных сортов нефти либо на базе синтетических компонентов (сложных эфиров) с добавлением разнообразных присадок. Выпускаются марки: МК-8, МК-6, ВНИИ НП-50-1-4ф, 36/1, 36/1-к и др.

Авиационные для турбовинтовых двигателей и для вертолетов – высоковязкие смеси различных масел и присадок.

Автомобильные – высококачественные масла селективной очистки с различными присадками; марки АС-6 (М6Б), АС-8 (М8Б), АС-10 (М10Б) и другие, где цифры – вязкость при 100 °С.

Индексация моторных масел

Буквами А, Б, В, Г, Д и Е обозначены типы двигателей, для которых предназначены эти масла: А – для бензиновых четырехтактных двигателей; Б – для форсированных бензи-

новых четырехтактных двигателей или дизелей, работающих на топливе с содержанием серы до 0,5%; В – для V-образных бензиновых четырехтактных двигателей и форсированных дизелей, работающих на топливе с содержанием серы до 1,0%; Г – для высокофорсированных дизе-

лей, работающих на топливе с содержанием серы до 1,0%; Д – то же, но с малым расходом масла; Е – для тихоходных высокофорсированных дизелей с лубрикаторной системой смазки и работающих на топливе с содержанием серы до 3% (Табл. 4.2).

Таблица 4.2

Индексация моторных масел

Вязкость при 100 °С, мм ² /с	Марки масел по группам					
	А	Б	В	Г	Д	Е
6±1,0	—	М6Б	М6В	—	—	—
8±1,0	—	М8Б	М8В	М8Г	—	—
10±2,0	М10А	М10Б	М10В	М10Г	—	—
12±1,0	—	М12Б	М12В	М12Г	М12Д	—
14±1,0	—	М14Б	М14В	М14Г	М14Д	М14Е
16±1,0	—	М16Б	М16В	М16Г	М16Д	М16Е
20±1,0	—	М20Б	М20В	М20Г	М20Д	М20Е

Автотракторные (автолы) – в основном дистиллятные масла селективной очистки с присадками; марки АСп-6 (М6Б), АСп-10 (М10Б), АКЗп (М6Б), АКЗп-10 (М10Б), АКп-10 (М10Б), АК-15 (тракторное).

Дизельные – большая разнобразная подгруппа моторных масел, включающая более 50 марок, предназначенная для малофорсированных и быстроходных дизелей различного назначения. В зависимости от условий применения основные показатели качества этих масел (вязкость, индекс

вязкости, температура застывания, моторные свойства) изменяются в широких пределах: например, вязкость от 8 до 20 мм²/с при 100 °С, индекс вязкости от 45 до 140, температура застывания от 0 до -43 °С.

Трансмиссионные и осевые масла предназначены для смазки трансмиссий автомобилей и тракторов, для зубчатых и гипонидных передач, рулевого управления и для различных грубых механизмов. Трансмиссионные масла выпускаются без присадок, с противозадирными и противозадирными

присадками. В качестве осевых масел используют неочищенные масляные дистилляты высокой вязкости. Выпускаются летние, зимние и северные марки с температурой застывания от -15 до -55 °С.

Специальные (несмазочные) масла. Эта подгруппа включает масла, предназначенные не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, в пароструйных насосах и гидравлических устройствах, а также в трансформаторах, конденсаторах, маслонаполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды. Сюда же относятся медицинское, парфюмерное, поглотительные и некоторые другие масла специального назначения. Ко всем этим маслам предъявляются требования высокой очистки, и в них контролируются некоторые специальные показатели в зависимости от условий применения. Названия этих масел отражают область их использования: например, трансформаторные масла (ТКп, ТК), вазелиновое медицинское, конденсаторные, парфюмерное.

III. Пластичные (консистентные) смазки. Эти смазки представляют собой нефтяные масла, загущенные мылами, твердыми углеводородами и другими загустителями. Эти мази- и пастообразные нефтепродукты предназначены для смазки закрытых, как правило, тяжелонагру-

женных, механизмов и для предохранения различных изделий от воздействия условий внешней среды. Кроме того, некоторые сорта используются для уплотнения (герметизации) различных систем. Это очень обширная группа нефтепродуктов, имеющая свою внутреннюю классификацию и систему обозначения. Все смазки делятся на два класса: *универсальные (У)* и *специальные*. Для обозначения разнообразных свойств универсальных смазок в их названиях к букве У добавляются буквы, указывающие на эти свойства: *Н* – низкоплавкие, с температурой каплепадения до 65 °С; *С* – среднеплавкие, с температурой каплепадения до 100 °С; *Т* – тугоплавкие, с температурой каплепадения выше 100 °С; *М* – морозостойкие, не застывающие при -30 °С; *З* – защитные (от коррозии); *К* – кислотоупорные; *В* – водостойкие; *А* – активированные; *Р* – не растворяющие резины.

Специальные смазки обозначаются буквами в соответствии с областями применения. Например, автотракторные – *А*, для предметов вооружения – *В*, железнодорожные – *Ж*, морские – *М* и т.п.

По своему назначению все смазки делятся на:

1) антифрикционные, служащие для предотвращения износа (универсальные – солидолы и констаины и специальные – всего более 40 сортов);

2) консервационные или защитные – пластичные и жидкие смазки для предохранения металлических и кожаных изделий;

3) уплотнительные – для герметизации различных систем.

IV. Парафины и церезины. Вырабатываются как жидкие, так и твердые парафины.

Жидкие парафиновые углеводороды, получаемые при карбамидной и адсорбционной депарафинизации нефтяных дистиллятов, являются сырьем для получения белково-витаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностно-активных веществ.

Товарные твердые парафины подразделяются на следующие сорта: высокоочищенный парафин (марки по температуре плавления B_1 50-52, B_2 52-54, B_3 54-56 и B_4 56-58), технический очищенный парафин (T), парафин для синтеза (C), неочищенный спичечный (H_c), неочищенный высокоплавкий (H_p), а также парафин для пищевой промышленности (марки П-1, П-2, П-3). Последний сорт парафина отличается полным отсутствием бензопирена, кислот, щелочей, сульфатов, хлоридов, воды и механических примесей.

Выпускаются также различные марки церезина, восковые и пропиточные составы.

V. Битумы. Битумы изготавливаются из тяжелых нефтяных остатков

путем их окисления и предназначены для дорожного строительства, получения кровельных материалов, гидроизоляции, электроизоляции, для приготовления асфальтовых лаков и полиграфических красок.

Нефтяные битумы выпускаются в *жидком, полутвердом и твердом* виде. Многочисленные марки битумов отличаются друг от друга по температуре размягчения, глубине проникания иглы (пенетрации), по растяжимости (дуктильности). По назначению битумы подразделяются на дорожные, строительные, специальные и высокоплавкие (рубрасы).

VI. Технический углерод (сажа). Это мелкодисперсный сыпучий продукт, получаемый на специальных заводах. Основным потребителем – резиновая промышленность, где сажа используется как усилитель и наполнитель каучука. Специальные сорта технического углерода используются в качестве пигмента для изготовления типографских красок.

VII. Нефтяной кокс. Выпускаются различные марки с содержанием золы от 0,6 до 0,3% и серы от 0,4 до 1,5%. Используются в основном для производства анодной массы для выплавки алюминия и графитированных электродов.

VIII. Присадки к топливу и маслам. Присадками называются вещества, добавляемые в небольших количествах с целью значительно-

го улучшения эксплуатационных свойств топлива и масел.

IX. Прочие нефтепродукты различного назначения. К этой группе можно отнести:

– ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин);

– смазочно-охлаждающие нефтепродукты (эмульсолы, пасты, сульфозфрезол, смазочно-охлаждающие жидкости), применяемые при обработке металлов, для обезжиривания металлических деталей и других технических нужд;

– нефтяные кислоты и их соли (асидол, мылонафт), используемые в основном в мыловаренном производстве и для различных технических целей;

– синтетические жирные кислоты – продукты окисления парафина;

– нефтяные сульфокислоты (контакт Петрова), различные мастики и пасты и некоторые другие товарные продукты.

4.2. Топливо для карбюраторных двигателей

Авиационные и автомобильные двигатели внутреннего сгорания с принудительным воспламенением от искры работают по четырехтактному циклу.

В первом такте (всасывание) топливно-воздушная рабочая смесь заполняет цилиндр двигателя и на-

гревается к концу такта до 80-130 °С в двигателях, работающих на бензине, и до 140-205 °С – на керосине.

Во втором такте (сжатие) давление смеси возрастает до 1,0-1,2 МПа, а температура – до 150-350 °С. В конце хода сжатия с некоторым опережением смесь воспламеняется от электрической искры. Хотя время сгорания топлива очень мало – тысячные доли секунды, топливо все же сгорает постепенно, по мере продвижения фронта пламени по камере сгорания. Фронтом пламени называется тонкий слой газа, в котором протекает реакция горения. При нормальном сгорании фронт пламени распространяется со скоростью 20-30 м/с. Давление газов во время сгорания плавно возрастает до 3-5 МПа в автомобильных двигателях и до 8 МПа в авиационных.

В третьем такте (рабочий ход) реализуется энергия сжатых продуктов сгорания, и во время четвертого такта цилиндр двигателя освобождается от продуктов сгорания.

В поршневых авиационных и автомобильных двигателях в качестве топлива применяются бензины. Важнейшее эксплуатационное требование к ним – обеспечение нормального бездетонационного сгорания в двигателях, для которых они предназначены.

Детонацией называется особый ненормальный характер сгорания топлива в двигателе, при этом только часть

рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью. Последняя порция топливного заряда (до 15-20%), находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламеняется, в результате скорость распространения пламени возрастает до 1500-2500 м/с, а давление нарастает не плавно, а резкими скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну. Удар такой волны о стенки цилиндра и ее многократное отражение от них приводят к вибрации и вызывают характерный металлический стук, являющийся главным внешним признаком детонационного сгорания. Другие внешние признаки детонации: появление в выхлопных газах клубов черного дыма, а также резкое повышение температуры стенок цилиндра. Детонация – явление очень вредное. На детонационных режимах мощность двигателя падает, удельный расход топлива возрастает, работа двигателя становится жесткой и неровной. Кроме того, детонация вызывает прогорание и коробление поршней и выхлопных клапанов, перегрев и выход из строя электрических свечей и другие неполадки. Износ двигателя ускоряется, а межремонтные сроки укорачиваются. При длительной работе на режиме интенсивной детонации возможны и аварийные последствия. Особен-

но опасна детонация в авиационных двигателях.

Явление детонации с химической точки зрения объясняется перенасыщением последней части топливного заряда первичными продуктами окисления углеводородов – гидроперекисями и продуктами их распада – высокоактивными свободными радикалами, которые при достижении определенной концентрации реагируют со скоростью взрыва. В результате вся несгоревшая часть горючей смеси мгновенно самовоспламеняется. Очевидно, чем выше скорость образования перекисей в данной рабочей смеси, тем скорее возникает взрывное сгорание, тем раньше нормальное распространение фронта пламени перейдет в детонационное и последствия детонации скажутся сильнее. Отсюда следует, что основным фактором, от которого зависит возникновение и интенсивность детонации, является химический состав топлива, так как известно, что склонность к окислению углеводородов различного строения при сравнимых условиях резко различна.

Если в топливе преобладают углеводороды, не образующие в условиях предпламенного окисления значительного количества перекисей, то взрывного распада не произойдет, смесь не перенасытится активными частицами и сгорание будет проходить с обычными скоростями, без детонации.

Оценка детонационной стойкости (ДС) или антидетонационных свойств углеводородов и топлива проводится на стационарных одноцилиндровых двигателях. В основе всех методов оценки ДС лежит принцип сравнения испытуемого топлива со смесями эталонных видов топлива. В качестве последних выбраны 2,2,4-триметилпентан (изооктан) и гептан, а за меру детонационной стойкости принято октановое число.

Октановым числом называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная содержанию, в % (об.), изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытуемому топливу при стандартных условиях испытания.

Октановое число изооктана принято равным 100, а гептана – 0. Следовательно, если испытуемый бензин оказался эквивалентным в стандартных условиях испытания смеси, состоящей, например, из 70% изооктана и 30% гептана, то его октановое число равно 70. Октановое число – нормируемый показатель детонационной стойкости автомобильных бензинов, а также авиационных бензинов при работе на бедных смесях и без применения наддува.

Для оценки ДС авиационных бензинов при работе двигателя на богатых смесях и с применением надду-

ва нормируемым показателем служит сортность топлива.

Сортность топлива на богатой смеси – это характеристика, показывающая величину мощности двигателя (в процентах) при работе на испытуемом топливе по сравнению с мощностью, полученной на эталонном изооктане, сортность которого принимается за 100.

Октановые числа определяются на специальных испытательных установках при строго стандартных условиях. Существует два стандартных метода испытания: моторный и исследовательский. Условия испытания по моторному методу более жесткие (частота вращения 900 об./мин., температура рабочей смеси 149 °С после карбюратора). Поэтому он более подходит для оценки ДС видов топлива, предназначенных для двигателей с малой степенью сжатия.

Условия испытания по исследовательскому методу мягче (частота вращения 600 об./мин., рабочая смесь перед карбюратором не подогревается). Этим методом оцениваются высокооктановые компоненты и виды топлива, предназначенные для высокофорсированных двигателей с верхним расположением клапанов. Октановые числа, определенные по исследовательскому методу, всегда несколько выше, чем по моторному. Эта разница получила название «чувствительности» топлива. Наиболее чув-

ствительны к режиму испытания бензины каталитического крекинга и каталитического риформинга. Разница в октановых числах может достигать 5-10 пунктов в зависимости от содержания ароматических углеводородов в бензине. Поэтому, когда приводятся данные по октановым числам, всегда надо оговаривать метод их испытания.

Одним из путей повышения детонационной стойкости топлива для двигателей с зажиганием от искры является применение антидетонаторов. Это вещества, которые добавляют к бензинам в количестве не более 0,5% с целью значительного улучшения антидетонационных свойств.

Изучение детонационной стойкости индивидуальных углеводородов позволило установить зависимость этого важного свойства от химического строения углеводородов и имело большое значение для подбора и создания различных сортов горючего для разнообразных двигателей.

Для отдельных групп углеводородов, входящих в состав бензинов, можно сделать следующие краткие выводы об их ДС.

Алканы нормального строения. Начиная с пентана, углеводороды этого ряда характеризуются очень низкими октановыми числами, причем чем выше их молекулярная масса, тем октановые числа ниже. Существует почти линейная зависимость ДС от молекулярной массы.

Алканы разветвленного строения (изопарафины). Разветвление молекул предельного ряда резко повышает их ДС. Так, у октана октановое число – 20, а у 2,2,4-триметилпентана – 100. Наибольшие октановые числа отмечаются для изомеров с парными метильными группами у одного углеродного атома (неогексан, триптан, эталонный изооктан), а также у других триметильных изомеров октана.

Благодаря высоким антидетонационным свойствам изопарафины C_5 - C_8 – весьма желательные компоненты бензинов.

Алкены (моноолефины). Появление двойной связи в молекуле углеводородов нормального строения вызывает значительное повышение ДС по сравнению с соответствующими предельными углеводородами.

Циклоалканы (нафтеновые углеводороды). Первые представители ряда циклопентан и циклогексан обладают хорошей ДС; особенно это относится к циклопентану. Эти углеводороды являются ценными составными частями бензинов. Наличие боковых цепей нормального строения в молекулах как циклопентановых, так и циклогексановых углеводородов приводит к снижению их октанового числа. При этом, чем длиннее цепь, тем ниже октановые числа. Разветвление боковых цепей и увеличение их количества повышают ДС цикланов.

Ароматические углеводороды. Почти все простейшие ароматические углеводороды ряда бензола имеют октановые части около 100 и выше. Однако содержание ароматических углеводородов в бензинах следует ограничивать примерно до 40-50%. Чрезмерно ароматизованное топливо повышаст общую температуру сгорания, что влечет за собой увеличение теплонапряженности двигателя, а также может вызвать так называемое калильное зажигание – самопроизвольное воспламенение рабочей смеси за счет раскаленных частичек нагара. Это очень вредное явление, которое может вызвать аварийное повреждение двигателя.

Таким образом, основным качественным показателем карбюраторных видов топлива является их *высокая детонационная стойкость*. Лучшие сорта автомобильных бензинов должны иметь октановые числа по исследовательскому методу 93-98 пунктов.

Помимо высокой ДС, к карбюраторным видам топлива предъявляются следующие основные требования.

1. Фракционный состав топлива должен обеспечивать его хорошую испаряемость, легкий запуск двигателя даже при низких температурах, быстрый прогрев двигателя и хорошую его приемистость к переменам режима. Поэтому важнейшим техническим показателем бензинов и керосинов являются данные стандартной

разгонки, при которой отмечают: температуру начала кипения; температуры, при которых отгоняются 10, 50, 90 и 97,5% (об.) от загрузки; остаток (в %) и иногда конец кипения. 10%-ная точка определяет пусковые свойства топлива, 50%-ная – быстроту прогрева двигателя, 90% и 97,5%-ные точки – конец кипения и характеризуют полноту испарения и равномерное распределение топлива по цилиндрам.

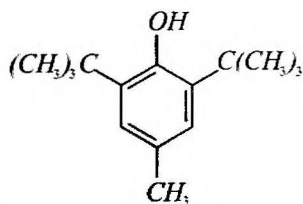
2. Топливо не должно образовывать газовых пробок в топливоподающей системе. Для этого в бензинах контролируется давление насыщенных паров при 38 °С, которое не должно превышать 0,48 МПа для авиационных бензинов, 0,67 МПа для летних сортов и 0,93 МПа для зимних сортов автомобильных бензинов.

3. Топливо должно быть химически стабильным и не содержать смол. Бензины крекинга и коксования содержат непредельные углеводороды, склонные при хранении окисляться и полимеризоваться. Этот процесс получил название смолообразования. Выпадение смол резко ухудшает эксплуатационные свойства топлива, способствует отложению нагаров в цилиндрах двигателей и на клапанах. Для повышения химической стабильности видов топлива вторичного происхождения к ним добавляются антиокислительные присадки (ингибиторы

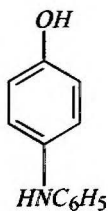
ры). Применение антиокислителей позволяет значительно затормозить реакции окисления. Это имеет большое практическое значение, так как позволяет увеличить сроки хранения топлива.

В качестве антиокислителей предложено очень много разнообразных органических веществ. Среди них фенолы, полифенолы, алкилфенолы, аминофенолы и др.

Наиболее эффективными из них считаются хорошо растворимые в бензинах синтетические ионол – 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (IX), ПОДФА – *n*-гидроксибензиламин (X) и др. Все подобные присадки добавляются в тысячных и сотых долях процента:



IX



X

4. Топливо не должно вызывать коррозии деталей двигателя.

Это контролируют по следующим нормируемым показателям качества: кислотность, общее содержание серы, содержание водорастворимых кислот и щелочей (должны отсутствовать), присутствие активных сернистых соединений (испытание по изменению цвета поверхности медной пластинки).

5. Авиационные виды топлива не должны застывать и выделять кристаллы при температуре выше -60°C .

4.3. Топливо для воздушно-реактивных двигателей

Процесс сгорания топлива в турбокомпрессорных воздушно-реактивных двигателях (ТКВРД) происходит в газозвушном потоке в камерах сгорания. Длительность испарения и горения топлива менее 0,01 с. Воздух в большом избытке (от 50:1 до 75:1) подается компрессором, который работает от газовой турбины. Скорость потока воздуха достигает 40–60 м/с. Часть воздуха подается в зону горения, а другая (большая) часть расходуется для охлаждения продуктов сгорания примерно до 900°C перед лопатками газовой турбины. Топливо впрыскивается в сжатый воздух и поджигается электрической искрой.

В качестве топлива для реактивной авиации применяют керосиновые дистилляты прямойгонки, а также соответствующие фракции гидрокре-

кинга. Фракционный состав этих видов топлива диктуется назначением того или иного сорта топлива. Для самолетов с дозвуковой скоростью полета применяются облегченные керосины с пределами кипения порядка 130-280 °С, а для самолетов со сверхзвуковой скоростью полета – с более высоким началом кипения (165, 195 °С), так как к этим видам топлива предъявляется требование, чтобы они на высоте около 20 км не закипали в топливной системе и в двигателе.

Основные требования к реактивным видам топлива относятся к его энергетическим характеристикам: теплоте сгорания, полноте сгорания, а также к плотности. Чем выше теплота сгорания, тем больше выделяется энергии с единицы массы или объема, скорость истечения газов из сопла будет больше, а, следовательно, скорость полета и величина тяги увеличиваются. Что касается плотности, то ясно, что чем она выше, тем большее количество топлива можно загрузить одновременно в ограниченные объемы баков самолета, а, следовательно, увеличить дальность полета.

Теплоту сгорания Q можно рассчитывать на единицу массы и на единицу объема. Ее значение зависит от содержания водорода и от соотношения углерод: водород в углеводородной молекуле.

При расчете теплоты сгорания на единицу массы наибольшие значения Q у алканов, близкие к ним величины у циклоалканов и наиболее низкие у ароматических углеводородов. Если же вести расчет на единицу объема, то получается обратная зависимость. У ароматических углеводородов, вследствие их относительно более высокой плотности, теплота сгорания оказывается наибольшей.

Эффективность и полнота сгорания реактивного топлива также зависят от его химического состава. Топливо, обогащенное ароматическими углеводородами и особенно бициклическими, склонно к образованию сажи и нагаров, вследствие чего в газовом потоке появляются раскаленные частички углерода. Это приводит к повышенной интенсивности (яркости) излучения пламени. А чем больше радиация пламени, тем меньше срок службы двигателя из-за перегрева стенок камеры сгорания.

Учитывая неблагоприятное влияние ароматических углеводородов на процесс сгорания, а также их пониженную Q на единицу массы, в стандартах на реактивное топливо не допускается их содержание, превышающее 20-22%.

Кроме того, склонность реактивных видов топлива к нагарообразованию контролируется техническим показателем – высотой некоптящего пламени, которая должна быть не менее 20-25 мм.

Характер пламени (яркость) видов топлив, предназначенных для сверхзвуковой авиации, оценивается специальным показателем – люминометрическим числом. Чем оно выше, тем яркость пламени ниже.

По значению «люминометрических чисел» структурные группы углеводородов располагаются в следующий убывающий ряд: нормальные алканы, изоалканы, нафтены, олефины, диолефины и ароматические углеводороды.

Люминометрические числа определяют в приборе люминометре путем измерения температуры над пламенем в условиях сгорания в фитильной горелке в стандартной камере. Как и октановые числа бензинов, люминометрические числа авиакеросинов определяются методом сравнения с эталонными видами топлива. В качестве эталонов применяются тетралин и изооктан. Их люминометрические числа соответственно приняты за 0 и 100. У лучших сортов реактивного топлива люминометрические числа доходят до 60-75 ед.

Другие важнейшие требования к реактивному топливу относятся к обеспечению бесперебойной подачи его в зону горения, термоокислительной стабильности и высоким антикоррозийным свойствам. Реактивное топливо не должно: выделять смол и других осадков, могущих засорить фильтры, клапаны и другую топливоподающую аппаратуру; создавать

газовые пробки; терять текучесть при низких температурах; выделять кристаллы углеводородов и льда. Топливо должно быть хорошо очищено и не содержать: коррозионно-агрессивных сернистых и кислородных соединений; непредельных углеводородов; высших парафинов с высокой температурой застывания; а также механических примесей и воды.

В связи с развитием сверхзвуковой авиации к топливу теперь предъявляется также требование, чтобы оно обладало высокими противоизносными (смазывающими) свойствами. Это связано с тем, что топливо одновременно является и смазывающей средой регулирующей топливной аппаратуры. Удовлетворение этого требования возможно только путем добавки к топливу противоизносных присадок с хорошими поверхностно-активными свойствами.

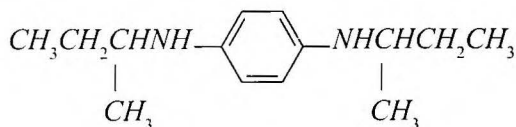
К реактивным видам топлива для улучшения их эксплуатационных свойств добавляются и другие присадки: против образования кристаллов льда, антиокислительные, антикоррозийные, биоцидные и антистатические.

Вследствие гигроскопичности реактивных видов топлива (и авиационных бензинов), особенно содержащих повышенное количество ароматических углеводородов, в них накапливается влага. При низких температурах в баках самолетов в топливе образуются кристаллики льда.

имеющие тонкую веретенообразную форму. Такие кристаллы образуются также при резком потеплении воздуха, когда содержащиеся в нем пары воды соприкасаются с холодным топливом. Образование кристаллов льда может вызвать забивание топливных фильтров и, следовательно, опасность аварии. Для предотвращения выпадения из топлива льда используются присадки типа

спиртов, гликолей и их метиловых и этиловых эфиров. В частности, для реактивных видов топлива рекомендуется метилцеллозольв (монометиловый эфир этиленгликоля) с примесью 0,4% глицерина.

В качестве антиокислительных присадок применяется ионол, ФДА (N',N' -ди-втор-бутил- n -фенилдиамин) и другие производные фенилендиамина:



Антикоррозийные присадки или ингибиторы коррозии призваны создавать тонкую защитную пленку на металле, предохраняющую его от воздействия сернистых и других агрессивных компонентов топлива. В качестве такой присадки применяют димер линолевой кислоты (сантолен С).

Некоторые микроорганизмы хорошо развиваются в среде жидкого нефтяного топлива. В настоящее время известны уже сотни видов таких грибов и бактерий. Их жизнедеятельность основана на усваивании углеводов. Эти микроорганизмы вызывают различные неполадки при эксплуатации реактивных самолетов (забивка датчиков, фильтров, разрушение защитных покрытий, коррозия топливных баков и другие), что представляет серьезную опасность. Одной из эффективных мер

защиты от микроорганизмов является применение биоцидных присадок, которые парализуют активность микроорганизмов. В качестве присадок этого типа применяют химические соединения, обладающие антисептическими, бактерицидными свойствами: например, фенолы, аминофенолы, борные эфиры, гликольбораты и различные комбинированные присадки.

Отдельно надо отметить значение добавки к реактивным и другим нефтяным видам топлива антистатических присадок. Вследствие весьма низкой электропроводности нефтяных видов топлива накопление в них зарядов статического электричества очень опасно. По этой причине неоднократно происходили взрывы и пожары. Заряды значительной силы возникают при перекачках и тому

подобных операциях. Единственной защитой в этих случаях должно быть увеличение проводимости топлива, чтобы электрические заряды переходили на заземленные металлические части резервуаров или аппаратуры. Если электрическое сопротивление топлива удастся снизить с 10^{12} - 10^{14} до 10^{10} - 10^{11} Ом·см, то практически можно полностью избежать накопления электрических зарядов.

4.4. Дизельное топливо

В двигателях внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, называемых дизелями, четырехтактный рабочий процесс протекает несколько иначе, чем в двигателях с зажиганием от искры. В дизельном двигателе в первых двух тактах засасывается и сжимается чистый воздух. Температура воздуха в конце хода сжатия достигает 550 - 650 °С, а давление возрастает до 4 МПа. В течение определенного времени в конце хода сжатия в сжатый и нагретый воздух впрыскивается под большим давлением порция топлива. Мельчайшие капельки топлива переходят в парообразное состояние и распределяются в воздухе. Через определенный, весьма незначительный, момент времени топливо самовоспламеняется и полностью сгорает. Время между началом впрыска и воспламенением топлива называется *периодом задержки самовоспламенения*. В современных

быстроходных двигателях этот период не более $0,002$ с. В результате сгорания топлива давление газа достигает 6 - 10 МПа. Весьма важным для обеспечения плавной, нормальной работы двигателя является скорость нарастания давления газов. Из практики известно, что эта скорость не должна превышать $0,5$ МПа на 1° угла поворота коленчатого вала. В противном случае двигатель начинает стучать, работа его становится «жесткой», а нагрузка на подшипники чрезмерной. Появление стуков и жесткая работа двигателя тесно связаны с длительностью периода задержки самовоспламенения. Чем продолжительнее этот период, тем большее количество топлива успеет поступить в цилиндр двигателя. В результате – одновременное воспламенение повышенного количества топлива приводит к взрывному характеру сгорания, и давление газов будет нарастать скачкообразно. В двух последующих тактах – рабочий ход и выхлоп – происходит рабочее расширение газов и освобождение цилиндра двигателя от продуктов сгорания.

В качестве топлива для быстроходных дизелей применяются керосино-газойлевые фракции нефти. Для тихоходных и стационарных двигателей этого типа с малым числом оборотов используется более тяжелое топливо типа мазута.

Наиболее существенное эксплуатационное свойство дизельных видов

топлива – это способность быстро воспламеняться и плавно сгорать, что обеспечивает нормальное нарастание давления и мягкую работу двигателя без стуков. Воспламенительные свойства топлива зависят от его химического и фракционного состава. Очевидно, что это, в первую очередь, связано с температурой самовоспламенения компонентов топлива. Известно, например, что ароматические углеводороды имеют очень высокие температуры воспламенения (500-600 °С). Ясно, что сильноароматизованные продукты неприемлемы в качестве дизельного топлива. Наоборот, парафиновые углеводороды имеют самые низкие температуры самовоспламенения, и дизельные виды топлива из парафинистой нефти обладают хорошими эксплуатационными свойствами.

Оценка воспламенительных свойств углеводородов и топлива так же, как и детонационной стойкости бензинов, проводится методом сравнения на лабораторных испытательных установках с эталонными видами топлива.

По аналогии с октановыми числами для оценки моторных свойств дизельных видов топлива приняты *цетановые числа*.

Цетановым числом называется содержание, в % (об.), цетана в смеси с α -метилнафталином, эквивалентной по самовоспламеняемости испытываемому топливу, при сравнении

видов топлива в стандартных условиях испытания.

Цетановое число самого цетана (гексадекана) $C_{16}H_{34}$ принято равным 100, α -метилнафталина – 0. Определение цетановых чисел проводится на стандартной одноцилиндровой установке с дизельной головкой по так называемому методу совпадения вспышек. Цетановые числа дизельных видов топлива нормируются в интервале 40-50 ед.

Цетановое число характеризует не только воспламенительные свойства, оно отражает и некоторые другие эксплуатационные качества дизельного топлива: чем выше цетановое число дизельного топлива, тем лучше его пусковые свойства, тем менее длителен период задержки самовоспламенения, больше полнота сгорания топлива, меньше задымленность выхлопных газов и склонность топлива к отложениям нагаров в камере сгорания и форсунках.

Самые низкие цетановые числа характерны для ароматических углеводородов, особенно бициклических. Циклоалканы и бициклоалканы занимают промежуточное положение. Наибольшими цетановыми числами обладают алканы нормального строения. Разветвление молекул алканов приводит к значительному снижению цетановых чисел. Введение двойной связи в молекулу углеводорода также вызывает понижение цетанового числа.

К другим важным свойствам дизельных видов топлива для быстроходных дизелей относятся их фракционный состав, вязкость, температура застывания, коксуемость, содержание серы, кислотность, содержание воды и механических примесей. Все эти показатели подбираются в таких пределах, чтобы обеспечить нормальную бесперебойную подачу топлива в двигатель, полноту сгорания, уменьшение нагарообразования и отсутствие коррозии.

Особенно большое значение имеет температура застывания, варьирующаяся от $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ для летних сортов до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ для арктического сорта, и содержание серы, которое не должно превышать $0,01-0,1\%$ для разных марок.

4.5. Нефтяные масла.

Присадки к маслам

Основное назначение нефтяных масел заключается в снижении трения между твердыми поверхностями движущихся частей самых разнообразных механизмов, станков, двигателей, машин и предотвращении износа материала этих частей. Это достигается тем, что сухое трение металлических поверхностей заменяется при наличии смазки трением слоев вязкой жидкости между собой. Сила сцепления между молекулами материала трущейся поверхности и молекулами смазки превышает силу взаимного сцепления молекул самого

масла. Поэтому на поверхности металла образуется прочный слой смазочного материала, что исключает возможность сухого трения и намного уменьшает механический износ деталей. С другой стороны, коэффициент жидкостного трения, т.е. трения между слоями вязкой жидкости, в десятки раз меньше коэффициента сухого трения. Следовательно, при наличии хорошей смазки энергетические затраты на преодоление трения резко уменьшаются. Кроме того, смазочные масла играют роль охлаждающего агента. Большинство нефтяных масел выпускается в качестве смазочных материалов, но некоторое количество масел предназначается для специальных технических целей. К этим несмазочным маслам предъявляются специфические требования, связанные с областью их применения.

Основной характеристикой всех нефтяных масел является их вязкость. В зависимости от удельной нагрузки, характера и скорости движения трущихся поверхностей, а также температуры в узле трения требования к вязкости смазочных масел весьма различны. Например, легкие дистиллятные индустриальные масла должны обладать вязкостью $4-8,5\text{ мм}^2/\text{с}$ при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, а наиболее вязкие остаточные масла для паровых машин $60-70\text{ мм}^2/\text{с}$.

Для масел, работающих в широком диапазоне температур (автомобильные, авиационные, масла для ТРД

и др.), большое эксплуатационное значение имеет вязкостно-температурная характеристика.

Моторные масла должны обладать максимально возможной пологой кривой зависимости вязкости от температуры. При высоких температурах эти масла не должны сильно разжижаться, а при низких, наоборот, – не терять текучести. Поскольку моторные масла в процессе очистки подвергаются деасфальтизации и депарафинизации, то их вязкостные свойства целиком зависят от строения и молекулярной массы полициклических нафтеновых, ароматических и гибридных парафино-нафтено-ароматических углеводородов. Наиболее крутой вязкостно-температурной кривой обладают полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями, особенно если число колец в молекуле более трех, а сами кольца неконденсированные. Наличие длинных боковых насыщенных цепей в молекулах циклических углеводородов улучшает этот важный показатель. Разветвление цепей уменьшает положительный эффект. Вообще следует признать, что вязкостно-температурные свойства высокомолекулярных углеводородов нефти не соответствуют высоким требованиям, предъявляемым к современным моторным маслам. Особенно это относится к вязкостным свойствам при температурах ниже нуля. Поэтому начали получать распространение синтетиче-

ские смазочные масла. Значительное улучшение вязкостных свойств смазочных масел достигается также путем применения присадок, повышающих вязкость дистиллятных масел.

В случаях, когда масло работает при больших нагрузках и малых скоростях, даже высокая вязкость масла не может обеспечить режима жидкостной смазки. В этих условиях не удается получить стабильного смазывающего слоя определенной толщины, и масло может быть почти полностью выжато из-под трущихся поверхностей. Важнейшей характеристикой в таких условиях становится *маслянистость*, или *смазывающая способность*. Этими терминами определяется способность масла создавать на металлической поверхности весьма прочный, но очень тонкий смазочный слой. Толщина этого слоя, по данным разных авторов, всего лишь 0,1-1,1 мк, т.е. не превышает 50-500 молекулярных слоев. Такой тип смазки получил название *граничной смазки*. Несмотря на ничтожную толщину такого слоя, износ материалов при граничной смазке уменьшается в тысячи раз по сравнению с сухим трением.

По условиям эксплуатации масла для холодильных машин, приборные, моторные и некоторые другие не должны терять подвижности при температурах от -30 до -60 °С. В технических нормах это качество масла контролируется определением

его температуры застывания. Значение температуры застывания зависит от присутствия в маслах твердых парафинов и церезинов. При низких температурах они кристаллизуются. Создается кристаллическая сетка, в которой заключены жидкие углеводороды, и вся система теряет подвижность.

«Застывание» масла при низких температурах может произойти и по другой причине. Высокомолекулярные углеводороды с высоким уровнем вязкости при низких температурах склонны к ассоциации молекул, а это, в свою очередь, влечет за собой резкое увеличение вязкости. С целью улучшения низкотемпературных свойств нефтяных и синтетических масел к ним добавляются специальные присадки, понижающие температуру застывания – *депрессаторы*.

Важнейший качественный показатель нефтяных масел – их химическая стабильность по отношению к кислороду воздуха. Это относится к моторным, турбинным, компрессорным, трансформаторным и некоторым другим маслам, которые эксплуатируются в условиях циркуляционной смазки, т.е. многократно прокачиваются через узлы трения.

В рабочих условиях масло находится под воздействием ряда факторов, резко ускоряющих процессы окисления: повышенной температуры, каталитического влияния различных

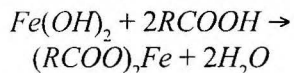
металлов, контакта с воздухом, автокаталитического воздействия продуктов окисления. Окисление масла происходит либо во всем его объеме (в толстом слое), либо в тонком слое, когда масло прокачивается через цилиндрово-поршневые узлы трения. В последнем случае масло находится в особо тяжелых условиях температуры и контакта с кислородом воздуха и металлом. При этом говорят о термоокислительной стабильности масел.

Наилучший углеводородный групповой состав масла, с точки зрения его химической стабильности, отвечает смеси малоциклических нафтеновых, ароматических и гибридных углеводородов с длинными боковыми насыщенными цепями.

Накопление в масле различных продуктов окисления вызывает вредные последствия.

1. Низкомолекулярные кислоты интенсивно корродируют металлы, особенно цветные (свинец, кадмий и др.).

2. Высокомолекулярные кислоты в присутствии кислорода и воды реагируют с образующейся в этих условиях гидроокисью железа (II):



Соли высших кислот плохо растворяются в маслах, выпадают в осадок и в виде шлама накапливаются на смазываемых поверхностях и в циркуляционной масляной системе.

Кроме того, эти соли катализируют первичные реакции окисления.

3. Накопление кислот, а также воды в трансформаторном масле крайне отрицательно отражается на его основной эксплуатационной характеристике – пробивном напряжении, так как при этом растет его электропроводность.

4. Высокомолекулярные продукты реакций (смолы, асфальтены, карбены) откладываются в маслоподающей системе, засоряют ее и являются одной из причин нагарообразования в цилиндрах двигателей и компрессоров. Нагары в двигателях весьма осложняют их нормальную работу, а в компрессорах могут быть даже причиной взрыва. Накопление углистых отложений на стенках цилиндра, поршнях, кольцах, клапанах и т.д., возможно, происходит не только за счет продуктов окисления, но и в результате чисто термических превращений полициклических углеводородов и смолистых веществ.

5. Оксикислоты и продукты их конденсации также очень плохо растворяются в углеводородах. Поэтому они либо образуют углистые отложения типа нагара, либо откладываются на различных частях поршневой группы двигателя в виде тонкого и весьма прочного слоя, напоминающего по внешнему виду лаковое покрытие. На менее горячих частях оксикислоты дают липкие отложения. Обра-

зование лаковых пленок – результат окисления масел в тонком слое. Отложение лака вызывает пригорание поршневых колец и перегрев деталей, на которых образовались эти отложения. Все это приводит к уменьшению мощности двигателя, быстрейшему его износу и увеличивает расход масла.

Для предварительной оценки склонности масел к окислению и выделению осадков предложены различные методы. В основном они сводятся к ускоренному окислению масел воздухом или кислородом в бомбах или стеклянных приборах при 120–200 °С. После окисления определяют кислотное число и содержание осадка. Показатели химической стабильности по этим методам служат для оценки турбинных компрессорных, трансформаторных и некоторых других масел. Моторные свойства масла для двигателей внутреннего сгорания определяются специальными методами, которые в какой-то мере отражают их поведение в двигателях.

Даже лучшие нефтяные масла после тщательной комбинированной очистки не обладают достаточной химической и термической стабильностью в условиях работы поршневых двигателей. Поэтому такое большое значение придается в настоящее время различным присадкам, способным улучшить многие качественные показатели и эксплуатационные свойства

масел. В современном производстве смазочных и специальных масел их значение очень велико.

Присадки добавляют ко всем типам моторных масел, к турбинным, компрессорным, трансформаторным, трансмиссионным и некоторым индустриальным маслам.

К маслам добавляются следующие типы присадок: 1) антиокислительные; 2) антикоррозионные; 3) депрессаторы; 4) вязкостные; 5) противоизносные; 6) моющие или антинагарные; 7) антипенные; 8) многофункциональные.

Антиокислительные присадки. Добавка антиокислительных присадок к маслам типа трансформаторного, турбинного и им подобным, подвергающимся окислению в объеме (в толстом слое), значительно увеличивает срок их беспрерывной работы. Присутствие антиокислителей в композиции присадок, добавляемой к моторным маслам, которые подвергаются окислению в тонком слое, увеличивает термоокислительную стабильность этих масел.

Антикоррозионные присадки. В моторных маслах могут находиться и накапливаться примеси, корродирующие маслопроводы, насосы, цистерны и т.п. Особенно опасна коррозия вкладышей подшипников из цветных металлов, которая может вызываться продуктами окисления, сернистыми соединениями. Резко усиливается коррозия в

присутствии влаги. В целях борьбы с коррозией и добавляют специальные антикоррозионные присадки, которые в основном представляют собой полярные вещества, легко адсорбирующиеся на металлических поверхностях. Механизм их действия заключается в создании на металле защитного мономолекулярного слоя, препятствующего воздействию на металл кислот и других активных агентов.

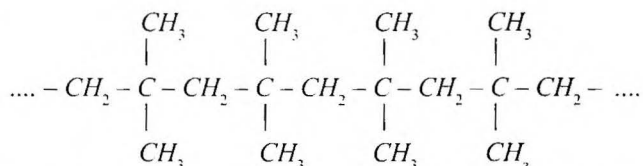
В качестве антикоррозионных присадок к маслам добавляют: осерненные масла, осерненные эфиры рицинолевой и олеиновой кислот, сульфиды алкилфенолов, фосфиты (эфиры фосфористой кислоты), а также тиофосфорные присадки, содержащие одновременно серу и фосфор. Все эти вещества легко создают защитную пленку на металле.

Депрессаторы. Для снижения температуры застывания и улучшения прокачиваемости при низких температурах нефтяных масел применяются присадки, получившие название депрессоров, или депрессаторов (от слова депрессия – понижение).

Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел. Вязкостными присадками называются такие вещества, которые при смешении с мало вязкими маслами значительно увеличивают их вязкость при положительных температурах и не оказывают существенного влияния – при отрицательных. Следовательно, добавле-

ние присадок позволяет получать из маловязких масел высоковязкие, характеризующиеся к тому же пологой температурной кривой вязкости.

В качестве вязкостных присадок используются разнообразные полимеры, с весьма большой вязкостью. Наибольшее распространение получили полиизобутилены (ПИБ).



Наряду с полиизобутиленами, хорошими вязкостными присадками служат и другие полимерные продукты, например, полимеры эфиров метакриловой кислоты $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$. Много разновидностей полимеров этого типа, в зависимости от длины углеродной цепи спиртовой части, молекулы R , выпускаются полиметакрилаты с мол. массой 2700-3700 (В-1) и 12000-17000 (В-2). Эти присадки являются одновременно и вязкостными, и депрессаторами. Применяются также полиалкилстиролы и другие полимеры.

Недостатком многих полимерных присадок является их незначительная термическая и механическая стабильность.

Противоизносные, или противозадирные присадки. В условиях граничной смазки, когда детали испытывают огромное давление, что по-

лиизобутилены, применяемые в качестве присадки, имеют мол. массу от 15000 до 25000. Причем чем выше молекулярная масса, тем полимеры имеют лучшую растворимость в маслах и большую термическую стабильность.

Строение присадки таково:

вышает опасность быстрого износа и так называемых задиров, необходимо к маслам добавлять специальные присадки, повышающие их смазывающую способность. Это особенно важно для трансмиссионных и им подобных масел, предназначенных для смазки различных зубчатых, гипоидных и червячных передач, где доходит давление до 3000 МПа.

В качестве подобного рода присадок предложено очень много различных поверхностно-активных веществ, способных создавать прочный пограничный слой. Нашли распространение высшие жирные кислоты – олеиновая, стеариновая и др., естественные жиры и масла, осерненные масла, а также специальные синтетические присадки. К ним относятся, например, присадки ксантогенатного типа ЛЗ-6/9 – дибутилксантогенат этилена:



и ЛЗ-23к – диизопропилксантогенат этилена.

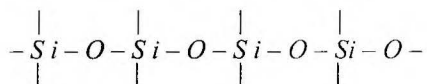
Моющие, антинагарные или диспергирующие присадки. Масла для двигателей внутреннего сгорания эксплуатируются в условиях, способствующих их глубокому окислению и термическому разложению, что в конечном итоге приводит к отложениям различного рода осадков, нагаров и образованию лаковых пленок на деталях двигателей.

Многие поверхностно-активные вещества оказались хорошими присадками, снижающими отложения нагаров и лакообразование на поверхности поршней. Такие присадки получили название моющих, антинагарных, диспергирующих. Но ни один из этих терминов не отражает правильно действия присадок этого типа. Ни предотвратить накопление углистых частиц в масле, ни смыть их с металлических поверхностей или размельчить (диспергировать) присадки не могут. Однако поскольку внешний эффект их действия заключается в том, что поршни двигателей после эксплуатации на масле с моющей присадкой остаются чистыми и поршневые кольца вследствие этого не пригорают, в то время как эксплуатация двигателя на том же масле, по

без присадки приводит к загрязнению поршней, образованию лаковых пленок и пригоранию колец, название *моющие* укоренилось за этими присадками. О механизме действия моющих присадок имеются различные представления. Одной из главных их функций является *диспергирующая* способность, состоящая в том, что они сохраняют образующиеся в масле углеродистые частички в мелкодисперсном состоянии. Видимо, укрупнению частичек нагара препятствует адсорбция молекул присадки на их поверхности. Таким образом, система масло – частички нагара представляет собой стабильную суспензию.

Антипенные присадки. Стабильные масляные пены могут образоваться как в авиационных двигателях при работе на больших высотах, так и в автомобильных двигателях при очень больших скоростях. Сильное вспенивание масла по ряду технических причин недопустимо. Для борьбы с этим нежелательным явлением применяются антипенные присадки, которые могут не только предупреждать образование пены, но и разрушать эту воздушно-масляную коллоидную систему. Механизм действия антипенных присадок заключается в снижении

прочности поверхностных масляных пленок вследствие адсорбции на них молекул присадок. Лучшими присадками этого типа являются кремнийорганические соединения – силиконы или полисилоксаны. Силиконы представляют собой соединения, в основе которых лежит силоксановая группировка:



К свободным боковым связям кремния могут быть присоединены различные органические радикалы: чаще всего метил, этил, метилфенил и этилфенил.

Многофункциональные присадки. Как видно из приведенного перечня

присадок, для придания нефтяным маслам высоких эксплуатационных свойств к ним надо добавлять целые композиции присадок. Это дорого и неудобно, а кроме того, в ряде случаев действие одних присадок парализуется присутствием других. Поэтому наибольший интерес представляют многофункциональные присадки, способные одновременно улучшать различные свойства масел.

Многофункциональные присадки могут представлять собой либо смеси присадок различного действия, либо специфические, сложные органические соединения, содержащие в своем составе серу, фосфор, металлы, различные полярные, функциональные группы.

ГЛАВА 5. ПОДГОТОВКА НЕФТИ К ПЕРЕРАБОТКЕ

5.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах. Стабилизация нефти

Нефть, добываемая из земных недр, содержит, как правило, газ, называемый попутным, пластовую воду, минеральные соли, различные механические примеси. На каждую тонну добытой нефти приходится 50-100 м³ попутного (нефтяного) газа, 200-300 кг воды, в которой растворены соли. Перед транспортировкой и подачей нефти на переработку газ должен быть отделен от нефти. Удаление газа из нефти проводится с помощью сепарации и стабилизации. Нефть также подвергается очистке от механических примесей, обезвоживанию и частичному обессоливанию.

Системы сбора и транспорта нефти. В условиях нефтяного пласта при высоком давлении газы растворены в нефти. При подъеме нефти на земную поверхность давление падает и растворенный газ выделяется. Важно в этот момент уловить его. Существуют различные системы промыслового сбора и транспорта нефти, отличающиеся условиями перемещения нефти и газа, схемой отделения газа от нефти.

На рис. 5.1 приводится схема самотечной системы сбора нефти, применяющейся на многих месторождениях.

Газонефтяная смесь из скважины поступает в индивидуальную замерно-сепарационную установку, состоящую из вертикальной емкости *C-1*, оборудованной устройствами для предотвращения уноса нефти с газом (трапа), и мерника *E-1*. В трапе *C-1* осуществляется первая ступень сепарации нефти от газа. Газ по газосборным коллекторам передается для дальнейшей переработки на газоперерабатывающие (газобензиновые) заводы. К коллекторам подключается до ста и более скважин одного или нескольких близлежащих нефтяных месторождений.

Нефть и вода из мерника *E-1* за счет разности уровней поступают на сборный пункт, где устанавливается два-три резервуара. Из резервуаров нефть и вода насосом перекачиваются на установки подготовки нефти для обессоливания и обезвоживания.

Описанная схема отличается простотой, но не обеспечивает полноты улавливания попутного газа. После одноступенчатой сепарации в нефти

остается до 40-50% попутного газа. Этот газ, попадая вместе с нефтью в мерники *E-1* и резервуары нефте-сборных пунктов, в значительной степени улетучивается в атмосферу. Более эффективны системы высоконапорного герметизированного

нефтегазоводосбора с многоступенчатой сепарацией газа (рис. 5.1 б). Нефть, газ и вода, извлеченные из скважины, под собственным давлением направляются в групповую замерную установку *A-1*, а затем в сепараторы первой ступени *C-1*.

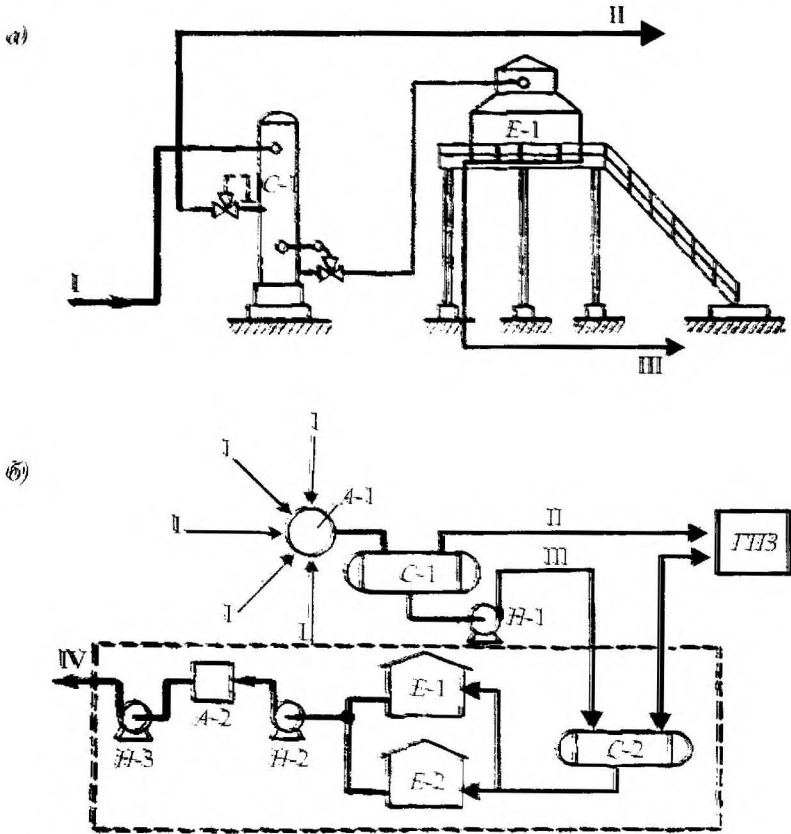


Рис. 5.1. Схемы самотечного (а) и герметизированного (б) сбора нефти и газа на нефтяных промыслах: I – нефть из скважины; II – газ на ГПЗ; III – нефть на нефтесборные пункты; IV – нефть на НПЗ; C-1, C-2 – сепараторы; E-1, E-2 – резервуары; A-1 – автоматизированная групповая замерная установка; A-2 – автоматизированная установка сбора товарной нефти; H-1, H-2, H-3 – насосы

Первая ступень отделения газа от нефти осуществляется при давлении 0,6-0,7 МПа, достаточном для бескомпрессорной подачи газа на газоперерабатывающий завод (ГПЗ). Из *C-1* нефть под собственным давлением или с помощью насосов *H-1* транспортируется до центрального сборного пункта или центральных промысловых сооружений.

Дальнейшим снижением давления проводится вторая (и третья, если требуется) ступень сепарации газа от нефти. Газ из сепараторов второй и третьей ступени подается на ГПЗ под собственным давлением или с помощью компрессоров, а нефть – в резервуары установок подготовки.

Преимущества многоступенчатой схемы сепарации – более полное отделение газа от нефти, сокращение уноса капель нефти с газом, уменьшение расхода электроэнергии на сжатие газа.

Стабилизация нефти. Даже после многоступенчатой промысловой сепарации в нефти остается весьма значительное количество углеводородов C_1 - C_4 . Большая часть этих углеводородов может быть потеряна при перекачках из резервуара в резервуар, при хранении и транспортировке нефти. Вместе с газами теряются ценные легкие бензиновые фракции. Чтобы ликвидировать потери газов и легких

бензиновых фракций, предотвратить загрязнение воздуха, уловить ценные газообразные компоненты, необходимо максимально извлечь углеводороды C_1 - C_4 из нефти перед тем, как отправить ее на нефтеперерабатывающие заводы. Эта задача решается на установках стабилизации нефти, расположенных обычно в непосредственной близости от места ее добычи.

Схема стабилизационной установки приводится на рис. 5.2. Сырье, поступающее с промысловой установки подготовки, проходит через теплообменники *T-1*, где подогревается уже стабилизированной нефтью, и паровые подогреватели *T-2*. Подогретая нефть поступает в ректификационную колонну-стабилизатор *K-1*. Уходящие с верха стабилизатора легкие углеводороды конденсируются в конденсаторе-холодильнике *XK-1* и поступают в емкость *E-1*. С верха стабилизатора уходят углеводороды от C_1 до C_5 включительно. В *XK-1* конденсируется не весь продукт, уходящий с верха *K-1*, поэтому в *E-1* происходит разделение смеси, поступившей из конденсатора, на газ и жидкость.

Газ из *E-1* направляется в топливную сеть или на ГПЗ. Жидкий продукт – газовый конденсат частично возвращается в *K-1* в качестве орошения, а *балансовое количество*⁴ выводится со стабилизационной уста-

⁴ Балансовым называется то количество продуктов, которое образуется в соответствии с материальным балансом установки.

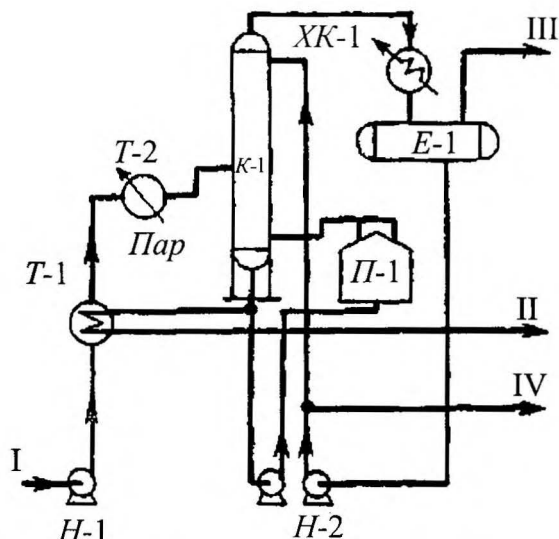


Рис. 5.2. Схема установки стабилизации нефти: I – нестабильная нефть; II – стабильная нефть; III – несконденсировавшийся газ; IV – газовый конденсат

новки и передается на центральные газофракционирующие установки (ЦГФУ). ЦГФУ входят в состав крупных нефтехимических комбинатов и предназначены для разделения газового конденсата нескольких стабилизационных установок на индивидуальные углеводороды.

С низа стабилизатора уходит стабильная нефть, которая отдает свое тепло поступающему сырью в теплообменнике *T-1* и доохлаждается в холодильнике. Необходимое для ректификации тепло подводится в нижнюю часть стабилизационной колонны через трубчатую печь. Содержание газа (углеводородов C_1-C_4) в стабильной нефти составляет 0,8-1,5%.

5.2. Переработка попутных газов и газоконденсата

В газах, отделяемых от нефти, и природных газах содержатся предельные углеводороды от метана до гексана включительно. С промыслов природные и попутные газы поступают на газоперерабатывающие (газобензиновые) заводы. Сюда же поступают газы и конденсат газоконденсатных месторождений.

На ГПЗ проводятся следующие операции по переработке газов и конденсата:

1) извлечение из газов так называемого нестабильного бензина –

углеводородов от C_3 и выше (*отбензинивание газа*);

2) сжатие отбензиненного газа до давления, которое необходимо, чтобы перекачать этот газ потребителям;

3) разделение нестабильного бензина на индивидуальные углеводороды – пропан, изобутан, бутан и стабильный бензин.

На газоперерабатывающих заводах имеются также установки по

осушке и очистке газа от сероводорода. На нефтяных промыслах сооружаются как стационарные, так и передвижные газоперерабатывающие заводы. Передвижной ГПЗ имеет производительность 40-100 тыс. м³ газа в сутки, его аппаратура монтируется на салазках или платформах.

Примерная характеристика сырья и продукции газоперерабатывающего завода приводится в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Состав сырья и продукции газоперерабатывающего завода [в % масс.]

Наименование	CO_2	N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	изо- C_4H_{10}	н- C_4H_{10}	изо- C_5H_{12}	н- C_5H_{12}	C_6H_{14} и выше
Сырье – попутный газ	1,1	3,8	21,2	28,0	29,8	3,2	7,4	1,5	2,0	2,0
Сухой отбензиненный газ	2,2	7,6	35,9	32,6	17,2	1,2	2,5	0,4	0,4	-
Нестабильный газовый бензин	-	-	7,4	24,6	40,8	5,1	12,2	2,0	4,0	3,9

5.3. Обезвоживание и обессоливание нефти

При добыче нефти ее почти всегда сопровождает пластовая вода. В пластовых (буровых) водах растворены различные соли, чаще всего хлориды и бикарбонаты натрия, кальция, магния, реже карбонаты и сульфаты. Со-

держание солей в этих водах колеблется в широких пределах, от незначительного до 30%.

Наличие воды и солей в нефти, поступающей на переработку, вредно сказывается на работе нефтеперерабатывающего завода. При большом содержании воды повышается давление в аппаратуре уста-

новок перегонки нефти, снижается их производительность, расходуется излишнее тепло на подогрев и испарение воды.

Еще более отрицательным свойством обладают хлориды. Они откладываются в трубах теплообменников и печей, что приводит к необходимости частой очистки труб, снижает коэффициент теплопередачи. Хлориды, в особенности хлориды кальция и магния, гидролизуются с образованием соляной кислоты даже при низких температурах. Под действием соляной кислоты происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок. Особенно быстро разъедается под действием гидролизовавшихся хлоридов конденсационно-холодильная аппаратура перегонных установок. Наконец, соли, накапливаясь в остаточных нефтепродуктах – мазуте и гудроне, ухудшают их качество.

Следовательно, перед подачей нефти на переработку ее необходимо отделить от воды и солей.

Воду и соли удаляют непосредственно после извлечения нефти из земных недр (на промыслах) и на нефтеперерабатывающих заводах. В целях разрушения применяют два типа технологических процессов удаления воды и солей – обезвоживание и обессоливание нефтяных эмульсий. Однако при обезвоживании раз-

рушаются природные эмульсии, которые образовались в результате интенсивного перемешивания нефти с буровой водой. Обезвоживание проводится на промыслах и является, наряду с отделением газа от нефти, первым этапом подготовки нефти к транспортировке и переработке.

При обессоливании обезвоженную нефть смешивают с пресной водой, создавая искусственную эмульсию, которая затем разрушается. Обессоливание нефти проводится на промыслах и нефтеперерабатывающих заводах.

Нефтяные эмульсии. Нефть и вода взаимно плохо растворимы. Поэтому отделение основной массы воды от нефти простым отстаиванием не представляет большого труда, если при добыче не образовалась водно-нефтяная эмульсия. Но чаще всего образуется именно такая эмульсия. Перерабатывать обводненную эмульгированную нефть нельзя. Даже если эмульсия не образовалась, в нефти все же остается незначительное количество воды в растворенном или во взвешенном состоянии. А вместе с водой в нефть попадают и минеральные соли, которые вызывают коррозию нефтеперегонной аппаратуры.

Эмульсией называется такая система двух взаимно нерастворимых или не вполне растворимых жидкостей, в которых одна содержится в другой во взвешенном со-

стоянии в виде огромного количества микроскопических капель (*глобул*), исчисляемых триллионами на литр эмульсии. Жидкость, в которой распределены глобулы, называется *дисперсной средой*, а вторая жидкость, распределенная в дисперсной среде, – *дисперсной фазой*.

При движении нефти по скважинам она весьма интенсивно перемещивается с пластовой водой.

В различных стадиях переработки, например, при защелачивании, нефть и ее погоны также тесно соприкасаются с водой. В этих случаях часто образуются стойкие нефтяные эмульсии. Расслаивание нефтяных эмульсий в естественных условиях иногда наступает по истечении весьма длительного времени. Однако чаще всего происходит частичное расслаивание, после которого между слоями воды и нефти остается промежуточный эмульсионный слой.

Стойкие эмульсии по внешнему виду представляют собой густые мазеобразные массы от светло-желтого до темного цвета. Эмульсии, образовавшиеся после водно-щелочной промывки нефтепродукта, иногда имеют почти сметанообразный вид. Вязкость эмульсий значительно выше вязкости воды и нефти.

Нефтяные эмульсии чаще всего представляют собой эмульсии типа «вода в нефти», в которых дисперсной средой является нефть,

а дисперсной фазой – вода. Такая эмульсия *гидрофобна*: в воде она всплывает, а в бензине или других растворителях равномерно распределяется.

Реже встречаются эмульсии типа «нефть в воде», в которых дисперсной средой служит вода. Такая эмульсия *гидрофильна*: в воде она равномерно распределяется, а в бензине тонет.

Образование эмульсий связано с поверхностными явлениями. Поверхностный слой жидкости на границе с воздухом или другой жидкостью, как известно, характеризуется определенным поверхностным натяжением, т.е. силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности. Поверхностное натяжение нефти и нефтепродуктов колеблется в пределах 0,02-0,05 Н/м.

Опыты показывают, что добавление некоторых веществ к чистым нефтяным погонам вызывает понижение их поверхностного натяжения на границе с водой. Это явление носит общий характер.

Иногда вещества при растворении даже в очень малых концентрациях существенно понижают поверхностное натяжение растворителя. Вещества, способные понижать поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными. Характерная особенность этих веществ в том, что в их состав входят, как правило, угле-

водородный радикал (гидрофобная часть молекулы) и какая-либо полярная группа (гидрофильная часть молекулы). Понижение поверхностного натяжения двухфазной, жидкой системы на границе раздела фаз в результате воздействия полярных веществ объясняется тем, что добавленное вещество распределяется неравномерно в том компоненте системы, который является по отношению к нему растворителем. Концентрация его у поверхности раздела фаз будет более высокой, чем во всем объеме растворителя. Иными словами, добавленное полярное вещество будет адсорбироваться поверхностным слоем растворителя и тем самым понижать его поверхностную энергию. В результате на границе раздела фаз образуется адсорбированный слой, который можно рассматривать как пленку молекул поверхностно-активного вещества на поверхности растворителя.

Всякая эмульсия, в том числе и нефтяная, может образоваться только тогда, когда механическое воздействие на смесь двух взаимно нерастворимых жидкостей будет вызывать *диспергирование*, т.е. дробление жидкости на очень мелкие частицы. Ясно, что чем меньше поверхностное натяжение жидкостей, тем легче будет идти образование капель, т.е. увеличение общей поверхности жидкости, так как оно будет требовать

меньшей затраты работы. Однако после перемешивания двух чистых, нерастворимых друг в друге жидкостей стойкость полученной эмульсии обычно невелика. Более тяжелая жидкость осядет на дно, капельки дисперсной фазы, сталкиваясь друг с другом, объединятся в более крупные. Оба эти процесса и приведут к расслаиванию эмульсии на два слоя. Только при очень высокой степени дисперсности, когда диаметр капель дисперсной фазы измеряется десятими долями микрометра (10^{-7} м) и межмолекулярные силы уравнивают гравитационные силы, разрушение эмульсии становится затруднительным.

Иначе обстоит дело, если смесь двух нерастворимых жидкостей находится в условиях, способствующих диспергированию, и в ней присутствует какое-либо поверхностно-активное вещество, понижающее поверхностное натяжение за счет образования адсорбционного слоя. Во-первых, это способствует дроблению капель, а во-вторых (что имеет решающее значение), капли будут окружены не молекулами дисперсной среды, а прочной пленкой адсорбционного слоя. В этом случае образуются стойкие, трудно расслаивающиеся эмульсии, так как капли дисперсной фазы, защищенные своеобразным панцирем – адсорбционной пленкой, не могут сливаться

друг с другом. В некоторых случаях толщина адсорбционной пленки такова, что ее можно рассмотреть в микроскоп.

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются *эмульгаторами*. Ими являются такие полярные вещества нефти, как смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтеновых кислот, а также различные неорганические примеси.

Микрочастицы парафинов, церезинов и смешанных парафино-нафтеновых углеводородов, адсорбируясь на поверхности эмульсионных глобул, образуют своеобразную броню.

Характер эмульсии зависит от свойств эмульгатора. В сырой нефти обыкновенно образуется гидрофобная эмульсия типа «вода в нефти», так как эмульгаторами в этом случае являются смолы. Они хорошо растворяются в нефти и не растворяются в воде. Смолы, адсорбируясь на поверхности раздела нефть – вода, попадают в поверхностный слой со стороны нефти и создают прочную оболочку вокруг частиц воды.

Алюминиевые, кальциевые, магниевые и железные мыла нефтяных кислот также хорошо растворимы в нефти и ее дистиллятах, поэтому они также способствуют образованию гидрофобных эмульсий. И на-

оборот, натриевые мыла нефтяных кислот (продукт реакции при щелочной очистке) хорошо растворимы в воде и хуже в углеводородах. Поэтому они адсорбируются в поверхностном слое со стороны водной фазы, обволакивают пленкой капельки нефти и таким образом способствуют образованию гидрофильной эмульсии типа «нефть в воде».

При наличии эмульгаторов обоих типов возможно обращение эмульсий, т.е. переход их из одного типа в другой. Этим явлением пользуются иногда при разрушении эмульсий.

Способы разрушения нефтяных эмульсий. Механизм разрушения нефтяных эмульсий состоит из нескольких стадий: 1) столкновение глобул (частиц) воды; 2) слияние глобул в более крупные капли; 3) выпадение капель.

Для того, чтобы разрушить эмульсии, в промышленной практике применяются следующие процессы:

1) механические – фильтрование, обработка ультразвуком; 2) термические – подогрев и отстаивание нефти от воды, промывка горячей водой;

3) электрические – обработка в электрическом поле переменного и постоянного тока;

4) химические – обработка различными дезэмульгаторами.

Перемешивание и воздействие электрического поля создают благоприятные условия для увеличения вероятности столкновения глобул воды.

При попадании нефтяной эмульсии в переменное электрическое поле заряженные отрицательно частицы воды начинают передвигаться внутри капли, которая приобретает грушевидную форму, обращенную острым концом к положительно заряженному электроду. При перемене полярности электродов происходит изменение конфигурации капли. Отдельные капли стремятся передвигаться в электрическом поле по направлению к положительному электроду, сталкиваются друг с другом, сливаются в более крупные капли и осаждаются.

Действием деэмульгаторов – специальных поверхностно-активных веществ – ослабляется структурно-механическая прочность слоев, обволакивающих капли воды. В качестве деэмульгаторов применяются различные поверхностно-активные вещества, однако механизм их действия на эмульсии весьма сложен и мало изучен. По характеру поведения в водных растворах деэмульгаторы делятся на ионоактивные и неионогенные. Первые в растворах диссоциируют на катионы и анионы, вторые ионов не образуют. Наилучшим деэмульгирующим действием обладают неионогенные вещества.

На нефтеперерабатывающих заводах и промысловых установках подготовки нефти применяются неионогенные деэмульгаторы – ОЖК (оксиэтилированные жирные кис-

лоты), ОП-10, проксамин, импортные – диссольван, прогалит и др. Преимуществом ОЖК является хорошая биологическая разлагаемость: при попадании в водоемы он на 50-75% распадается, в то время как другие деэмульгаторы этой способностью не обладают.

Обезвоживание нефти. Наиболее простой способ удаления воды из нефти на промыслах – термохимическое обезвоживание при атмосферном давлении. К нефти добавляется деэмульгатор, после чего она подогревается и поступает в резервуар для отстаивания. При такой обработке нефти возможны большие потери легких нефтепродуктов во время отстаивания в негерметичных резервуарах. Эти недостатки устраняются при термохимическом отстаивании под давлением (рис. 5.3). Сырую нефть, освобожденную от газа, забирают из *E-1* насосом и прокачивают через теплообменник *T-1* и паровой подогреватель *T-2* в термоотстойник *E-3*. Перед поступлением на насос в нефть вводится поступающий из *E-2* деэмульгатор. В термоотстойнике под давлением около 1,5 МПа нефть находится в течение 1-3 ч. Обезвоженная нефть через теплообменник *T-1* направляется в резервуар *E-4*. В резервуаре нефть дополнительно отделяется от воды. Отстоявшаяся вода сбрасывается в нефтеловушку *E-5*, а затем закачивается в скважину

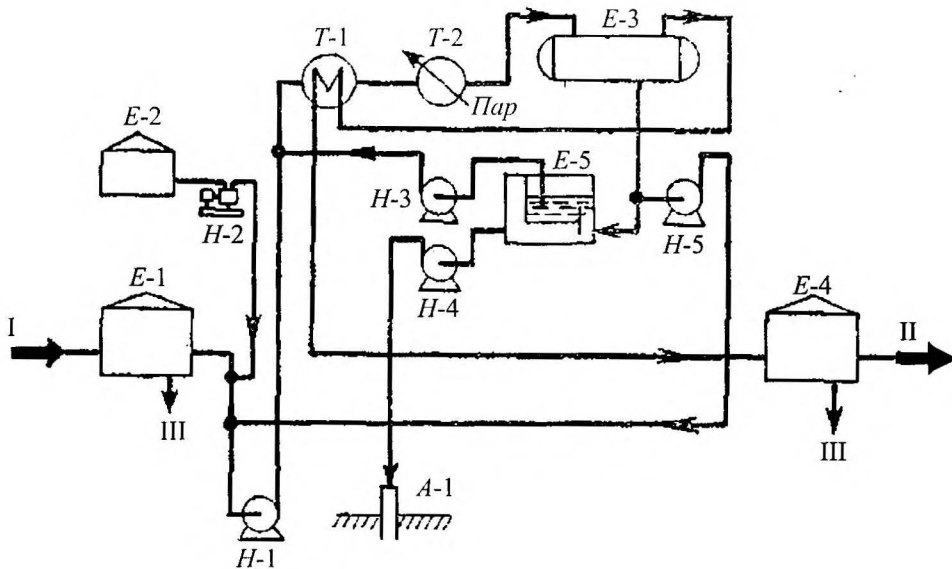


Рис. 5.3. Схема установки термохимического обезвоживания нефти под давлением: I – сырая нефть; II – обезвоженная нефть; III – вода

A-1. Часть сточных вод, удаленных из термоотстойника, возвращается на прием сырьевого насоса с тем, чтобы повторно использовать содержащийся в сточной воде деэмульгатор. Нефть из ловушки вновь подается на обезвоживание.

Обессоливание нефти. При обезвоживании на промышленных установках подготовки содержание воды в нефти снижается до 0,5-1,0%, одновременно происходит удаление значительной части солей. Однако большинство сортов нефти нуждается в дополнительном обессоливании, которое проводится на промыслах и нефтеперерабатывающих

заводах. Для удаления солей из нефти применяется способ, сочетающий термохимическое отстаивание с обработкой эмульсии в электрическом поле. Установки носят название *электрообессоливающих (ЭЛОУ)*.

Технологическая схема установки электрообессоливания нефти приводится на рис. 5.4. Нефть, в которую введены промывная вода, деэмульгатор и щелочь, насосом *H-1* прокачивается через теплообменник *T-1* и пароподогреватель *T-2* в электродегидратор первой ступени *Э-1*. Здесь удаляется основная масса воды и солей (содержание их снижается в 8-

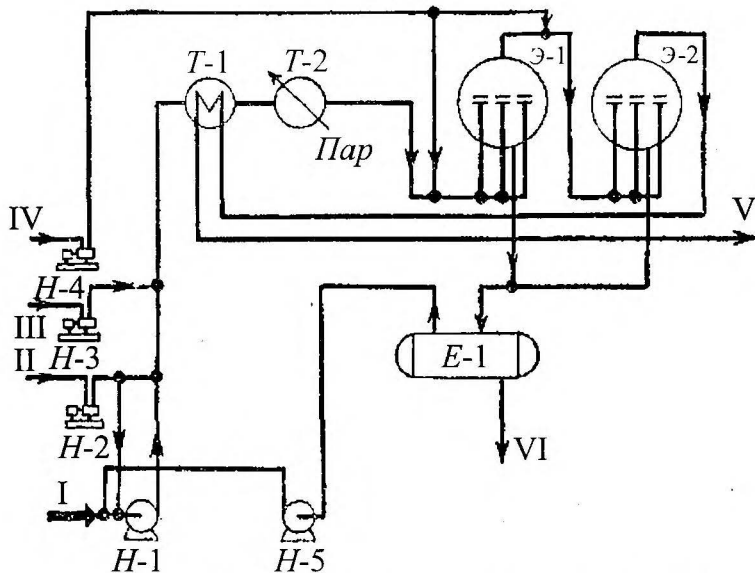


Рис. 5.4. Схема установки электрообессоливания нефти:
 I – сырая нефть; II – деэмульгатор; II – щелочь; IV – свежая вода;
 V – обессоленная нефть; VI – вода в канализацию

10 раз). На некоторых установках ЭЛОУ перед Э-1 находится термохимическая ступень.

Из Э-1 нефть поступает в электродегидратор второй ступени Э-2 для повторной обработки. Перед Э-2 в нефть вновь подается вода. Общий расход воды на обессоливание составляет 10% от обрабатываемой нефти. На некоторых установках свежая вода подается только на вторую ступень обессоливания, а перед первой ступенью с нефтью смешивают-

ся промывные воды второй ступени. Так удастся снизить расход воды на обессоливание вдвое. Обессоленная нефть из Э-2 проходит через теплообменник T-1, холодильник и подается в резервуары обессоленной нефти. Вода, отделенная в электродегидраторах, направляется в нефтеотделитель E-1 для дополнительного отстоя. Уловленная нефть возвращается на прием сырьевого насоса, а вода сбрасывается в промышленную канализацию и передается на очистку.

ГЛАВА 6. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

6.1. Назначение первичной перегонки

Нефть, как уже было указано, представляет собой чрезвычайно сложную смесь взаимно растворимых органических веществ. Разделить ее нацело на составляющие компоненты практически невозможно, но этого для промышленного применения нефтепродуктов и не требуется. На практике нефть делят на фракции, отличающиеся по пределам выкипания. Это разделение проводится на установках первичной перегонки нефти с применением процессов дистилляции и ректификации.

Полученные фракции служат сырьем для дальнейшей переработки или используются как товарные продукты. Первичная перегонка – первый технологический процесс переработки нефти. Установки первичной перегонки имеются на каждом НПЗ.

Дистилляция. Дистилляцией или перегонкой называется процесс разделения смеси взаимно растворимых жидкостей на фракции, которые отличаются по температурам кипения как друг от друга, так и от исходной смеси. При перегон-

ке смесь нагревается до кипения и частично испаряется. Получаемые пары отбираются и конденсируются. Перегонкой получают дистиллят и остаток, которые по составу отличаются от исходной смеси.

Перегонка может быть осуществлена однократным, многократным или постепенным испарением.

При однократном испарении в течение всего времени нагревания смеси продуктов до определенной конечной температуры образующиеся пары не выводятся из системы и остаются в контакте с жидкостью. После того как сообщение тепла заканчивается, вся парожидкостная смесь выводится в сепаратор. Здесь образовавшиеся пары в один прием (однократно) отделяются от жидкости.

При многократном осуществлении процесса разделение фаз проводится в несколько приемов. Многократное испарение состоит из повторяющегося несколько раз процесса однократного испарения. Первоначально происходит отделение паров от жидкости, а затем на второй ступени жидкая фаза, оставшаяся при отделении паров в первой ступени, вновь испаряется и т.д.

При постепенном испарении образующиеся пары по мере их образования непрерывно выводятся из перегонного аппарата. Постепенное испарение применяется при лабораторной перегонке нефти из колбы, а в промышленной практике прежде использовалось при перегонке на кубовых установках.

Процесс однократного испарения обладает преимуществами перед постепенным испарением. При однократном испарении низкокипящие фракции, перейдя в пары, остаются в аппарате, снижают парциальное давление испаряющихся высококипящих фракций, что дает возможность вести перегонку при более низких температурах.

При постепенном испарении, наоборот, легкие фракции отгоняют сначала, а тяжелые – в конце. Поэтому легкие фракции, которые превратились в пары и были выведены из аппарата, не влияют на температуру кипения тяжелых фракций. Благодаря влиянию легких фракций, применяя однократное испарение, можно снизить конец кипения перегоняемого сырья на 50-100 °С по сравнению с постепенным испарением.

На современных установках перегонка нефти проводится с применением однократного испарения.

Как известно, в составе нефти имеются углеводороды, кипящие при атмосферном давлении в интервале

температур 400-500 °С и выше, в то время как термическая стабильность углеводородов сохраняется только до 380-400 °С. При более высокой температуре начинается процесс разложения – крекинга углеводородов, причем наиболее высококипящие углеводороды нефти обладают наименьшей термической стабильностью.

Для того чтобы избежать разложения углеводородов, надо понизить температуру их кипения. Это достигается перегонкой нефти под вакуумом. Нефтяная фракция, выкипающая при атмосферном давлении в интервале температур 450-500 °С, может быть перегнана под вакуумом (остаточное давление 3-5 Па) при 200-250 °С.

Для понижения температуры кипения в практике нефтепереработки применяют также перегонку с водяным паром, который снижает парциальное давление углеводородов,

Ректификация. При однократном испарении взаимно растворимых жидкостей и последующей конденсации паров получают две фракции: легкую, в которой содержится больше низкокипящих фракций, и тяжелую, в которой содержится меньше низкокипящих фракций, чем в исходном сырье. Следовательно, при перегонке происходит обогащение одной фазы низкокипящими, а другой – высококипящими компонентами. Однако

достичь требуемого разделения компонентов нефти и получить конечные продукты, кипящие в заданных температурных интервалах, с помощью перегонки нельзя. Поэтому после однократного испарения нефтяные пары подвергаются ректификации.

Ректификацией называется диффузионный процесс разделения жидкостей, различающихся по температурам кипения, за счет противоточного многократного контактирования паров и жидкости.

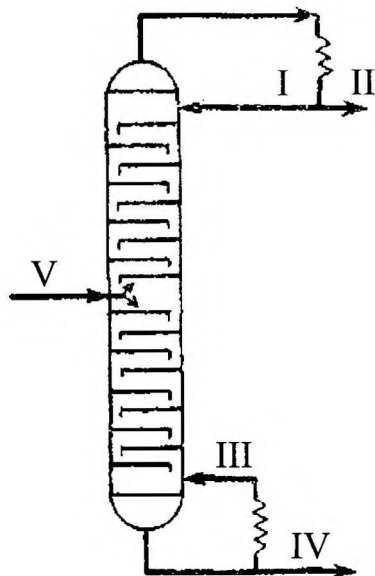


Рис. 6.1. Схема ректификационной колонны: I – холодное орошение; II – ректификат; III – циркулирующая горячая струя; IV – остаток; V – сырье

Контактирование паров и жидкости осуществляется в вертикальных цилиндрических аппаратах – ректификационных колоннах, снабженных специальными устройствами – ректификационными тарелками или насадкой, – позволяющими создать тесный контакт между паром, поднимающимся вверх по колонне, и жидкостью, стекающей вниз (рис. 6.1).

В среднюю часть в виде пара, жидкости или парожидкостной смеси подается сырье, которое необходимо разделить на две части – вы-

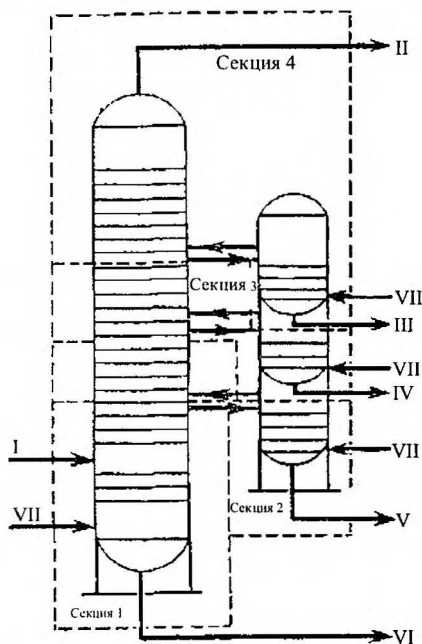


Рис. 6.2. Схема сложной ректификационной колонны с выносными отгонными секциями: I – сырье; II – ректификат; III, IV, V – боковые погоны; VI – остаток; VII – водяной пар

сокипящую и низкокипящую. Зона, в которую подается сырье, носит название *эвапорационной*, так как в ней происходит *эвапорация* – однократное испарение нагретой в печи или теплообменнике смеси на паровую и жидкую фазы. В некоторых случаях эвапорационная зона отделена от колонны, и эвапорация производится в самостоятельном аппарате. Однако у большинства колонн, в частности на установках первичной перегонки, однократное испарение и ректификация совмещаются.

В работающей ректификационной колонне через каждую тарелку проходят четыре потока: 1) жидкость – флегма, стекающая с вышележащей тарелки; 2) пары, поступающие с нижележащей тарелки; 3) жидкость – флегма, уходящая на нижележащую тарелку; 4) пары, поднимающиеся на вышележащую тарелку.

Пары и жидкость, поступающие на тарелку, не находятся в состоянии равновесия, однако, вступая в соприкосновение, стремятся к этому состоянию. Жидкий поток с вышележащей тарелки поступает в зону более высокой температуры, и поэтому из него испаряется некоторое количество низкокипящего компонента, в результате чего концентрация последнего в жидкости уменьшается. С другой стороны, паровой поток, поступающий с нижележащей тарелки, попадает в зону более низкой температу-

ры и часть высококипящего продукта из этого потока конденсируется, переходя в жидкость. Концентрация высококипящего компонента в парах, таким образом, понижается, а низкокипящего – повышается. Фракционный состав пар и жидкости по высоте колонны непрерывно изменяется.

Часть ректификационной колонны, которая расположена выше ввода сырья, называется *концентрационной*, а ниже – *отгонной*. В обеих частях колонны происходит один и тот же процесс ректификации. С верха концентрационной части в паровой фазе выводится целевой продукт необходимой чистоты – *ректификат*, а с низа – жидкость, еще в заметной степени обогащенная низкокипящим компонентом. В отгонной части из этой жидкости окончательно отправляется низкокипящий компонент. В виде жидкости с низа этой части колонны выводится второй целевой компонент – *остаток*.

Для нормальной работы ректификационной колонны необходимо, чтобы с верха колонны на нижележащие тарелки непрерывно стекала жидкость (*флегма*). Поэтому часть готового продукта (ректификата) после конденсации возвращается на верхнюю тарелку колонны в виде так называемого *орошения*. С другой стороны, для нормальной работы колонны необходимо, чтобы с низа колонны вверх непрерывно поднима-

лись пары. Чтобы создать в колонне паровой поток, часть уходящего из колонны остатка подогревается, испаряется и возвращается обратно в колонну.

На рис. 6.1 изображена схема так называемой *простой колонны*, состоящей из концентрационной и отгонной частей и имеющей два вывода продуктов – с верха и низа. Существуют колонны, в которых имеется только концентрационная часть, когда сырье вводится под нижнюю тарелку колонны, или только отгонная, когда сырье подается на верхнюю тарелку.

На современных установках по переработке нефти наряду с простыми колоннами широкое распространение получили *сложные колонны*, в которых как бы совмещается несколько простых колонн (рис. 6.2). Сырье в таких колоннах поступает в среднюю часть одной из секций (см. рис. секция 1) и разделяется на жидкую и паровую фазы.

Жидкая фаза опускается по тарелкам нижней (отгонной) части секции и при этом из нее отгоняются легкие фракции.

Паровая фаза поднимается по тарелкам верхней концентрационной части секции 1, постепенно облегчаясь по составу, и затем поступает в секцию 2. Секция 1 представляет собой полную ректификационную колонну, ректификат которой

служит сырьем секции 2. В секции 2 от смеси отделяется фракция, которая частично перетекает в секцию 1, а частично поступает в отдельно расположенную отгонную часть. Здесь фракция дополнительно ректифицируется. Ректификат секции 2 является сырьем секции 3.

В секциях 3 и 4 отделяются в виде боковых погонов еще две фракции. Как секция 2, так и секции 3 и 4 представляют собой концентрационные части простых колонн. Отгонные части этих колонн выделены в самостоятельные колонны, которые обычно именуется *оттарными* или *стриппингами*. Готовые продукты отбираются с низа отгонных секций, а отогнанные легкие фракции отводятся в основную колонну, с верха которой уходит самый легкий дистиллят.

Сложные колонны применяются в тех случаях, когда не требуется особенно высокой четкости разделения продуктов. Для четкого и сверхчеткого фракционирования (при вторичной перегонке бензинов, газоразделении) обычно устанавливается несколько простых ректификационных колонн, в каждой из которых выделяется один или два целевых компонента.

Перегонка нефти до мазута и гудрона. Первичная перегонка нефти на трубчатых установках осуществляется при атмосферном давлении и под вакуумом. При перегонке нефти на трубчатых установках, работающих

при атмосферном давлении, из нефти выделяют светлые дистилляты – бензиновый, керосиновый, дизельный. Остатком от перегонки при атмосферном давлении является мазут – фракция, перегоняющаяся выше 330-350 °С. Эти установки носят название *атмосферная трубчатая установка (АТ)*.

Для того, чтобы выделить более высококипящие нефтяные фракции, мазут подвергается перегонке на установках, работающих с применением вакуума. Остатком от перегонки мазута является гудрон.

В зависимости от общей схемы НПЗ и свойств поступающей для переработки нефти сооружаются либо установки атмосферной перегонки, либо установки, сочетающие атмосферную и вакуумную перегонку, – *атмосферно-вакуумные трубчатые установки (АВТ)*.

В тех случаях, когда на заводе необходимо получить максимальное количество светлых продуктов, перегонку ведут до гудрона. Выделенные из мазута темные дистиллятные фракции и гудрон затем используются для получения более легких нефтепродуктов методами крекинга, коксования и др. Перегонку до гудрона проводят и в том случае, если на заводе организуется производство нефтяных масел, кокса, битума. Если же требуется получить максимальное количество котельного топлива, то ограничиваются перегонкой до мазута.

Ассортимент продуктов атмосферных и атмосферно-вакуумных установок. В результате первичной перегонки нефти при атмосферном давлении получают следующие продукты.

1. *Сжиженный углеводородный газ*, состоящий в основном из пропана и бутана. Количество продукта зависит от того, насколько глубоко была стабилизирована нефть на промышленных установках. При переработке нефти с большим содержанием газа пропан-бутановая фракция выводится с перегонной установки не только в жидком, но и в газообразном виде. После очистки от сернистых соединений прямогонный сжиженный газ может использоваться как бытовое топливо. Прямогонный газ является также сырьем газодифракционирующих установок.

2. *Бензиновая фракция.* Перегоняется в пределах 30-180 °С. Используется в качестве компонента товарного автобензина, как сырье установок каталитического риформинга.

3. *Керосиновая фракция.* Перегоняется в пределах 120-315 °С. Используется в качестве топлива реактивных авиационных двигателей, для освещения, как горючее тракторных карбюраторных двигателей. Подвергается дополнительной обработке на установках гидроочистки, щелочной очистки или демеркаптанизации с целью очистки от сернистых

соединений и улучшения эксплуатационных качеств, в частности термической стабильности.

4. *Дизельная фракция.* Перегоняется в пределах 180-350 °С. Фракция используется как топливо для дизельных двигателей, установленных на автомобилях, тракторах, тепловозах, судах морского и речного флота. Дизельная фракция, полученная из сернистых нефтей, нуждается в очистке от серы, которая проводится с применением гидрогенизационного метода,

5. *Мазут* – остаток, получаемый при атмосферной перегонке нефти. Температура начала кипения 330-350 °С. Используется в качестве котельного топлива; служит сырьем установок термического крекинга.

Ассортимент продуктов вакуумной перегонки мазута зависит от варианта переработки нефти. Существуют две схемы переработки мазута: масляная и топливная. При масляной схеме получают несколько фракций вакуумных дистиллятов, при топливной – одну.

Число вакуумных дистиллятов при масляной схеме переработки мазута определяется типом перерабатываемой нефти и равно 2-3. Каждый из дистиллятов затем подвергается очистке. Очищенные продукты смешиваются в различных соотношениях для получения тех или иных сортов масел.

Вакуумный дистиллят, вырабатываемый при топливной схеме переработки мазута, перегоняется при 350-500 °С и используется как сырье каталитического крекинга или гидрокрекинга. Эту фракцию иногда называют вакуумным газойлем.

6. *Гудрон* – остаток от перегонки нефти, перегоняется при температуре выше 500 °С. Это высоковязкий продукт, застывающий при 30-40 °С. Он используется как сырье установок термического крекинга, коксования, производства битума и высоковязких масел.

6.2. Технологические схемы установок первичной перегонки нефти

Типы установок. Атмосферные и вакуумные трубчатые установки существуют независимо друг от друга или комбинируются в составе одной установки.

Атмосферные трубчатые установки подразделяются в зависимости от их технологической схемы на установки с однократным и двухкратным испарением нефти.

Принципиальная схема установки с однократным испарением приводится на рис. 6.2 а. Нефть пропускается сырьевым насосом через теплообменники и трубчатую печь в ректификационную колонну. В эвапорационном пространстве происходит

однократное испарение нефти. Пары нефти затем разделяют ректификацией на целевые фракции, а из жидкости таким же путем удаляют легкокипящие фракции.

Схема установки с двукратным испарением приводится на рис. 6.2 б. Нагретая в теплообменнике нефть подается в так называемую *отбензинивающую* колонну. В эвапорационном пространстве этой колонны происходит испарение нефти. Поскольку нефть нагрета только до 200-240 °С, количество образующихся паров невелико и в них в основном содержатся бензиновые фракции. На ректификационных тарелках концентрационной части колонны бензин отделяется от более тяжелых фракций и в виде паров уходит из колонны. Вместе с парами бензина удаляются пары воды, поступившей на установку первичной перегонки с нефтью, и газы.

Полуотбензиненную нефть забирают насосом и через трубчатую печь подают в основную *атмосферную* колонну, где происходит повторное испарение нефти и ректификация паров с выделением тяжелого бензина (смешиваемого затем с бензином, получаемым в отбензинивающей колонне), керосиновой и дизельной фракции; остаток – мазут.

Достоинством схемы с однократным испарением является то, что легкие и тяжелые фракции испаряются совместно. Это способствует более

глубокому отделению тяжелых компонентов при относительно низких (300-325 °С) температурах подогрева нефти. Установки однократного испарения компактны, имеют малую протяженность трубопроводов, требуют меньше топлива, чем другие установки.

Недостатки схемы с однократным испарением следующие:

1) при перегонке нефти с повышенным (выше 15%) содержанием бензиновых фракций значительно увеличивается давление в теплообменниках и трубах печного змеевика, что приводит к необходимости применять более прочную и металлоемкую аппаратуру, увеличивать давление в линии нагнетания сырьевого насоса;

2) если на перегонку подается нефть, из которой плохо удалена вода, то это также приводит к повышению давления в печи и может вызвать повреждение фланцевых соединений печных труб;

3) если перегоняемая нефть недостаточно хорошо обессолена, то при ее нагреве в трубах печи будут откладываться минеральные соли, из-за этого происходят местные перегревы в змеевиках печей, что в конечном итоге может привести к аварии – прогару труб.

При двукратном испарении газ, вода и значительная часть бензина удаляются из нефти до ее поступления в печь. Это обстоятельство облегчает

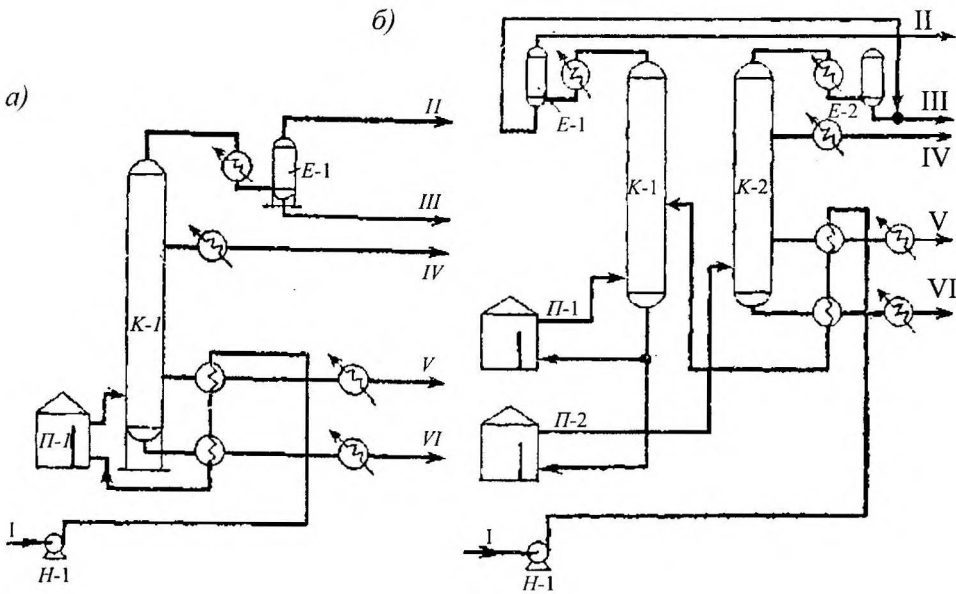


Рис. 6.3. Схема атмосферной перегонки с однократным (а) и двукратным (б) испарением нефти: I – нефть; II – газ; III – бензин; IV – керосин; V – дизельная фракция; VI – мазут

условия работы как печи, так и основной ректификационной колонны и составляет основное преимущество схемы с двукратным испарением. Последняя особенно удобна в тех случаях, когда часто происходит изменение типа перерабатываемой нефти. На установках двукратного испарения устранены недостатки, характерные для установок однократного испарения.

Однако, чтобы достичь такой же глубины отбора дистиллятов, как при однократном испарении, нефть на установках двукратного испарения приходится нагревать до более

высокой температуры (360-370 °С). На установке с двукратным испарением удваивается количество ректификационных колонн, загрузочных насосов, растут размеры конденсационной аппаратуры.

На установках и блоках вакуумной перегонки также применяются схемы однократного и двукратного испарения (рис. 6.3). Наиболее распространены блоки с однократным испарением мазута (рис. 6.3 а). Они построены на большинстве НПЗ. Но, как показал опыт эксплуатации, на таких блоках не удается получить хорошо отректированные вакуумные дистилля-

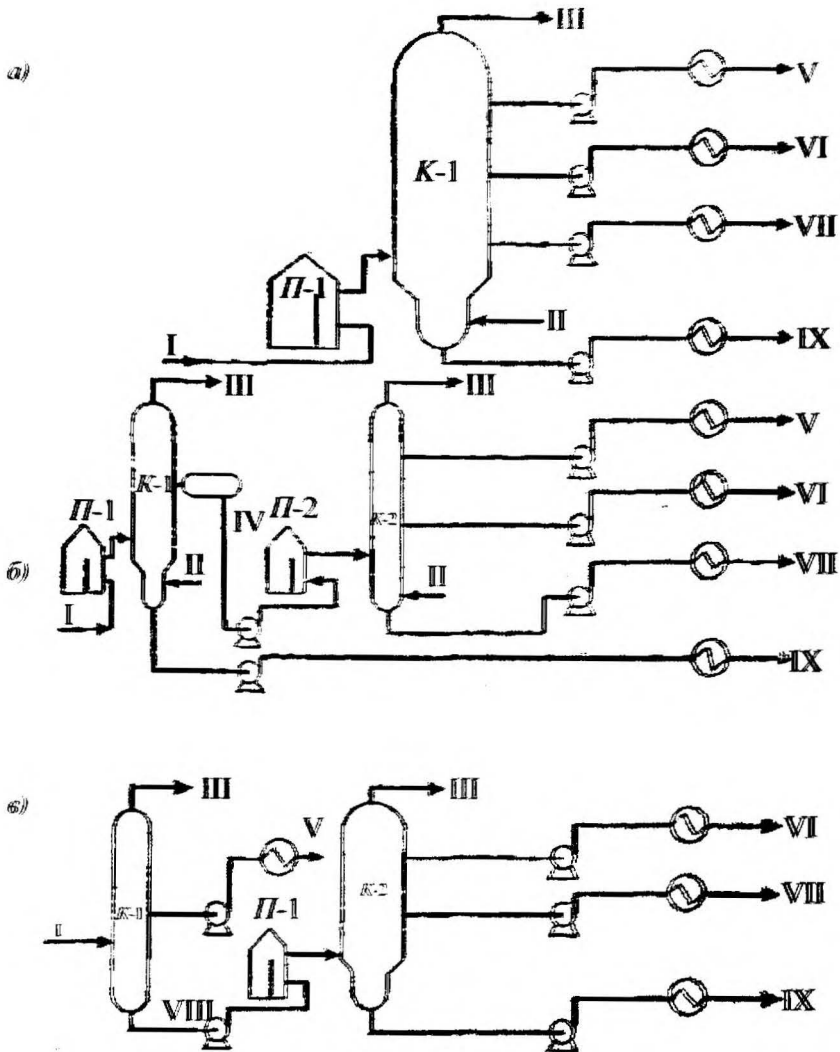


Рис. 63. Схемы вакуумной перегонки мазута с однократным (а) и двухкратным (б, в) истарением: I — мазут; III — водяной пар; IIII — тары с верха вакуумных колонн; IV — вакуумный дистиллят (фракция 350–500 °С); V, VI, VII — масляные потоки; VIII — толуолудрон, IX — гудрон

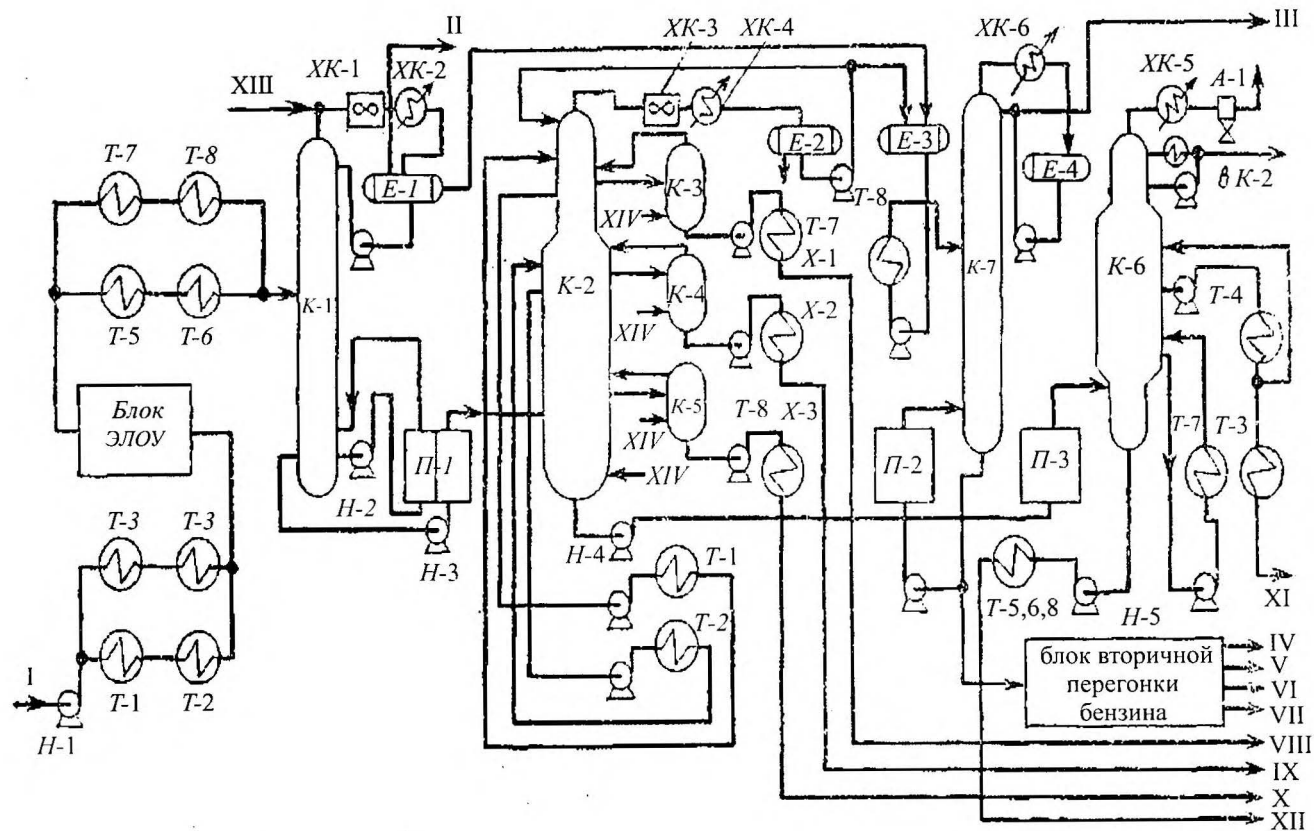


Рис. 6.4. Технологическая схема атмосферно-вакуумной трубчатой установки:

II – нефть; II – газ; III – головка стабилизации; IV, V, VI, VI – узкие бензиновые фракции;
 VIII – фракция 180-230 °С; IX – фракция 230-280 °С; X – фракция 280-350 °С; XI – фракция 350-500 °С;
 XII – гудрон (фракция выше 500 °С); XIII – ингибитор коррозии; XIV – водяной пар

вновь делится на два потока и поступает в теплообменники. Первый поток нефти нагревается в $T-5$ и $T-6$ гудроном, второй – в $T-7$ – нижним циркулирующим орошением $K-6$ и в $T-8$ – гудроном. Нагретая до 220–240 °С нефть поступает затем в отбензинивающую колонну $K-1$.

Верхний продукт $K-1$ конденсируется и охлаждается в воздушном и водяном конденсаторах-холодильниках $XK-1$ и $XK-2$, после чего поступает в рефлюксную емкость $E-1$, из которой часть бензина возвращается насосом в $K-1$ в качестве орошения (флегмы), а балансовое количество под собственным давлением поступает в емкость $E-3$.

Нижний продукт $K-1$ – частично отбензиненная нефть забирается насосами $H-2$ и $H-3$ и направляется в трубчатую печь $П-1$. Из печи выходят два потока нагретой до 360 °С нефти, один из которых возвращается в колонну $K-1$, внося дополнительное количество теплоты, необходимой для ректификации.

Второй поток нагретой полуотбензиненной нефти поступает в атмосферную колонну $K-2$, где разделяется на несколько фракций. Температура нефти на выходе из печи $П-1$ составляет 360 °С.

Для снижения температуры низа колонны и более полного извлечения из мазута светлых нефтепродуктов ректификация в $K-2$ проводится

в присутствии водяного пара. Пар подается в нижнюю часть колонны в количестве 1,5–2% на остаток.

С верха колонны $K-2$ уходят пары бензиновой фракции с концом кипения 180 °С, а также водяной пар. Пары поступают в воздушный и водяной конденсаторы-холодильники $XK-3$ и $XK-4$; после конденсации продукт попадает в емкость-водоотделитель $E-2$. Отстоявшийся от воды тяжелый бензин подается насосом в $E-3$. Часть бензина из $E-2$ возвращается в $K-2$ в качестве острого орошения.

Из колонны $K-2$ выводятся также три боковых погона – фракции 180–230, 230–280, 280–350 °С. Эти погоны поступают первоначально в отпарные колонны $K-3$, $K-4$, $K-5$. В отпарных колоннах из боковых погонов в присутствии водяного пара удаляются легкие фракции. Освобожденные от легких фракций целевые продукты в жидком виде выводятся с установки, а пары легких фракций возвращаются в колонну $K-2$.

Фракция 180–230 °С перед выходом с установки проходит через теплообменник $T-7$ и холодильник $X-1$. Фракции 230–280 °С и 280–350 °С также охлаждаются в соответствующих теплообменниках и концевых холодильниках.

Для улучшения условий работы колонны $K-2$ и съема избыточной теплоты в колонне предусмотрен вывод двух циркулирующих орошений:

верхнее (с 11-й тарелки) проходит через теплообменник $T-1$ и возвращается в $K-2$ на 10-ю тарелку; нижнее (с 21-й тарелки) проходит через теплообменник $T-2$ и возвращается на 20-ю тарелку.

Остаток из атмосферной колонны – мазут – насосом $H-4$ подают в трубчатую печь $П-3$. Мазут, нагретый в печи до $410\text{ }^{\circ}\text{C}$, поступает в вакуумную колонну $K-6$. В колонне поддерживается остаточное давление $6,6\text{ кПа}$. Для снижения температуры низа и облегчения условий испарения из гудрона легких компонентов в низ $K-6$ вводят водяной пар.

С верха $K-6$ выводят водяные пары, газы разложения, воздух и некоторое количество нефтепродукта (дизельной фракции), которые поступают в конденсатор $ХК-5$. Несконденсировавшиеся газы отсасываются многоступенчатым эжектором $A-1$.

В вакуумной колонне предусмотрен отбор трех боковых погонов – с 15-, 9-, 5-й тарелок. Часть этих погонов после охлаждения возвращается в колонну в качестве циркулирующего орошения, предназначенного для съема избыточного тепла и улучшения условий ректификации.

Установка предназначена для перегонки мазута по топливной схеме, поэтому в качестве товарного продукта из вакуумной колонны выводят только второй погон – фракцию $350\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$; балансовые избытки первого и третьего погонов возвращаются в

$K-2$. Остаток из вакуумной колонны – гудрон откачивается с установки насосом через теплообменники $T-5$, $T-6$, $T-8$.

Бензиновая фракция н.к. – $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ из емкости $E-3$ насосом подается в теплообменник $T-8$, где подогревается фракцией $280\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, а затем в стабилизатор $K-7$. С верха $K-7$ пары головного погона – углеводороды $C_1\text{--}C_4$ отводятся в конденсатор-холодильник $ХК-6$, где охлаждаются до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из $ХК-6$ конденсат поступает в $E-4$. Из $E-4$ часть верхнего продукта $K-7$, часто называемого *головкой стабилизации*, возвращается в качестве орошения в $K-7$, а балансовое количество выводится с установки. Остаток – стабильная бензиновая фракция н.к. – $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ поступает в блок вторичной перегонки бензина, где разделяется на узкие фракции. Для поддержания необходимого теплового режима в $K-7$ часть стабильной бензиновой фракции прокачивается насосом через печь $П-2$, где испаряется и в виде паровой фазы возвращается в $K-7$.

6.3. Вторичная перегонка нефтяных фракций

В некоторых случаях фракции, полученные при первичной перегонке, требуется разделить на более узкие погоны, каждый из которых затем используется по своему назначению. Такое разделение проводится на от-

дельных установках вторичной перегонки или блоках, которые включаются в состав установок АВТ и АТ. Блоки или самостоятельные установки вторичной перегонки бензина построены почти на всех НПЗ.

Установка вторичной перегонки бензина. Сырьем установки является широкая бензиновая фракция, прошедшая стабилизацию. Продукцией установки служат следующие бензиновые фракции:

1) н.к. – 62 °С – используется как необходимый компонент автомобильного бензина, обеспечивающий его пусковые свойства; состоит из пентанов и изогексана, с некоторым количеством бутана и гексана;

2) 62-85 °С – сырье для получения бензола на установках платформинга;

3) 85-105 °С – сырье для получения толуола на установках платформинга;

4) 105-140 °С – сырье для получения ксилолов на установках платформинга;

5) 140-180 °С – используется как компонент авиационного керосина или как сырье установок каталитического риформинга для повышения октанового числа.

На некоторых установках набор получаемых фракций несколько иной: 62-85, 85-120, 120-140 °С.

Технологическая схема установки. Схема установки вторичной перегонки бензина приводится на рис. 6.5.

Бензиновая фракция н. к. – 180 °С через теплообменник *T-1* поступает в колонну *K-1*, с верха которой отгоняется фракция н. к. – 85 °С. Эта фракция затем поступает в колонну *K-2*, где делится на две фракции н.к. – 62 °С и 62-85 °С.

Фракция 85-180 °С с низа *K-1* подается в колонну *K-3*. С верха *K-3* получают фракцию 85-105 °С или 85-120 °С, а с низа – фракцию 140-180 °С.

В этой же колонне в виде бокового погона отбирают фракцию 105-140 °С (или 120-140 °С). Боковой погон перетекает в отпарную колонну *K-4*, где от него отгоняются легкие фракции, возвращающиеся в *K-3*.

Тепло, необходимое для осуществления процесса ректификации в колоннах *K-1*, *K-2*, *K-3*, сообщается в нагревательных змеевиках печей *П-1* и *П-2*, через которые прокачивается циркулирующий продукт с низа колонн. Нагретый рециркулят возвращается в виде парожидкостной смеси или бензиновых паров под нижнюю тарелку соответствующей колонны.

Тепло, необходимое для отгонки легких компонентов из фракции 105-140 °С, сообщается в кипятильнике *T-3*. В качестве теплоносителя в *T-3* используется часть рециркулята колонны *K-3*, возвращающегося из печи *П-2*.

Верхние продукты ректификационных колонн *K-1*, *K-2*, *K-3* конденсируются в водяных кожухотруб-

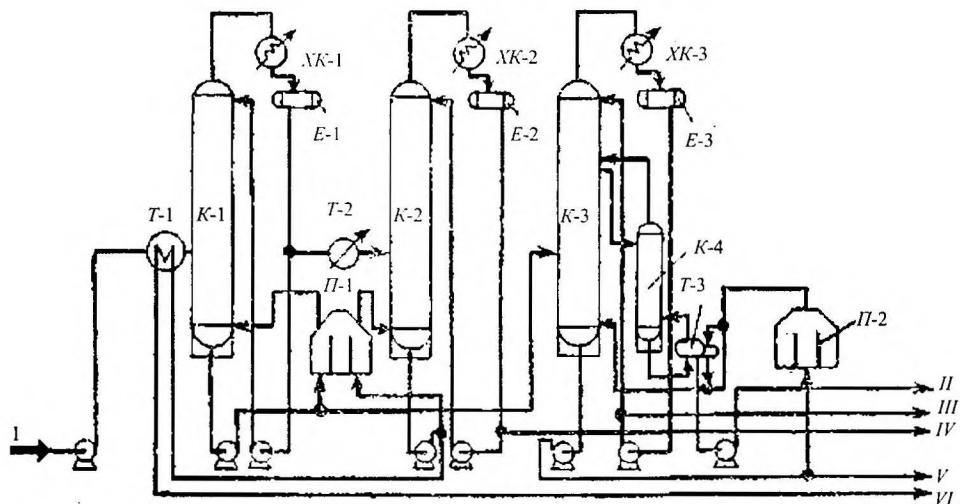


Рис. 6.5. Технологическая схема установки вторичной перегонки бензина: I – фракция н.к. – 180 °С; II – фракция 105-140 °С; III – фракция 85-105 °С; IV – фракция н.к. – 62 °С; K – фракция 140-180 °С; VI – фракция 62-85 °С

чатых конденсаторах *XK-1*, *XK-2* и *XK-3*.

Конденсаты собираются в рефлюксных емкостях *E-1*, *E-2*, *E-3*, из которых частично возвращаются в ко-

лонны в качестве острого орошения. Балансовое количество подается на дальнейшую переработку (верхний продукт *K-1*) или выводится с установки (верхние продукты *K-2*, *K-3*).

ГЛАВА 7. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

7.1. Химические основы термических процессов переработки нефти

Под термическими процессами переработки нефти (крекинг, пиролиз, коксование) понимают химические изменения углеводородов, возникающие в широком интервале температур (практически от умеренных, предшествующих крекингу, до самых высоких, доступных нашему изучению).

В основе крекинга и пиролиза лежит один и тот же тип химической реакции, однако эти термины связывают обычно с различными температурными режимами: крекингом (обычно каталитический) называют термическое разложение углеводородов, происходящее при 350-650 °С, а пиролизом – термическое разложение, протекающее при температуре выше 650 °С.

Промышленно важные термические деструктивные процессы переработки нефти и нефтяных фракций могут осуществляться как в газовой, так и в жидкой фазе.

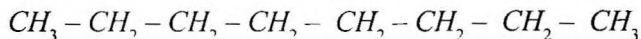
7.1.1. Термические процессы переработки нефти в газовой фазе

Основы теории газофазных термических реакций углеводородов

Термические реакции углеводородов в газовой фазе могут протекать как молекулярные, так и радикальные цепные или нецепные. Ионные реакции в условиях термических процессов не протекают, так как гетеролитический распад C-C-связи требует энергии 1206 кДж/моль, значительно большей, чем гомолитический, – 360 кДж/моль.

Молекулярные реакции углеводородов распространены мало и играют небольшую роль при термических реакциях углеводородов нефти; для насыщенных углеводородов ролью молекулярных реакций можно вообще пренебречь, так как со значительно большей скоростью протекают реакции с промежуточным образованием радикалов. В настоящее время наиболее принят радикально-цепной механизм газофазных термических реакций углеводородов.

Образование радикалов. Распад углеводородов на радикалы (иницирование цепи) осуществляется преимущественно по связи *C-C*. Разрыва *C-H*-связи не происходит, так как для этого требуется значительно больше энергии: энергия *C-C*-связи 360 кДж/



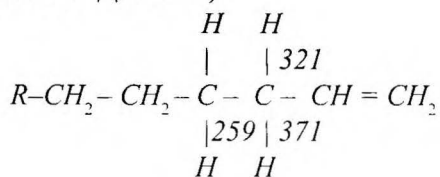
Энергия связи *C-C*, кДж/моль: 335; 322; 314; 310; 314; 322; 335

Энергия связи *C-H*, кДж/моль: 394; 373; 364; 360; 360; 364; 373; 394.

С повышением температуры различие в прочности связей *C-C* уменьшается. При умеренной температуре (400-500 °C) разрыв углеводородной цепи происходит посередине, по наиболее слабым связям. С повышением температуры может происходить разрыв и других связей.

Связи *C-C* в циклоалканах несколько менее прочны, чем в нормальных алканах: в циклогексане на 8 кДж/моль, в циклопентане на 25 кДж/моль.

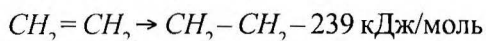
Связи *C-C* и *C-H* в алкенах у атома углерода с двойной связью значительно прочнее, а в β -положении – сильно ослаблены по сравнению с алканами (цифры означают энергию связи в кДж/моль):



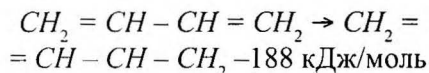
моль. энергия *C-H*-связи 412 кДж/моль.

В нормальных алканах с длинной цепью энергия разрыва *C-C* и *C-H*-связей несколько уменьшается к середине цепи, однако первая всегда остается значительно меньше второй:

Энергия раскрытия π -связи в алкене при сохранении σ -связи равна 239 кДж/моль:

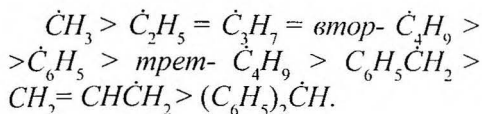


Если двойная связь является сопряженной, то энергия раскрытия π -связи примерно на 50 кДж/моль меньше:



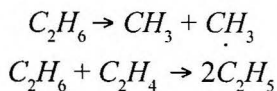
В аренах связи *C-H* и *C-C* прочнее, чем связи *C-H* и *C-C* в алканах, а связи, сопряженные с ароматическим кольцом, ослаблены. Сопряжение с кольцом понижает прочность связи примерно в той же мере, как и сопряжение с двойной связью.

Реакции радикалов. Радикалы, являясь химически ненасыщенными частицами, обладают высокой реакционной способностью и вступают в различные реакции с очень большой скоростью. По активности радикалы можно расположить в ряд:

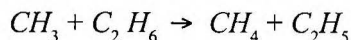


Различают следующие реакции радикалов:

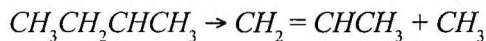
1) моно- и бимолекулярную диссоциацию молекул на два свободных радикала (инициирование цепи):



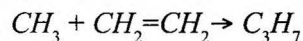
2) отрыв атома водорода (гидрида-иона) от нейтральной молекулы:



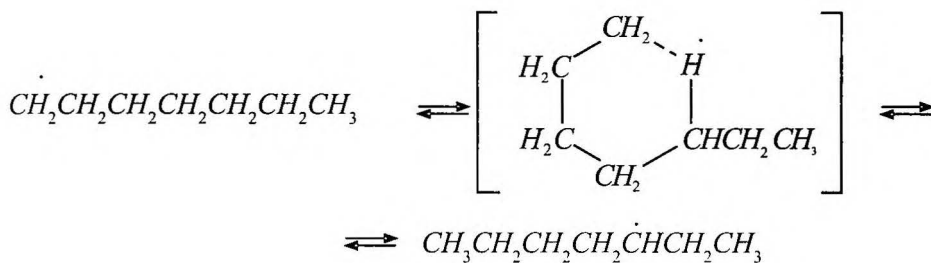
3) распад радикалов с образованием ненасыщенных молекул и новых свободных радикалов; распад протекает преимущественно по β -связи по отношению к атому углерода с неспаренным электроном (β -правило):



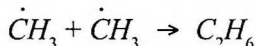
4) присоединение радикалов по кратной связи:



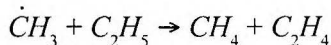
5) изомеризация свободных радикалов:



б) рекомбинация радикалов (обрыв цепи):



7) диспропорционирование радикалов (обрыв цепи):

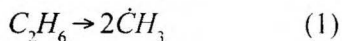


Термины теории цепных неразветвленных реакций. Элементарная реакция, при которой радикалы образуются из молекулы (при моно-

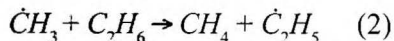
молекулярном распаде) или молекул (при бимолекулярном диспропорционировании молекул на радикалы), называется **реакцией инициирования цепи**. Реакции превращения одних радикалов в другие, при которых расходуется исходное вещество, называются **реакциями продолжения цепи**. Реакции, при которых радикалы гибнут, превращаясь в стабильные молекулы в результате рекомбинации или диспропорционирования, назы-

ваются **реакциями обрыва цепи**. При рекомбинации или диспропорционировании радикалов скорость реакции обрыва цепи пропорциональна квадрату концентрации радикалов, и такой обрыв цепей называется **квадратичным**. При обрыве цепей в результате образования малоактивных радикалов, не способных к реакциям продолжения цепи, скорость обрыва пропорциональна концентрации радикалов в первой степени, и такой обрыв называется **линейным**. Совокупность элементарных реакций продолжения цепи, повторение которых дает цепной процесс, называется **звеном цепи**. **Длина цепи** определяется соотношением скоростей реакций продолжения и обрыва цепей. Рассмотрим в качестве иллюстрации термический распад этана.

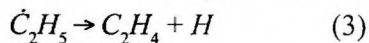
В результате распада молекулы этана по слабейшей связи образуются метильные радикалы:



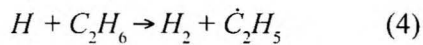
Метильный радикал при реакции с молекулой этана превращается в этильный:



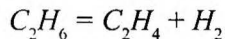
Этильный радикал распадается:



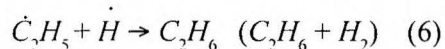
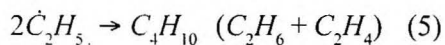
При реакции атома водорода с молекулой этана регенерируется этильный радикал:



Чередование элементарных реакций (3) и (4) дает реакцию распада этана по стехиометрическому уравнению:



Чередование реакций (3) и (4) может оборваться при реакциях:



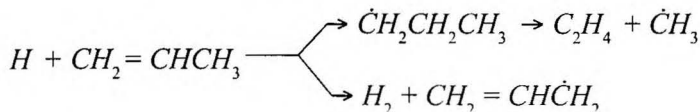
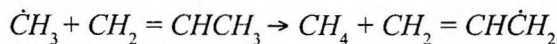
Реакция (1) – реакция инициирования цепи. Неповторяющаяся реакция продолжения цепи (2) называется, в отличие от повторяющихся реакций продолжения цепи (3) и (4), **реакцией передачи цепи**. Совокупность реакций (3) и (4) составляет звено цепи. Реакции (5) и (6) – реакции квадратичного обрыва цепи.

Влияние продуктов реакции на ее кинетику. Продукты реакции могут участвовать в стадиях как продолжения, так и инициирования и обрыва цепей. В результате кинетика термического разложения исходного углеводорода может сильно изменяться с увеличением глубины реакции.

В зависимости от конкретного механизма реакции продукты ее могут ускорять стадии инициирования и обрыва цепей и вызывать новые реакции продолжения цепи. Поэтому

с ростом глубины реакции могут и самоускоряться, и самотормозиться. Так, термическое разложение пропана, бутана и пентана самотормозится

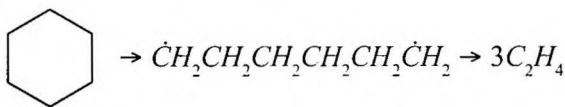
в результате образования пропена, так как реакции с пропеном, ведущих цепь активных радикалов, приводят к замене их на менее активные:



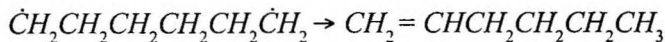
Скорость реакции аллильных радикалов с исходным углеводородом значительно меньше, чем H и $\dot{C}H_3$, а метильных радикалов – меньше, чем атомов водорода, что и приводит к самоторможению реакции.

Термический распад циклопентана, циклогексана, декалина и некоторых других углеводородов, наоборот,

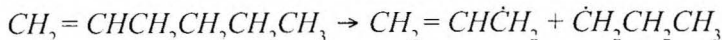
самоускоряется. Это связано с образованием продуктов реакции, распад которых на радикалы ускоряет стадию инициирования цепей. Например, для случая циклогексана инициирование цепей затруднено, так как связь $C_6H_{11}-H$ весьма прочна, а распад по связи $C-C$ не приводит к образованию радикалов:



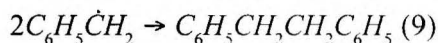
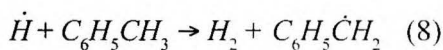
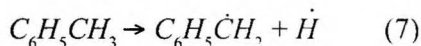
Однако некоторая часть бирадикалов $\cdot C_6H_{11}$ изомеризуется в 1-гексен:



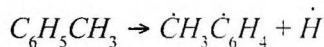
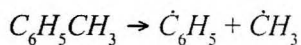
Накопление 1-гексена резко ускоряет образование радикалов (инициирование цепей) в результате распада его по ослабленной сопряжением с π -связью связи $C-C$:



Радикальные нецепные реакции. Если скорость обрыва цепей больше скорости их продолжения, то цепь не развивается и реакция идет по радикальному нецепному механизму. Например, термический распад толуола при малой глубине реакции может быть описан по следующей упрощенной схеме:



Связь $C_6H_5CH_2-H$ является слабейшей в молекуле толуола, и распад по реакции (7) идет со скоростью на несколько порядков большей, чем распад по реакциям:



Образующийся при реакции (7) атом водорода с наибольшей скоростью вступает в реакцию (8). Бензильные радикалы малоэффективны и вступают практически только в реакцию рекомбинации (9). В результате цепной процесс не развивается.

Термические превращения углеводородов в газовой фазе

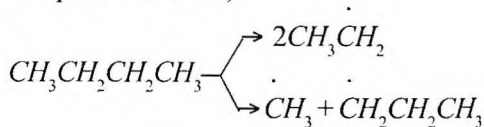
Алканы. Алканы термодинамически неустойчивы относительно рас-

пада на углерод и водород при следующих температурах: метан ≥ 900 К, этан ≥ 500 К, пропан ≥ 400 К, бутан ≥ 350 К, пентан ≥ 320 К, гексан и алканы с большим числом углеродных атомов – при 300 К. Кроме распада на элементы термодинамически возможны следующие реакции алканов, протекающие с убылью энергии Гиббса в стандартных условиях:

	<i>t, K</i>
Дегидрирование C_2-C_{10}	≥ 1000
Циклизация $C_6 \rightarrow$ цикло- $C_6 + H_2$	≥ 1100
C_{10} цикло- $C_{10} + H_2$	≥ 800
Аромагизация C_6-C_{10}	≥ 630
Крекинг C_3-C_{10}	$\geq 600-700$

Термические реакции алканов приводят к низшим алканам и алкенам. Экспериментальные данные по составу продуктов термического распада алканов хорошо объясняются радикально-цепным механизмом реакции. Крекинг бутана, например, можно представить следующей схемой.

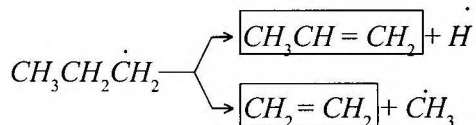
Вначале за счет разрыва связи C-C в наиболее слабом месте образуются первичные свободные радикалы (инициирование цепи):



Затем процесс развивается по двум возможным направлениям. Крупные, относительно неустойчивые радикалы (C_3 и выше) самопроизвольно

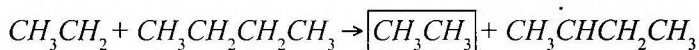
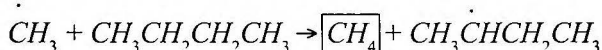
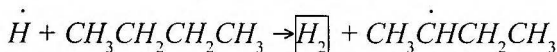
распадаются по β -правилу с образованием более устойчивых метильных и этильных радикалов или атомов во-

дорода и соответствующих молекул алкенов (в рамках конечные продукты):



Устойчивые в отношении распада, но чрезвычайно реакционноспособные метильные и этильные радикалы

и атомы водорода вступают в реакцию с исходными молекулами, отрывая от них атом водорода:

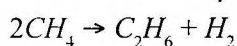


В результате образуются водород, метан, этан и вторичные бутильные радикалы. Образование первичных бутильных радикалов менее вероятно. Прочность $\text{C}-\text{H}$ -связи при первичном углеродном атоме выше, чем при вторичном.

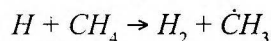
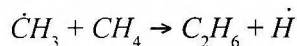
Бутильные радикалы далее распадаются по β -правилу, а образующиеся при этом мелкие радикалы снова реагируют с исходными молекулами. Развивается цепной процесс. Обрыв цепи происходит в результате реакций рекомбинации и диспропорционирования.

Существенно отличается от других алканов характер термического распада метана. Он весьма термостабилен и подвергается пиролизу толь-

ко при высоких температурах, при этом продукты его разложения распадаются с большей скоростью, чем сам метан. Первичная реакция описывается стехиометрическим уравнением:



Реакция является цепной, и цепь развивается по схеме:

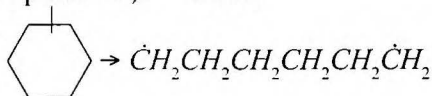


Так как связь $\text{C}-\text{C}$ в образующемся этане на 67 кДж/мол^{-1} слабее связи CH_3-H , распад метана идет с самоускорением в результате увеличения скорости инициирования цепей при накоплении этана.

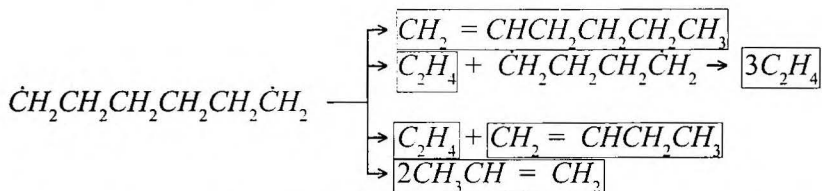
Циклоалканы. Термодинамически наиболее выгодны распад циклоалканов до элементов и дегидрирование циклопентанов до циклопентадиенов, циклогексанов – до соответствующих аренов. Фактически при термическом разложении циклоалканов образуются главным образом низшие алкены (этилен и пропилен).

метан, этан, бутен, водород и диены. Термодинамически возможные реакции ароматизации и изомеризации в алкены с тем же числом углеродных атомов не протекают.

Первичный распад циклоалканов происходит по наиболее слабой C-C-связи с образованием бирадикала:

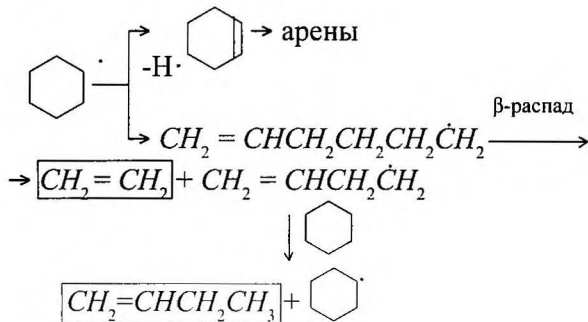
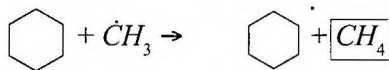
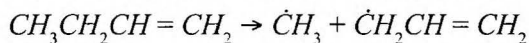


Бирадикал распадается на стабильные молекулы:

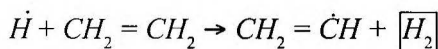
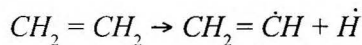


Реакция протекает по нецепному механизму. Первичный распад C-H-связи с образованием монадикалов протекает медленно и цепная реакция ввиду малой скорости иници-

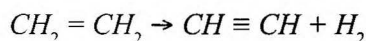
рования практически не идет. Однако распад бирадикалов приводит к накоплению алкенов и процесс уже при небольшой глубине крекинга развивается по цепному механизму:



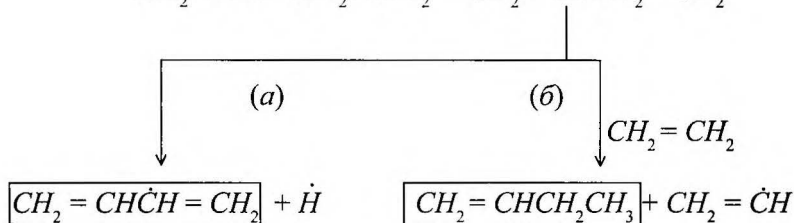
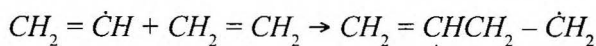
Алкены. Алкены не содержатся в нефтяных фракциях, но образуются при термическом разложении алканов и циклоалканов, и их термические превращения определяют состав конечных продуктов реакции. Поэтому закономерности термических превращений алкенов представляют особый интерес. В условиях термических процессов при 450-500 °С термодинамически возможны реакции распада алкенов до низших алкенов, алкадиенов и алканов, образование аренов, а при более высокой температуре – ацетилен. Распад алкенов происходит в основном по цепному механизму. Этилен при высокой температуре и низком давлении дегидрируется:



Суммарную реакцию можно записать уравнением:

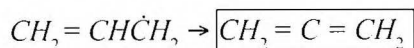
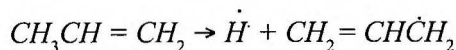


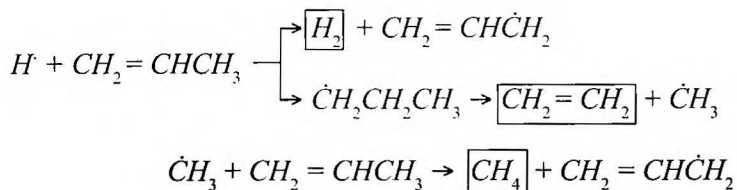
Основными продуктами являются ацетилен и водород. При более низкой температуре (ниже 600 °С) винильный радикал может вступать только в реакцию присоединения к исходному этилену и цепной процесс развивается по схеме:



Чем ниже температура и выше давление, тем больше роль реакции (б) с накоплением бутилена и меньше роль реакции (а) с образованием бутадиена.

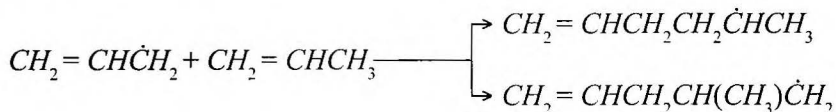
Пропилен при высокой температуре и низком давлении распадается с образованием водорода, метана, этилена и аллена:





При относительно невысокой температуре (600-700 °С) и атмосферном давлении основной реакцией аллильного радикала становится при-

соединение по двойной связи к исходной молекуле. Происходит димеризация пропилена с образованием радикалов \dot{C}_6H_{11} :

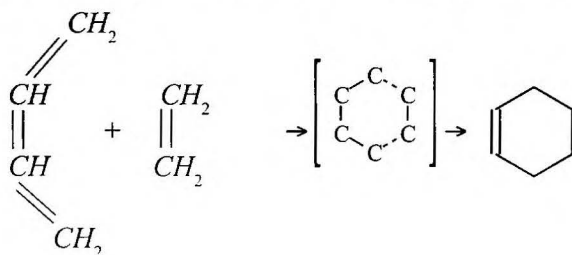


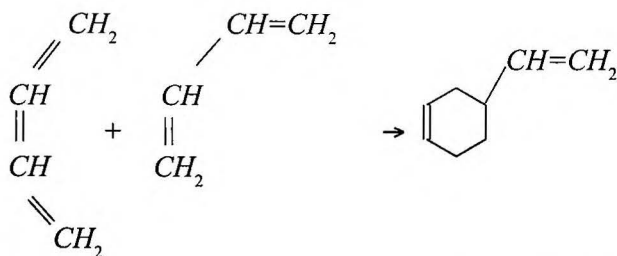
Реакции радикалов \dot{C}_6H_{11} дают сложную смесь продуктов – в основном образуются бутадиен, бутилен, пропилен, этилен, метан, водород и жидкие продукты. Термический распад 1-бутилена и других 1-алкенов с более длинной неразветвленной цепью начинается с расщепления наиболее слабой связи, сопряженной с двойной, и приводит к образованию метана, этана, бутадиена и алкенов с меньшим числом атомов углерода в молекуле. Высшие алкены по термической устойчивости приближаются к высшим алканам. Циклоалкены бо-

лее устойчивы, чем алкены. Циклогексен устойчив до 600 °С, при более высокой температуре он дегидрируется в бензол.

Алкадиены и алкины. Алкадиены и алкины термически более устойчивы, чем алкены. При относительной невысокой температуре (ниже 400 °С) и давлении, близком к атмосферному, алкадиены превращаются быстрее других классов соединений.

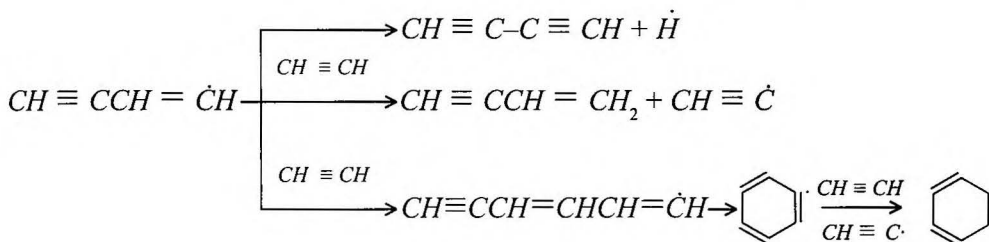
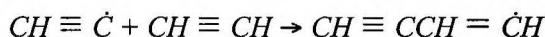
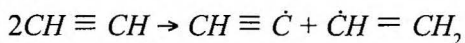
Основное направление реакции – диеновый синтез, протекающий по молекулярному механизму:





При температуре выше 700 °С диеновый синтез протекает в незначительной степени, основное значение приобретает радикально-цепное разложение. Цепной распад ацетилена можно представить схемой:

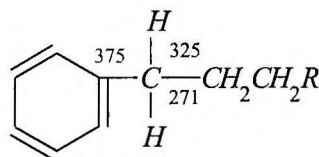
При температуре выше 700 °С диеновый синтез протекает в незначительной степени, основное значение приобретает радикально-цепное разложение. Цепной распад ацетилена можно представить схемой:



В результате радикально-цепного превращения ацетилена образуются сильноненасыщенные соединения большей молекулярной массы и арены.

Ароматические углеводороды. Термическая устойчивость аренов сильно изменяется в зависимости от строения. Незамещенные и метилзамещенные бензол и нафталины значительно более устойчивы, чем алканы. Алкилзамещенные арены, имеющие связь C-C, сопряженную с кольцом, разлагаются быстрее алканов. Это

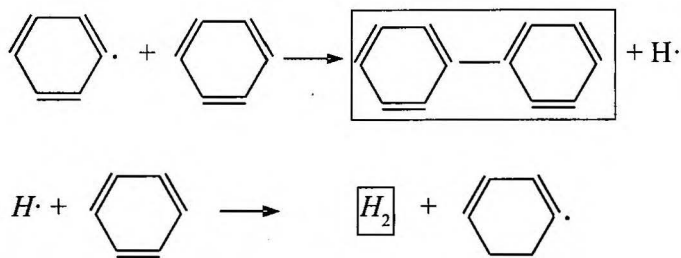
объясняется распределением энергии между связями в молекуле (цифры – энергия связи в кДж/моль):



Термодинамически наиболее вероятным направлением термического превращения незамещенных аренов является распад на элементы. Одна-

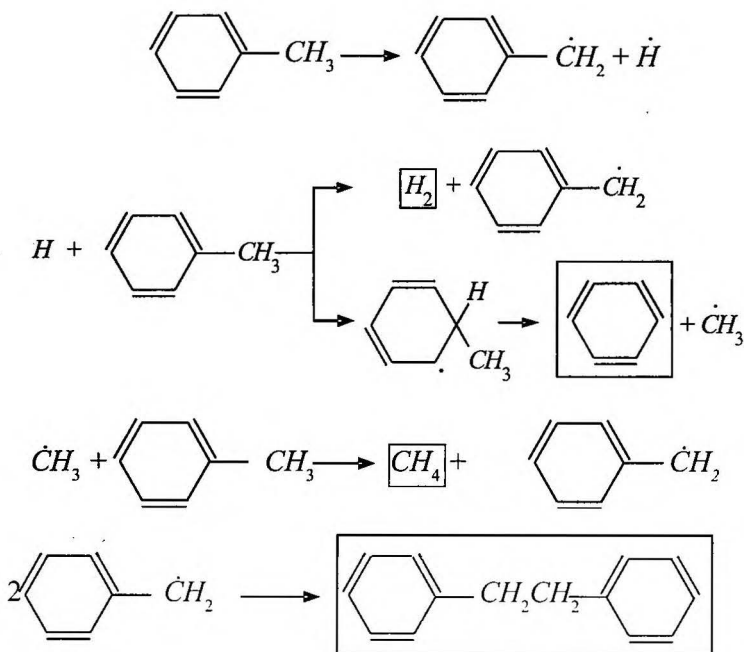
ко эта реакция имеет место лишь при очень высокой температуре. В условиях термических процессов незамещенные арены подвергаются де-

гидроконденсации и уплотнению по цепному механизму. Бензол конденсируется по схеме:



В результате образуются бифенил и водород. Тoluол при малой глуби-

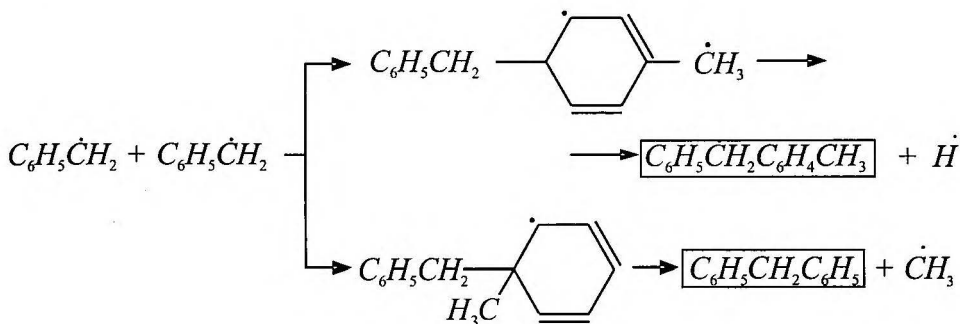
не крекинга подвергается разложению:



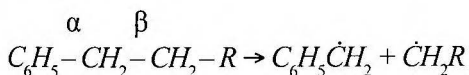
Бензильный радикал ($C_6H_5\dot{C}H_2$) малоактивен, он вступает главным образом в реакции рекомбинации и цепи не развиваются. Скорость термического распада толуола в этом случае равна скорости разрыва связи $C_6H_5CH_2-H$. Суммарные реакции превращения толуола можно представить как дегидроконденсацию с образованием дибензила и деметили-

рование до метана и бензола. С повышением температуры концентрация бензильных радикалов при крекинге толуола возрастает за счет распада алифатической $C-C$ -связи в дибензиле.

Скорость продолжения цепи становится больше скорости распада толуола, и процесс развивается по цепному механизму:



Алкилпроизводные аренов с длинными боковыми цепями в условиях термических процессов подвергаются распаду алкильных цепей. Иницирование реакции происходит путем разрыва слабой связи $\beta-C-C$, сопряженной с ароматическим кольцом:



Основными продуктами процесса являются толуол, стирол и алкан.

7.1.2. Особенности термических процессов переработки нефти в жидкой фазе

При атмосферном давлении в 1 см^3 газа содержится $\approx 10^{19}$ молекул; в 1 см^3 жидкости – 10^{22} молекул, т.е. концентрация такая, как в газе под давлением 10 МПа. Поэтому проведение реакций в жидкой фазе относительно соотношения скоростей моно- и бимолекулярных реакций равносильно проведению их в газе под высоким давлением. В результате при равных

температурах жидкофазные термические реакции углеводородов и нефтепродуктов дают значительно большие выходы продуктов конденсации и меньшие – продуктов распада; средняя молекулярная масса продуктов распада значительно выше, чем при газофазной реакции.

На суммарный результат превращения углеводородов в жидкой фазе определенное влияние оказывает «клеточный эффект». При распаде молекулы углеводорода на радикалы в газовой фазе они немедленно разлетаются. В жидкой фазе радикалы окружены «клеткой» из соседних молекул. Для удаления радикалов на расстояние, при котором они становятся кинетически независимыми частицами, необходимо преодолеть дополнительный активационный барьер, равный энергии активации диффузии радикала из клетки. Клеточный эффект может изменить энергию активации суммарной жидкофазной реакции относительно газофазной.

В жидкой фазе следует учитывать также межмолекулярное взаимодействие между близкорасположенными частицами, которое в общем случае называется **сольватацией**. Различают неспецифическую и специфическую сольватацию. **Неспецифическая сольватация** осуществляется под действием неспецифических и ненасыщенных сил Ван-дер-Вальса.

Специфическая сольватация связана со специфическими насыщаемыми силами, вызывающими образование водородных связей, π -комплексов и других донорно-акцепторных комплексов. На кинетику жидкофазных реакций более сильное влияние оказывает специфическая сольватация, обусловленная образованием водородных связей или π -комплексов радикалов с аренами, так как в этих случаях действуют гораздо большие силы, чем при неспецифической сольватации. В целом, для жидкофазных термических реакций углеводородов и нефтепродуктов влияние сольватации очень невелико и чем выше температура, тем оно меньше. Однако для остатков нефти, содержащих высокомолекулярные соединения, влияние среды может быть, видимо, значительно сильнее за счет сольватации при взаимодействии больших молекул во многих точках.

В условиях жидкофазных термических превращений тяжелых остатков нефти происходит **коксование**, т.е. образование **нефтяного кокса**, одного из важных продуктов переработки нефти.

7.2. Термический крекинг

Термический крекинг тяжелых остатков переработки нефти проводится с целью получения компонента

автомобильного бензина ⁵, высокоароматизованного газойля – сырья для производства сажи и для снижения вязкости топочного мазута.

Термический крекинг мазута и полугудронов, когда основным целевым продуктом является бензин, проводится по схеме, приведенной на рис. 7.1. Основные технологические трудности в проведении процесса связаны с отложением кокса в трубах печей.

Фракция 200-350 °С подвергается крекингу в газовой фазе, жидкая фаза в реакционных трубах отсутствует, так как температура для этой фракции выше критической ⁶. Поэтому в трубах печи легкого сырья (если в сырье не попадают тяжелые остаточные фракции) выделяется только пироуглерод ⁷, образование кокса не происходит (в практике этот пироуглерод также называют коксом).

В реакционных трубах печи тяжелого сырья сосуществуют жидкая и газовая фазы. В большей части реакционного змеевика давление несколько выше критического для продуктов, находящихся в газовой фазе: 5-5,5 МПа на входе в печь и 2,2-2,8 МПа на вы-

ходе из печи. Поэтому в газовой фазе растворяются наиболее легкие фракции, что повышает растворяющую способность жидкой фазы относительно асфальтенов. Концентрация асфальтенов в жидкости увеличивается с углублением крекинга и увеличением соотношения газовая фаза:жидкая фаза. В результате облегчения фракционного состава тяжелого сырья (в печи, называемой также печью легкого крекинга) и углубления крекинга (например, в результате снижения производительности печи по сырью, что соответственно увеличивает продолжительность крекинга) концентрация асфальтенов в жидкой фазе может повыситься до пороговой ⁸; в этом случае трубы печи закоксовываются очень быстро.

С утяжелением сырья образование легких фракций снижается, содержание жидкой фазы в реакционной зоне увеличивается и пороговая концентрация асфальтенов может достигаться только при очень большой глубине крекинга. Чтобы установка термического крекинга работала нормально, глубина крекинга в печи тя-

⁵ В настоящее время этот процесс устарел.

⁶ Критическая температура нефтяной фракции может быть приближенно оценена по формуле:

$$t_{кр} = 1,05t_{вп} + 160$$

Для легкого газойля термического крекинга $t_{вп} = 250-270$ °С и $t_{кр} = 425-445$ °С.

⁷ Твердое вещество, содержащее 99% и более углерода. В газовой фазе выделяется в виде сажи. На твердой поверхности пироуглерод выделяется в виде плотной, с металлическим блеском пленки.

⁸ Концентрация, при которой начинается выделение из раствора асфальтенов и конденсация последних до кокса (см. ниже раздел «Производство нефтяного кокса»).

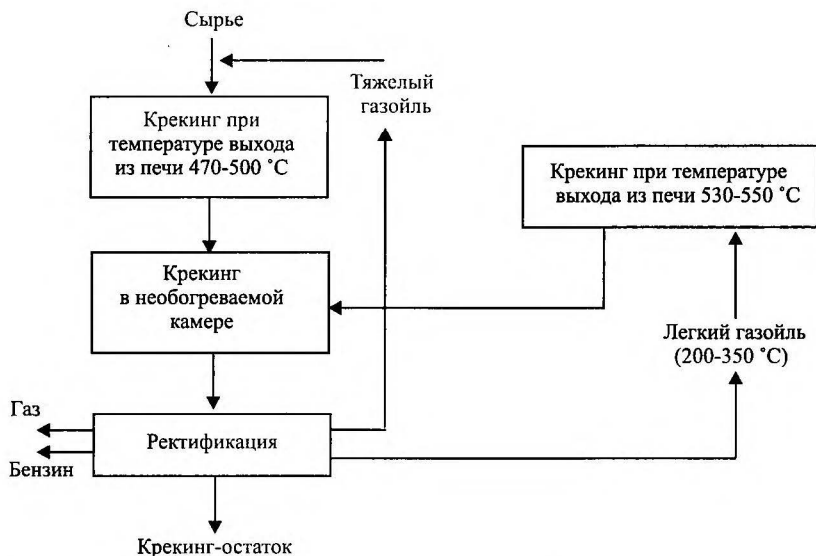


Рис. 7.1. Схема процесса термического крекинга мазутов и полуудронов

желого сырья должна быть ниже той, при которой достигается пороговая концентрация асфальтенов в жидкой фазе. При этом условии кокс практически не образуется, а стенки труб печи медленно покрываются слоем пироуглерода, образующегося так же, как и из газовой фазы.

Роль необогреваемой реакционной камеры при крекинге на бензин состоит в том, что продукты из печи тяжелого сырья дополнительно крекируются под действием тепла продуктов печи легкого сырья (температура верха реакционной камеры ≈ 500 , а низа $460-470$ °С). В реакционной камере выход продуктов, находящихся в жидкой фазе, несколько увеличивается, что позволяет углу-

бить крекинг, не достигая пороговой концентрации асфальтенов в жидкой фазе; в результате крекинга в реакционной камере образуется 20-30% от суммарного выхода бензина.

7.2.1. Влияние различных факторов на процесс термического крекинга

При любом термическом процессе в результате переработки образуются газы, бензин, средние дистиллятные фракции (керосино-газойлевые), тяжелые остаточные фракции и кокс. Выход, соотношение между продуктами реакции, свойства этих продуктов зависят от многих факторов, но главную роль играют состав сырья,

температура, давление и продолжительность реакции.

Параметры процесса. *Состав сырья.* В одинаковых условиях крекинга скорость реакции растет с повышением температуры кипения сырья. Такая особенность объясняется различной термической стабильностью углеводородов. Высокомолекулярные парафиновые углеводороды, а также ароматические углеводороды с длинной боковой парафиновой цепью менее термически стабильны, чем низкомолекулярные углеводороды. Поэтому при крекинге последних будет образовываться меньше продуктов разложения.

Если термический крекинг ведут при умеренных температурах, то заметного изменения структуры молекул расщепляющихся углеводородов не происходит. Так, при крекинге твердого парафина в основном образуются парафиновые и олефиновые углеводороды нормального строения, а при крекинге газойлей с высоким содержанием циклических углеводородов – бензиновые фракции, имеющие преимущественно нафтеновый и ароматический характер.

Температура и продолжительность процесса. Эти факторы, влияющие на выход и качество продуктов термического крекинга, при определенных температурах взаимозаменяемы. Увеличивая температуру крекинга и уменьшая продолжительность

времени пребывания в зоне высоких температур, можно получить ту же глубину разложения сырья, что и при более мягкой температуре, но большей длительности крекинга.

Термическое разложение углеводородов начинается при 380-400 °С. С увеличением температуры скорость крекинга быстро растет. Повышение температуры крекинга при постоянном давлении и постоянной степени превращения приводит к повышению содержания легких компонентов, к снижению выхода тяжелых фракций и кокса. Выход газа при повышении температуры заметно увеличивается, причем растет содержание в нем непредельных углеводородов.

Давление. При увеличении давления повышаются температуры кипения сырья и продуктов крекинга. Поэтому изменением давления можно влиять на фазовое состояние в зоне крекинга. Термический крекинг может осуществляться в паровой, жидкой и смешанной фазах.

В паровой фазе обычно проводится крекинг бензина, керосино-газойлевых фракций, для которых температура крекинга выше критической. Повышение давления при парофазном крекинге уменьшает объем паров сырья и продуктов крекинга, а это позволяет увеличить производительность установки или повысить продолжительность пребывания сырья в зоне реакции.

При парофазном крекинге давление существенно влияет на состав продуктов крекинга, поскольку благодаря давлению увеличивается скорость протекания вторичных реакций – полимеризации и гидрирования непредельных углеводородов, конденсации ароматических углеводородов и ряда других. При этом уменьшается выход газа.

Влияние давления на жидкофазный крекинг тяжелых видов сырья (мазута, гудрона) невелико. При смешаннофазном крекинге давление способствует гомогенизации сырья – газ частично растворяется в жидкости, уменьшая ее плотность, а сама газовая фаза уплотняется. Такое изменение фазовых условий увеличивает время пребывания в зоне крекинга и приводит к уменьшению потерь в виде газа.

Тепловой эффект реакции крекинга. При термическом крекинге одновременно протекают реакции термического распада и реакции уплотнения. Первые из этих реакций идут с поглощением теплоты, вторые – с выделением теплоты.

Суммарный тепловой эффект процесса деструктивного разложения зависит от того, какие из этих реакций преобладают. Суммарный тепловой эффект термического крекинга отрицателен, и поэтому необходимо подводить тепло со стороны.

Теплота реакции термического крекинга выражается в расчете на 1 кг сырья или на 1 кг образующегося бензина. Она составляет 1,26-1,37 МДж/кг бензина при крекинге газойля и 0,63-0,75 МДж/кг бензина при крекинге мазута.

Коксообразование и газообразование при крекинге. В результате сложных реакций полимеризации и конденсации из непредельных и ароматических углеводородов образуется твердый углеродистый остаток – кокс. Образование кокса при термическом крекинге – нежелательное явление, так как оно влияет на продолжительность безостановочного пробега установок. Из-за накопления кокса в змеевиках печей установки термического крекинга приходится часто останавливать на выжиг кокса.

Коксообразование зависит от свойств сырья крекинга и от таких параметров процесса, как температура и время пребывания в зоне реакции. Образование кокса ограничивает глубину крекинга для тяжелых и средних видов сырья. С повышением температуры и времени пребывания сырья в зоне реакции выход кокса растет.

При крекинге легких видов сырья продуктов уплотнения образуется немного, и на выход целевого продукта – бензина главным образом влияет газообразование. Выход газа при крекинге сначала пропорционален

выходу бензина, по мере углубления процесса относительный выход газа увеличивается. При очень глубоком крекинге скорость образования газа из бензина начинает превышать скорость образования бензина.

Коксообразование и газообразование не позволяют достичь максимального выхода бензина на промышленных установках, и поэтому часть крекируемого сырья остается непревращенной. По некоторым данным выход бензина при крекинге тяжелого дистиллятного сырья не превышает 50% от максимально возможного выхода.

Непревращенное сырье для увеличения выхода целевого продукта возвращается на повторный крекинг, который затем проводится в самостоятельной аппаратуре, отдельно от свежего сырья (*крекинг гуськом*) или в смеси со свежим сырьем (*крекинг с рециркуляцией*).

7.2.2. Основная аппаратура и эксплуатация установок термического крекинга

Основные аппараты установки термического крекинга – трубчатые печи, реакционные камеры, испарители и ректификационные колонны.

Трубчатые печи установок термического крекинга предназначены не только для нагревания и частично-

го или полного испарения сырья, но и для проведения в них химических реакций. Этим они отличаются от печей перегонных установок.

В трубчатой печи крекинг-установки имеются зона нагрева и зона реакции. Установить точно границу между зонами невозможно, так как одновременно с разложением сырья происходит его дальнейшее нагревание. Участок труб, на котором завершается реакция крекинга, называется реакционным змеевиком.

Реакционный змеевик располагается в радиантной части печи, поскольку теплонапряженность труб в радиантной части печи в 2-3 раза больше, чем в конвекционной и, следовательно, можно добиться резкого уменьшения размеров змеевика.

Продукты крекинга, которые выходят из печи, несут много тепла, имеют высокую температуру. Это тепло используется для углубления реакций крекинга. Пары направляются в выносную реакционную камеру, которая представляет собой полый цилиндрический аппарат диаметром 2-3 м и высотой 10-35 м.

Вход паров в реакционную камеру предусмотрен сверху, а выход – снизу. Камера, таким образом, все время заполнена парами крекируемой смеси, и объем жидкости, в которой сконцентрированы наиболее легко коксующиеся продукты, невелик.

Так как реакционная камера не обогревается, а реакция крекинга идет с поглощением тепла, температура на выходе из камеры на 30-40 °С ниже, чем на входе. Вследствие довольно большого объема камеры продукт может долго (до 100 с) находиться в ней, а это способствует углублению крекинга. Как показал опыт эксплуатации, до 25% от общего количества бензина и газа образуется в реакционной камере.

Непосредственно из реакционной камеры парожидкостная смесь продуктов крекинга поступает в испаритель высокого давления. Так как разделение фаз в этом аппарате происходит при высоком давлении, в остатке, уходящем с низа испарителя, содержатся в большом количестве растворенные газойлевые и бензиновые фракции. Для выделения легких фракций предназначен испаритель низкого давления (*фляшинг*).

В результате снижения давления перед фляшингом происходит дополнительное испарение легких фракций из остатка. Чтобы улучшить условия испарения, в нижнюю часть фляшинга вводят водяной пар.

Испаритель высокого давления конструктивно представляет собой полый аппарат диаметром 2-3 м и высотой 15-18 м.

Испаритель низкого давления снабжен ректификационными тарелками. Он служит не только для отгонки лег-

ких компонентов из крекинг-остатка, но и для подогрева сырья за счет охлаждения и конденсации паров отпаренных фракций.

Технологический режим установки поддерживается в соответствии с технологическим регламентом и технологической картой.

Работу установки термического крекинга контролируют по показаниям приборов, на основании результатов анализа сырья, флегмы, крекинг-остатка и дистиллята. В сырье определяют содержание воды, сернокислотных смол, коксуемость, плотность. Коксуемость и содержание сернокислотных смол дают представление о способности сырья образовывать кокс в трубах печи и реакционной камере. Если на переработку поступает более смолистое сырье, то необходимо снизить температуру крекинга в пределах, установленных технологической картой.

Правильное ведение технологического режима дает возможность увеличить продолжительность безостановочного пробега. При нормальных условиях эксплуатации безостановочный пробег крекинг-установки составляет 40-45 и даже 60 сут. Остановка установок термического крекинга вызывается необходимостью очистки их от кокса. Кокс, отлагающийся в трубах печи, уменьшает свободное сечение змеевика, что приводит к повышению давления на

входе в печь. Заметные отложения кокса наблюдаются в нижней части реакционной камеры, испарителей, в трубопроводах крекинг-остатка. При интенсивном отложении кокса межостановочный пробег установки снижается до 25-28 сут.

Чтобы уменьшить отложения кокса, на установках термического крекинга внедрена подача в сырье перед печью небольшого количества турбулизирующего, т.е. ускоряющего скорость движения потока вещества – воды. Попадая в поток сырья, имеющий температуру 390-400 °С, вода немедленно испаряется. Объем паровой фазы резко увеличивается, поток сырья интенсивно перемешивается, скорость потока возрастает. Особенно важно, что увеличивается скорость движения расположенной у стенки трубы граничной пленки. Именно эта пленка является основным источником коксообразования.

7.3. Пиролиз

7.3.1. Назначение, параметры и продукты процесса пиролиза

Назначение процесса. Пиролиз – наиболее жесткий из термических процессов переработки нефти. Он проводится при температурах 750-900 °С и предназначается в основном для получения высокоценных олефиновых углеводородов – сырья нефтехимического синтеза.

Сырье. Наилучшим видом сырья для получения олефинов в процессе пиролиза являются парафиновые углеводороды. При распаде нормальных парафинов имеют место следующие основные закономерности: этан почти полностью превращается в этилен, из пропана и бутана с большим выходом образуются этилен и пропилен, из парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов более 4 получают 45-50% масс. этилена, пропилен и непредельные углеводороды C_4 и выше. При пиролизе изопарафинов выход этилена меньше, образуется больше газообразных парафиновых углеводородов и в особенности метана. Ароматические углеводороды при умеренных температурах пиролиза служат балластом, а при более жестких в значительной степени образуют кокс и смолу.

Пиролизу могут подвергаться природные и попутные газы, а также продукты переработки нефти.

Природные газы содержат 93-98% метана, до 2% этана и до 1% пропана. Поскольку для пиролиза с целью получения олефинов наиболее пригодны только этан и пропан, природные газы считаются малоценным сырьем пиролиза. Попутный газ и продукты стабилизации нефти содержат 60-70% этана, пропана и более высококипящих парафиновых углеводородов и поэтому представляют собой ценное пиролизное сырье.

Иногда пиролизу подвергают не весь попутный газ, а только выделенные из него этан, пропан и бутан.

К продуктам нефтепереработки, применяемым для пиролиза, относятся прямогонный бензин и бензин-рафинат с установок экстракции ароматических углеводородов. При пиролизе бензиновых фракций дополнительно получают высокоценные продукты – бутadiен, бутилены, ароматические углеводороды, сырье для производства сажи и нафталина. Прямогонные бензины обладают преимуществами по сравнению с рафинатами, так как содержат в основном нормальные парафиновые углеводороды, тогда как в рафинатах – до 50% изопарафинов.

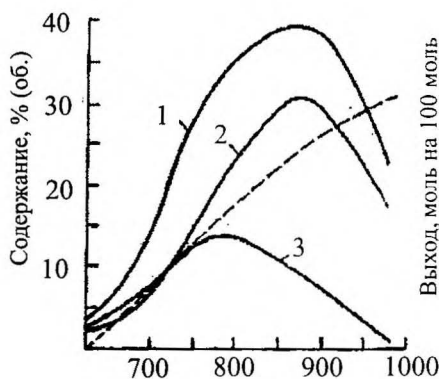


Рис. 7.1. Зависимость содержания олефинов (—) и водорода (----) в газе пиролиза пропана от температуры:

- 1 – всего олефинов;
- 2 – этилен;
- 3 – пропилен

В перспективе возможно использование в качестве сырья пиролиза в трубчатых печах керосино-газойлевых фракций. Однако это сырье нуждается в предварительной подготовке – очистке от сернистых соединений и деароматизации.

Параметры процесса. Технологические параметры процесса зависят от перерабатываемого сырья и того, какие углеводороды необходимо получить при пиролизе. Оптимальным считается режим, при котором обеспечивается максимальный выход олефинов. Важными параметрами процесса являются: температура пиролиза, время контакта, парциальное давление паров сырья. Так, при пиролизе пропана с повышением температуры растет выход этилена и про-

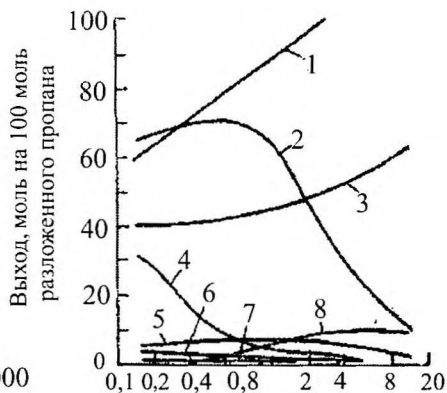


Рис. 7.2. Зависимость выхода продуктов пиролиза пропана от времени контакта:

- 1 – метан; 2 – этилен; 3 – водород;
- 4 – пропилен; 5 – этан; 6 – углеводороды C_3 ; 7 – углеводороды C_5 ;
- 8 – ароматические углеводороды

пилена (рис. 7.1). Поскольку выход пропилена достигает максимума при более низкой температуре, изменением этого параметра можно регулировать соотношение и выход этилена и пропилена.

Соотношение этилена и пропилена можно также регулировать, изменяя время контакта (рис. 7.2). Выход этилена повышается и при понижении парциального давления сырья. Процесс пиролиза проводится при давлении, близком к атмосферному, а парциальное давление регулируют, разбавляя сырье водяным паром. Разбавление сырья водяным паром уменьшает вероятность столкновения между собой молекул олефинов, и в результате снижается роль реакций полимеризации и уплотнения. При пиролизе газообразного сырья и сжиженных газов к сырью добавляют 10–20% водяного пара, при пиролизе бензинов и более тяжелых углеводородов – от 25 до 30%, считая на сырье.

Состав и свойства продуктов. При пиролизе образуются пиролизный газ и жидкие продукты пиролиза (смола пиролиза).

Пиролизный газ содержит большое количество различных компонентов. Его состав зависит от температуры пиролиза, времени пребывания в реакционной зоне (времени контакта) и качества исходного сырья. При большом времени контакта (больше 2–3 с) характер сырья не оказывает заметного влияния на состав пиролизного газа. Режим процесса подбирается в зависимости от того, какой продукт пиролиза является целевым. При пиролизе газообразных углеводородов температуру процесса необходимо поддерживать более высокой, чем при пиролизе бензинового сырья.

Пиролизный газ на блоках газоразделения установок пиролиза делится на водород, метан, этан, этилен, пропилен, пропан, бутилен-бутадиеновую фракцию. Из бутилен-бутадиеновой фракции выделяют бутадиен-1,3 – сырье промышленности синтетического каучука.

Смола пиролиза. Смолой пиролиза называют получаемые в процессе жидкие углеводороды от C_5 и выше. Количество пиролизной смолы в основном зависит от сырья пиролиза, что видно из следующих данных:

	Выход смолы, % масс. на сырье
Этан	2-3
Пропан.....	8-10
Бутан.....	5-8
Легкий бензин (н.к. – 145 °С)	20-25
Керосино-газойлевая фракция	30-35

Выход смолы увеличивается также при снижении температуры пиролиза. Так, при низкотемпературном (740 °С) пиролизе выход смолы составляет 30-45%, а при высокотемпературном (800 °С) снижается до 5-20%.

В смоле пиролиза 10-15% диеновых углеводородов, олефинов и толуола, 25-30% бензола, а также непредельны соединений типа стирола и индена и циклоолефинов – циклопентадиена и др. Переработка смолы пиролиза может осуществляться по двум вариантам – топливному и химическому.

При топливном варианте смола делится на две фракции – легкую и тяжелую. Из легкой фракции путем гидрирования удаляют непредельные углеводороды: очищенный продукт, называемый гидростабилизированным бензином, имеет октановое число 74-78 пунктов и используется как компонент товарного автобензина. Тяжелая фракция направляется в котельное топливо.

При химическом варианте смола делится на фракции н.к. – 70 °С, 70-130, 130-160, 160-200, 200-230, выше 230 °С. Из фракции н.к. – 70 °С выделяют циклопентадиен и изопрен, из фракции 70-130 °С – бензол, толуол и ксилолы. Разработаны методы гидрогенизационной переработки этой фракции, позволяющие получать только бензол – наиболее ценный

из ароматических углеводородов. Фракции 130-160 °С и 160-200 °С подвергаются полимеризации с получением синтетических нефтеполимерных смол – стирольной и кумарон-инденовой. Фракция 200-230 °С может быть использована как сырье для получения нафталина, а фракция выше 230 °С – для получения технического углерода (сажи).

7.3.2. Установка пиролиза

Современная установка пиролиза состоит из следующих блоков: пиролиза углеводородного сырья, компрессии и очистки пиролизного газа, разделения газа, переработки смолы пиролиза.

Технологическая схема. Схема установки пиролиза бензиновых фракций приводится на рис. 7.3. Сырье под давлением 1,0-1,2 МПа подается в паровой подогреватель *T-1*, нагревается до 100 °С и после смешения с перегретым водяным паром поступает в конвекционную камеру печи пиролиза *П-1*. Здесь бензин испаряется и нагревается до 500-600 °С, после чего поступает в радиантную камеру, где протекает разложение углеводородов.

Выходящий из печи с температурой 750 °С и давлением 0,2-0,22 МПа пиролизный газ направляется в закалочную камеру *A-1*, в которой быстро охлаждается до 700 °С за счет

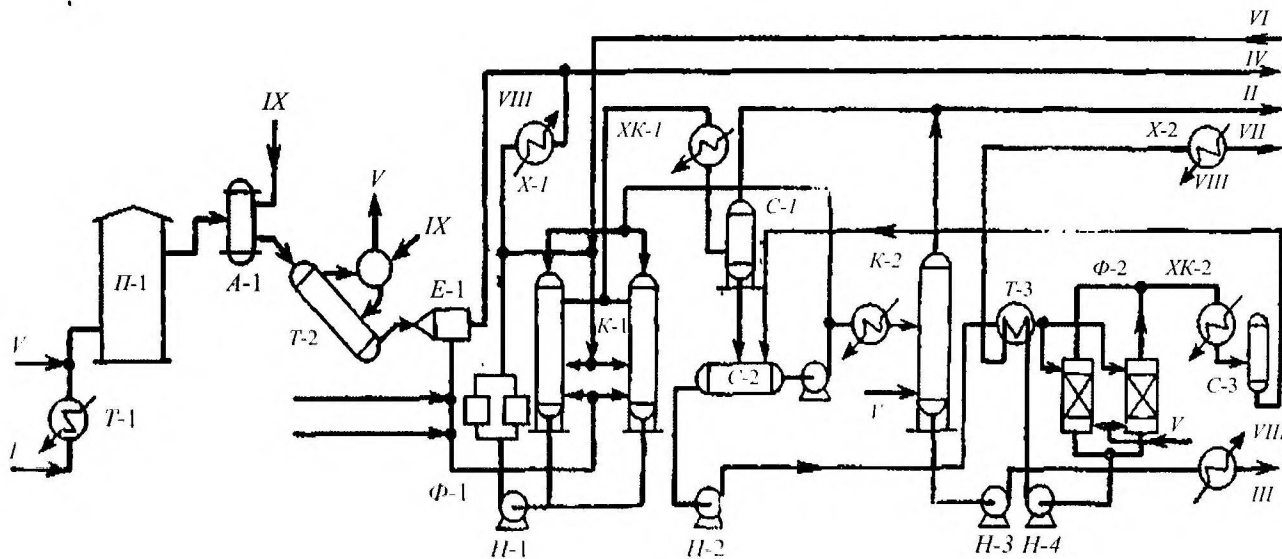


Рис. 7.3. Технологическая схема блока пиролиза углеводородного сырья установки пиролиза: I – сырье (бензиновая фракция); II – пиролизный газ на блок компрессии и очистки; III – легкая смола; IV – тяжелая смола; V – водяной пар; VI – свежее поглощательное масло; VII – вода на очистку; VIII – охлаждающая вода; IX – конденсат и питательная вода

испарения подаваемого в эту же камеру парового конденсата. Быстрым охлаждением предотвращаются вторичные реакции полимеризации и конденсации олефинов.

Затем газы пиролиза охлаждаются до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в закалочно-испарительном агрегате *T-2*, где их тепло используется для выработки водяного пара. Из *T-2* газы проходят в аппарат *E-1*, куда впрыскивается поглотительное масло с температурой $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Газы пиролиза охлаждаются до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ и направляются на дальнейшую переработку. В установке имеется несколько печных агрегатов, состоящих из теплообменника, печи пиролиза, закалочной камеры, закалочно-испарительного агрегата и аппарата для впрыска масла. Охлажденные пиролизные газы от всех печных агрегатов объединяются в общий коллектор и направляются на промывку в колонны первичной ректификации *K-1*. В нижней части *K-1* газы отмываются от сажи и кокса тяжелым поглотительным маслом, а в верхней – охлаждаются за счет испарения подаваемого туда легкого поглотительного масла. При этом происходит конденсация тяжелой смолы.

Из *K-1* газы пиролиза поступают в водяные конденсаторы-холодильники *ХК-1*, где происходит конденсация легкого масла и водяных паров. В сепараторе *C-1* конденсат легкого масла и вода отделяются от пиролизных газов, поступающих затем в бло-

ки компрессии и очистки газа и газоразделения.

Тяжелое поглотительное масло с низа *K-1* перекачивается насосом *H-1* в фильтры *Ф-1*, предназначенные для очистки от сажи и кокса. Очищенное масло делится на два потока, один из которых направляется на орошение нижней части *K-1*, а второй – охлаждается до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и подается в *E-1*. Часть тяжелого поглотительного масла, в котором содержится также уловленная в *K-1* тяжелая смола пиролиза, выводится на склад или в отделение переработки смолы.

Легкое масло и конденсат водяного пара из *C-1* поступают самотеком в *C-2*, где происходит отделение масла от конденсата. Легкое масло, содержащее также легкую смолу пиролиза, делится на два потока. Один из потоков возвращается на орошение верхней части *K-1*, а другой – подается в отпарную колонну *K-2*. В *K-2* из масла отпаркой водяным паром удаляются легкие углеводороды C_4 и ниже, которые затем добавляются к газам пиролиза. Легкое масло с низа *K-2* насосом *H-3* выводится на склад или в блок переработки смолы пиролиза.

Конденсат водяного пара из *C-2* загрязнен углеводородами, для очистки от них он подается на фильтры *Ф-2*. После фильтрации часть конденсата посылается на охлаждение пиролизных газов в закалочную камеру, а избыток сбрасывается в ка-

нализацию. Отделенные на фильтре Ф-2 легкие углеводороды, содержащие некоторое количество водяного пара, конденсируются в ХК-2 и разделяются на водную и углеводородную фазы в сепараторе С-3.

Технологический режим процесса. Оптимальные режимы пиролиза различных видов сырья приводятся в табл. 7.1.

Материальный баланс пиролиза прямогонного бензина (I) и этановой фракции (II) [в % масс.]:

	<i>Поступило:</i>	I	II
Сырье		100,0	100,0
	<i>Получено:</i>		
Метано-водородная фракция		15,8	14,0
Этилен		24,5	50,0
Пропилен		15,0	1,0
Этан-пропановая фракция		7,5	31,0
Бутилен-бутадиеновая фракция		12,2	2,0
Жидкие продукты (C ₃ и выше)		25,0	2,0
Легкая смола		(22,2)	-
Тяжелая смола		(2,8)	-
Итого		100,0	100,0

Аппаратура. Трубчатый пиролизный реактор (печь пиролиза) – основной реакционный аппарат современных пиролизных установок. Главные положительные качества трубчатого реактора – простота конструкции, небольшие эксплуатационные расходы, устойчивость работы.

Количество печей пиролиза на установке зависит от единичной мощности печи и производительности установки. Так, на установке пиролиза мощностью 250 тыс. т/год по сырью имеется шесть печей, в каж-

дой из которых пиролизуется 7-7,5 т/ч сырья. В то же время на укрупненной пиролизной установке мощностью 1 млн т/год сырья всего четыре трубчатые печи, однако они имеют большую производительность. В пиролизной печи должен быть создан такой объем реакционной зоны, чтобы сырье разлагалось до необходимой глубины в минимально короткий отрезок времени. Реакционный змеевик расположен в радиантной камере, где, как известно, теплонапряженность поверхности нагрева максимальная.

Таблица 7.1

Оптимальные условия пиролиза различного сырья в трубчатых печах

Сырье	Режим	Температура, °С	Время контакта, с	Концентрация водяного пара, %
Этан	Этиленовый *	825-830	1,0	10
Пропан	»	800	1,0-1,5	15
	Пропиленовый	775	1,0	15
Бутан	Этиленовый	800	0,5-1,0	20
	Пропилен-бутиленовый	750	1,0	20
Газовый бензин	Этиленовый	780-800	1,0	20-50
	Пропиленовый	750	1,0	20-50
Прямогонный бензин	Этиленовый	780-800	0,5-1,0	30-50
	Пропиленовый	750	0,5	25
	Бутиленовый	725	1,0	25

* Этиленовым называется режим ведения процесса пиролиза, при котором получают максимальные выходы этилена. Соответственно, пропиленовым считается такой режим, при котором добиваются максимального выхода пропилена.

На пиролизных установках применяются трубчатые печи различной конструкции:

1) однокамерные, с конвекционной секцией, расположенной под подом печи, и горелками факельного типа;

2) двухкамерные, имеющие две топочные камеры, каждая из которых раздельно обогревается короткофакельными горелками; у этих печей общие для двух камер конвекционная камера и боров для вывода дымовых газов;

3) трубчатые печи с горелками беспламенного типа; существуют печи с

экранами одно- и двустороннего облучения.

Конструкция печи с экранами двустороннего облучения и горелками беспламенного типа приведена на рис. 7.4. Производительность печи 6-8 т/ч сырья.

Теплота в радиантной части этой печи передается змеевику от излучающих стен топки. Стены собраны из беспламенных горелок. Каждая горелка состоит из 20-25 керамических огнеупорных блоков с 4-6 туннелями в блоке. Газ, используемый для отопления, смешивается с воздухом и

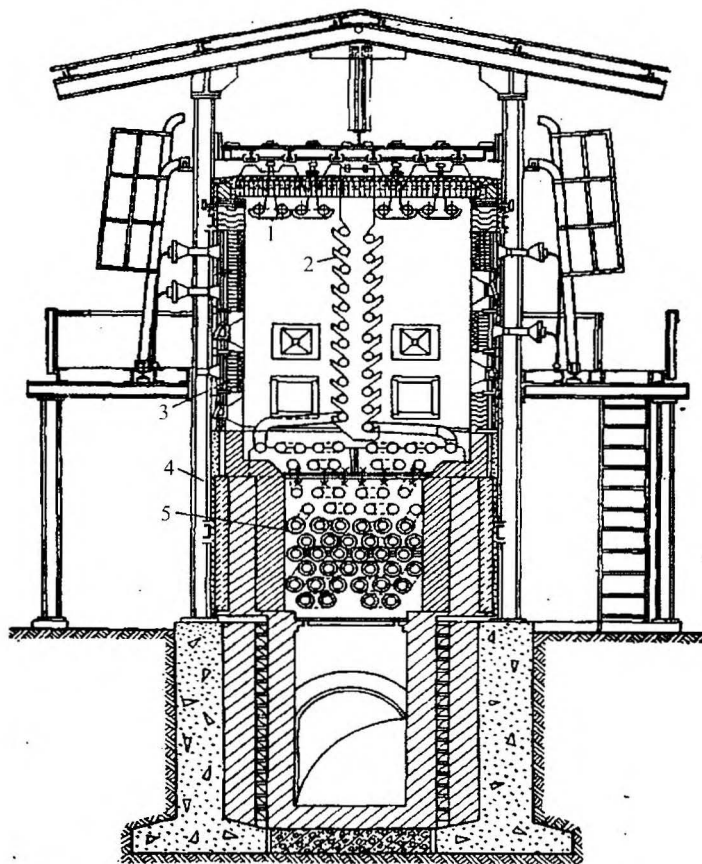


Рис. 7.4. Трубчатая печь пиролиза с экранами двустороннего облучения:
 1 – потолочный экран; 2 – экран двустороннего облучения; 3 – панельные горелки;
 4 – каркас; 5 – конвекционная камера

подается в туннели, длина которых составляет 10-15 см. Туннель имеет форму конуса, газ при движении по нему завихряется и быстро сгорает. При сгорании стенки туннеля раскаляются и излучают тепло в топку печи. Интенсивность теплоотдачи от раскаленных стен в 2-2,5 раза выше,

чем от факела, создаваемого обычной горелкой.

Температура газов, покидающих топку с беспламенными горелками, на 150-200 °С выше, чем в печах с факельными горелками.

В печи с экранами двустороннего облучения трубы радиантной сек-

ции получают тепло с двух сторон и устраняется неравномерность обогрева змеевика. Тепловое напряжение в этих печах заметно выше, чем в печах одностороннего облучения: 40 против 30-32 кВт/м².

Закалочно-испарительный агрегат (рис. 7.5) представляет собой трубчатый теплообменник, по трубному пространству которого проходит пиролизный газ, а в межтрубное подается промежуточный теплоноситель или специально подготовленная химически очищенная вода. Межтруб-

ное пространство соединено трубопроводами с барабаном-паросборником.

Автоматизация процесса. Установки пиролиза оснащены приборами и системами автоматического регулирования процесса. Давление паров в испарительной секции поддерживается автоматически подачей в теплообменник-испаритель греющего водяного пара с помощью регулятора давления. Температура газов пиролиза на выходе из пиролизных змеевиков регулируется изменением

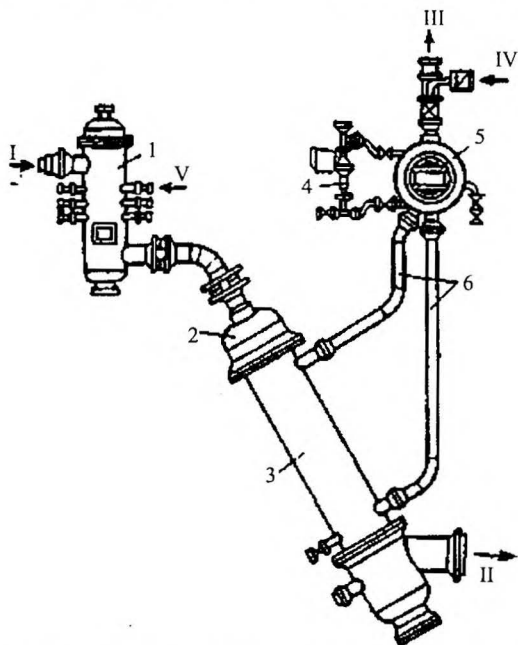


Рис. 7.5. Закалочно-испарительный агрегат:

I – газы пиролиза; *II* – охлажденные газы; *III* – водяной пар высокого давления; *IV* – питательная вода; *V* – продувочная линия. 1 – закалочная камера; 2 – передняя камера испарительной части; 3 – теплообменник-испаритель; 4 – выходная камера; 5 – барабан-паросборник; 6 – трубопроводы для циркуляции воды

подачи топлива в печь. Очень важно своевременно изменить температуру пиролиза при изменении нагрузки печи и состава сырья. В настоящее время внедряются схемы регулирования с применением хроматографов. На основании хроматографического анализа состава сырья автоматически изменяется режим. Автоматически регулируется также подача воды на закалку в зависимости от температуры пиролизного газа.

Перспективы дальнейшего развития процесса пиролиза. Пиролиз легких углеводородных фракций и средних (керосино-газойлевых) дистиллятов в трубчатых печах является в настоящее время наиболее надежным и экономически выгодным способом производства низших олефиновых углеводородов. Основные тенденции в развитии технологии процесса трубчатого пиролиза следующие:

1) переход к строительству установок большой единичной мощности – до 1 млн т/год сырья и более;

2) применение новой высокопроизводительной аппаратуры – печей с высокой тепловой напряженностью и зонным регулированием температуры по длине змеевика;

3) повышение селективности процесса за счет увеличения температуры процесса до 840-870 °С и снижения времени контакта до 0,2-0,4 с;

4) комплексное использование всех продуктов пиролиза – выделение

из смолы пиролиза ароматических углеводородов, дивинила, изопрена, циклопентадиена с целью их дальнейшего использования;

5) расширение сырьевой базы – широкое применение бензинов-рафинатов, переход к пиролизу керосино-газойлевых фракций.

Наряду с несомненными достоинствами, метод получения этилена и пропилена пиролизом в трубчатых печах имеет недостатки. Для конструирования печей приходится применять большое количество высоколегированных сталей, температуру пиролиза, опасаясь разрушения труб печи, не поднимают выше 900 °С, на установках трубчатого пиролиза нельзя перерабатывать тяжелые виды сырья, чтобы не вызвать быстрого закоксовывания труб.

Поэтому внимание науки, проектных и промышленных организаций во всем мире привлечено к созданию новых методов пиролиза. Особый интерес вызывают такие модификации, которые позволяют перерабатывать тяжелые дистилляты, остаточные продукты и сырую нефть.

Новые процессы пиролиза тяжелых компонентов и нефти различаются по способу подвода тепла в реактор. Существуют такие типы новых процессов пиролиза: 1) термоконтактные процессы; 2) пиролиз с перегретым водяным паром; 3) окислительный пиролиз; 4) пиролиз в плазме.

В свою очередь процессы термоконтактного пиролиза делятся на две группы. К первой относятся те, в которых применяется *крупногранулированный теплоноситель*. Вторую группу составляют процессы с использованием *порошкообразного теплоносителя*.

Общей чертой всех процессов термоконтактного пиролиза является наличие теплоносителя, который нагревается в специальном аппарате. Затем нагретый теплоноситель транспортируется в реактор, где вступает в контакт с пиролизным сырьем. К теплоносителю предъявляются требования высокой теплоемкости, механической и термической прочности, низкой абразивной способности. В качестве теплоносителя применяются шамот, кокс, кварцевый песок и др.

7.4. Коксование нефтяных остатков

7.4.1. Назначение и основные типы установок коксования нефтяных остатков

Назначение процесса коксования. Образование кокса при термическом крекинге ограничивает возможности дальнейшего углубления процесса. Выход светлых продуктов при крекинге гудрона или мазута не превышает 35-40%. Если же установка термического крекинга работает в ре-

жиме висбрекинга, то выход светлых продуктов еще меньше.

Выход их можно значительно повысить, если при термическом разложении не опасаться образования кокса, не считать его вредным побочным продуктом. Технической формой такого деструктивного процесса является коксование – одна из разновидностей термических процессов.

При коксовании твердый углеродистый остаток – кокс является конечным продуктом разложения и образуется в значительных количествах. Наряду с коксом получают бензин, газойлевые фракции и газ.

Коксование позволяет утилизировать, превращая в светлые нефтепродукты не только прямогонные остатки, но и такие продукты, как асфальты и экстракты масляного производства. То обстоятельство, что при этом получается в качестве товарного продукта кокс, является в настоящее время достоинством процесса.

Типы установок. Существуют установки для трех типов процессов коксования: периодические, полунепрерывные, непрерывные.

Периодический процесс – наиболее старый из существующих процессов коксования. Коксование проводится в обогреваемых кубах, которые представляют собой горизонтальные аппараты диаметром 2-4,5 м и длиной 10-13 м. Сырье загружают в куб и постепенно подогревают его

снизу открытым огнем. При 300 °С начинается выделение дистиллятных паров, которое усиливается по мере разогревания куба. После того, как температура в паровой зоне куба достигнет 445-460 °С, начинается ее снижение.

Понижение температуры говорит о том, что выделение погоннов прекратилось и процесс образования коксового «пирога» в основном закончился. Дальнейший подогрев куба необходим для завершения процесса коксования, прокалки и подсушки кокса.

После прокалки, которая продолжается 2-3 ч, температуру в топке под кубом постепенно снижают, выключают форсунку и охлаждают куб. Для охлаждения подается сначала водяной пар, а затем воздух. Когда температура кокса понизится до 150-250 °С, приступают к его выгрузке. Выгрузка кокса из кубов почти не механизирована и представляет собой очень тяжелую, трудоемкую операцию.

По своему техническому уровню периодические кубовые установки давно устарели, однако некоторые коксовые кубы и батареи еще эксплуатируются. На кубовых установках получают кокс высокого качества, с низким содержанием летучих.

Полунепрерывный процесс коксования пришел на смену кубовым установкам. Он проводится в необогреваемых коксовых камерах (замед-

ленное коксование). Этот процесс известен еще с начала 30-х годов XX века. В настоящее время замедленным коксованием получают наибольшее количество нефтяного кокса во многих странах мира.

Сырье замедленного коксования нагревается в трубчатой печи до 500 °С и направляется в полый необогреваемый вертикальный цилиндрический аппарат – коксовую камеру (реактор). В камере сырье находится длительное время и за счет аккумулированного им тепла коксуется. С верха работающей камеры удаляются потоки легких дистиллятов. После заполнения реактора коксом на 70-90% поток сырья переключается на другую камеру, а из отключенной камеры выгружается кокс.

Процесс замедленного коксования имеет периодический характер по выгрузке кокса и непрерывный – по подаче сырья и выделению дистиллятных продуктов.

При *непрерывном коксовании* нагретое сырье вступает в контакт с подвижным, нагретым до более высокой температуры инертным теплоносителем и коксуется на поверхности этого теплоносителя. Кокс, отложившийся на поверхности теплоносителя, вместе с ним выводится из зоны реакции. Затем теплоноситель и отложившийся на нем кокс поступают в регенератор, где часть кокса выжигается. За счет тепла, выделившегося при сгорании,

происходит подогрев теплоносителя до требуемой температуры. Нагретый теплоноситель возвращается в зону реакции.

Поскольку основное количество тепла, необходимого для коксования, сообщается за счет контакта сырья с нагретым теплоносителем, сырье перед подачей в реактор можно подогреть до более низкой температуры, чем требуется при замедленном коксовании. Это облегчает переработку наиболее высоковязких, смолистых продуктов, например асфальтов масляного производства, которые быстро коксуются при подогреве в трубчатых печах.

На работающих установках непрерывного коксования теплоносителем является порошкообразный кокс с размером частиц до 0,3 мм, а коксование происходит в кипящем слое теплоносителя. Порошкообразный кокс легко перемещается внутри установки (из реактора в регенератор и обратно), что позволяет строить установки большой мощности.

Для перемещения коксового теплоносителя используется принцип пневмотранспорта. Движущей силой является поток пара или газа, захватывающий и несущий коксовые частицы. Существуют различные системы пневмотранспорта: в разреженном слое и в плотном слое.

При непрерывном коксовании в кипящем слое происходит одно-

временно три процесса: собственно коксование, сопровождающееся образованием продуктов разложения и уплотнения, прокалка кокса, благодаря которой из кокса удаляются летучие, и, наконец, вторичные реакции распада и уплотнения продуктов коксования, – находящихся в паровой фазе. Высокая температура коксового теплоносителя способствует испарению продуктов разложения и удалению их с поверхности коксовых частиц. Возможность образования продуктов вторичного происхождения уменьшается. Поэтому выход кокса при непрерывном коксовании меньше, чем при замедленном.

Выбор той или иной модификации процесса коксования для строительства на НПЗ зависит от того, какая цель при этом преследуется. Экономические показатели (себестоимость продукции, стоимость строительства, численность обслуживающего персонала) установок замедленного коксования и коксования в кипящем слое приблизительно одинаковы.

Достоинством замедленного коксования является больший выход кокса. При переработке одного и того же сырья замедленным коксованием можно получить в 1,5-1,6 раза больше кокса, чем при коксовании в кипящем слое.

Установки замедленного коксования строятся в тех случаях, когда необходимо удовлетворить потребность

в нефтяном коксе, а установки коксования в кипящем слое – для увеличения выработки светлых нефтепродуктов переработкой остатков.

Сырье коксования. Коксованию подвергаются высокомолекулярные нефтяные остатки: гудроны, крекинг-остатки термического крекинга, асфальты и экстракты с установок масляного производства, смолы пиролиза. Основными показателями качества сырья являются коксуемость, содержание серы и золы, вязкость.

Остатки, являющиеся сырьем коксования, состоят из высокомолекулярных углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, карбенов и карбоидов. Соотношение между составляющими сырья зависит от происхождения нефти, температуры и продолжительности процесса, при котором был получен остаток. Коксуемость и, следовательно, выход кокса при коксовании тем выше, чем больше в сырье смолисто-асфальтеновых веществ. Как, правило, коксуемость крекинг-остатка выше, чем гудрона. Экономически целесообразно, чтобы коксуемость сырья была не менее 10%. Однако если в сырье слишком много смолисто-асфальтеновых веществ и коксуемость превышает 20%, то это приводит к быстрому закоксуыванию печей нагрева сырья, а значит, и частым остановкам установки.

Для производства кокса, используемого в специальных целях, необхо-

димо особенно тщательно подбирать сырье, используя для коксования крекинг-остатки, полученные термическим крекингом дистиллятных продуктов, смолы пиролиза и т.п.

Основные потребители нефтяного кокса нуждаются прежде всего в малосернистом коксе, поэтому на коксование следует направлять остатки, содержащие не более 0,5-0,8% серы. В коксе, как правило, в 1,5 раза больше серы, чем в сырье. Поскольку промышленно освоенных процессов очистки кокса от серы еще не существует, установки коксования сооружаются в на стоящее время там, где имеется возможность обеспечить их малосернистым сырьем.

Состав и свойства продуктов.

Газ по составу аналогичен газу термического крекинга, однако в его составе несколько меньше олефиновых углеводородов. При более жестком режиме коксования (повышенной температуре) содержание непредельных углеводородов в газе растет. Так, повышение температуры коксования в кипящем слое с 520 до 540 °С приводит к увеличению выхода непредельных углеводородов с 45 до 52%.

Бензин содержит много непредельных углеводородов, что делает его недостаточно химически стабильным. Октановое число бензинов замедленного коксования составляет 68-72 пункта.

Керосино-газойлевые фракции (180-350, 350-450 °С) используются как компоненты газотурбинного топлива и сырье каталитического крекинга. Фракция 180-350 °С может быть направлена в дизельное топливо.

Тяжелый газойль (фракция выше 450 °С) используется как компонент котельного топлива.

Нефтяной кокс широко применяется в различных отраслях народного хозяйства: для производства электродов, абразивных материалов, карбидов, углеграфитовых материалов, ферросплавов. Расход кокса при производстве различных продуктов составляет: алюминия – 0,6 т кокса на 1 т продукции; карбида кремния – 1,4 т/т; карбида кальция – 0,7; графита – 1,25 т/т. Чтобы удовлетворить непрерывно растущую потребность в нефтяном коксе, ежегодно строятся новые установки коксования. В настоящее время в мире вырабатывается свыше 15 млн т/год нефтяного кокса.

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляют различные требования. Основными показателями качества кокса являются содержание серы, золы, влаги, летучих, гранулометрический состав, реакционная способность, пористость, удельное электрическое сопротивление и др. По содержанию серы коксы делят на малосернистые (до 1,0% S), среднесернистые (до 1,5%), сернистые (до 4,0% S), высокосер-

нистые (выше 4,0% S); по гранулометрическому составу – на кусковой (фракция с размером кусков выше 25 мм), «орешек» (фракция 6-25 мм), мелочь (менее 6 мм); по содержанию золы – на малозольные (до 0,5% золы), среднезольные (0,5-0,8), высокозольные (более 0,8%).

Кокс, используемый в производстве электродов, подвергается дополнительной обработке – прокаливанию в специальных печах при 1200-1300 °С. Прокалка может проводиться сразу же после получения кокса на НПЗ или у потребителя. При прокалке удаляются летучие, снижается электрическое сопротивление, устраняются усадочные явления. Прокалочные печи на алюминиевых и электродных заводах предназначены только для кокса с размером частиц выше 25 мм; коксовую мелочь, а она составляет около 50% кокса замедленного коксования, в этих печах прокалывать нельзя. Для прокалки коксовой мелочи сейчас используют камерные печи, ранее применявшиеся для получения искусственного газа из горючих сланцев на сланцеперерабатывающих предприятиях.

7.4.2. Технологическая схема и режим работы установок замедленного коксования

Технологическая схема. Схема установки приводится на рис. 7.6. Сырье коксования подается насосом

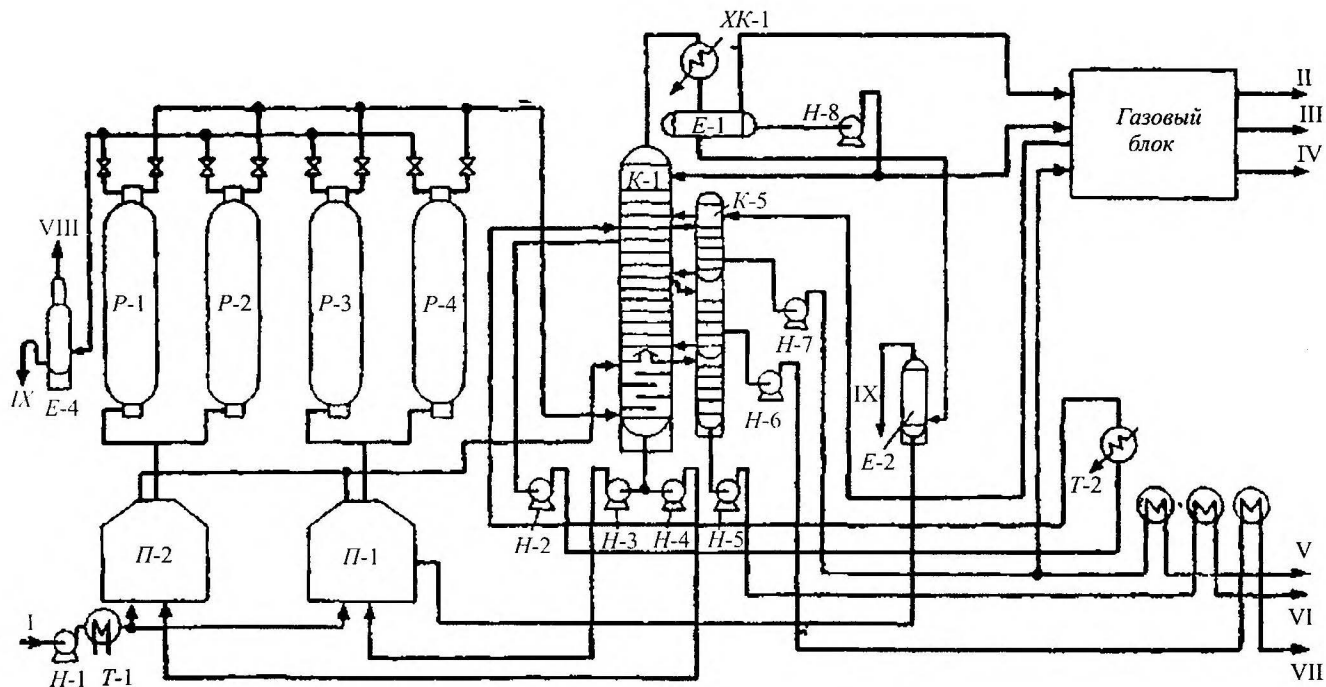


Рис. 7.6. Технологическая схема установки замедленного коксования: I – сырье; II – сухой газ; III – головка стабилизации; IV – стабильный бензин; V – фракция 188–350 °С; VI – фракция 350–450 °С; VII – фракция выше 439 °С; VIII – водяной пар; IX – вода

рона, содержащего меньше асфальтенов, продолжительность первого периода составляет при тех же температурах нагрева сырья соответственно 8-9 и 5-6 ч.

При дальнейшей работе подаваемое в камеру сырье проходит через все более высокий слой жидкости, в котором интенсивно происходят реакции деструкции. Вязкость жидкого остатка постепенно повышается, в нем накапливаются коксообразующие вещества, и этот остаток постепенно превращается в кокс. Второй период коксования отличается постоянным выходом и качеством продуктов разложения. Когда камера заполняется коксом примерно на 80%, поток сырья с помощью специального четырехходового крана переключают на другую камеру. В отключенной реакционной камере коксообразование из-за понижения температуры замедляется. В верхней части камеры в этот период откладывается губчатая рыхлая масса кокса. Всего по высоте камеры насчитывается три слоя кокса – нижний, образовавшийся в первый период, средний – во второй период и верхний слой, который откладывается в конце при охлаждении камеры. Кокс в верхнем слое наименее прочен, содержит много летучих соединений и обладает повышенной зольностью, так как он образовался за счет коксования смолисто-асфальтеновых веществ. Зольные элементы и

сера, как правило, концентрируются в этих веществах.

После отключения камеры, заполненной коксом, ее продувают водяным паром для удаления жидких продуктов и нефтяных паров. Удаляемые продукты поступают сначала в колонну *K-1*. После того как температура кокса понизится до 400-405 °С, поток паров отключается от *K-1* и направляется в емкость *E-4*. Водяным паром кокс охлаждается до 200 °С, после чего в камеру начинают подавать воду. Вода подается до тех пор, пока вновь подаваемые порции воды не перестанут испаряться. Сигналом о прекращении испарения служит появление воды в сливной трубе *E-4*.

Закончив охлаждение, приступают к выгрузке кокса из камеры. Для очистки камер применяется гидравлический метод. Пласты кокса разрушаются струей воды, имеющей давление до 15 МПа. Над каждой камерой (рис. 7.7) установлены буровые вышки высотой 40 м, предназначенные для подвешивания бурового оборудования. Конструкция вышки и бурового оборудования, применяемого для удаления кокса, аналогична оборудованию для добычи нефти из скважин. На вышке закрепляется гидродолото, с помощью которого в слое кокса пробуривается центральное отверстие. Размеры отверстия достаточны для свободного прохода гидрорезака. После пробуривания отверстия гидродолото снимают и

заменяют гидрорезаком. Гидрорезак снабжен соплами, из которых подаются сильные струи воды, направляемые к стенкам камеры. Гидрорезак перемещается по камере, полностью удаляя со стенок кокс.

Далее кокс транспортируется по схеме, приведенной на рис. 7.8. Удаленные из камеры кокс и вода через

разгрузочный люк диаметром 1,4 м попадают в дробилку Д-1, где кокс дробится на куски размером не более 250 мм.

Раздробленный кокс поступает на скребковый конвейер СК-1, снабженный обезвоживающими днищами. Через днища вода удаляется, а кокс элеватором подается в двухситовой

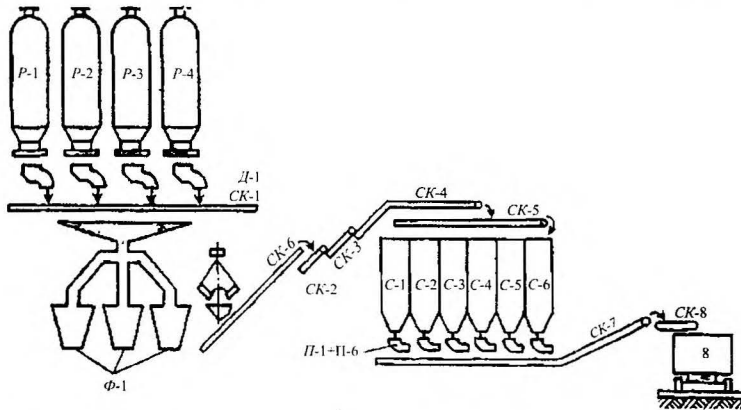


Рис. 7.8. Схема транспортирования кокса на установке замедленного коксования:

Р-1 – Р-4 – реакционные камеры; Д-1 – питатель-дробилка;

СК-1 – СК-8 – скребковые конвейеры; С-1 – С-6 – ситовые башни склада кокса;

П-1 – П-6 – питатели; Ф-1 – фильтр-отстойник; В – железнодорожный вагон

грохот, где сортируется на три фракции: выше 25, 25-6 и 6-0 мм.

Вода, удаленная через обезвоживающие днища, содержит коксовую мелочь, которую в специальных фильтрах-отстойниках отделяют от воды и переносят грейферным краном в бункер коксовой мелочи. Вода из отстойников возвращается в цикл. Коксовую камеру, из которой выгружен кокс, спрессовывают и прогревают острым водяным паром. Подава-

емый в камеру пар вытесняет находящийся в ней воздух. Затем в течение некоторого времени через камеру пропускают горячие пары продуктов коксования из работающей камеры. Пройдя через подготавливаемую камеру, эти пары поступают затем в ректификационную колонну К-1. Когда подготавливаемая камера прогреется до 360 °С, заканчивается образование кокса в работающей камере. В этот момент камеры переключают.

ГЛАВА 8. ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

8.1. Катализ и катализаторы

Большинство химических превращений углеводородов нефти, имеющих практическое значение, осуществляется в присутствии катализаторов. Катализаторы позволяют снижать энергию активации химических реакций и тем самым значительно повышать их скорость. В этом вся природа катализа. Проведение реакции в присутствии катализаторов позволяет также резко снижать температуру процесса. Для реакций, характеризующихся положительным тепловым эффектом (полимеризация, гидрирование, алкилирование и др.), это имеет особо важное значение, так как высокие температуры с термодинамической точки зрения для них неблагоприятны. Следовательно, катализаторы в данном случае и ускоряют процесс, и способствуют достижению наиболее высоких равновесных концентраций. Следует, однако, не забывать, что сдвигать положение равновесия катализаторы не могут, они в равной степени ускоряют как прямые, так и обратные реакции. Любой катализатор активно взаимодействует

с исходными реагентами, но его участие в процессе ограничивается только начальными стадиями превращений. В последующих стадиях он полностью регенерируется и может вновь взаимодействовать с молекулами реагирующих веществ. Этим и объясняется, что небольшого количества катализатора достаточно для получения очень больших количеств конечного продукта реакции. Факт снижения энергии активации химической реакции за счет образования промежуточных систем с участием катализатора является несомненным. Однако характер самого взаимодействия с катализатором может быть самым разнообразным.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При *гомогенном катализе* катализатор и реагирующие вещества образуют однородную систему, например газовые смеси или жидкие растворы. При *гетерогенном катализе* катализатор чаще всего находится в твердой фазе, а реагирующие вещества – в газообразном или парообразном состоянии, т.е. в другой фазе. Возможны случаи, когда реагенты и катализатор – не смешиваю-

щиеся между собой жидкости. В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности главным образом осуществляются гетерогенные каталитические процессы.

Для удобства рассмотрения механизма катализа принято все каталитические реакции делить на кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

Кисотно-основными, или ионными, называются такие каталитические реакции, которые объясняются присоединением или отщеплением иона водорода (протона), а также реакции, при которых свободная пара электронов у реагирующих веществ или катализатора перемещается без разобщения электронов, образуя координационную связь в комплексном соединении. Согласно теории Льюиса, кислотами называются соединения, молекулы которых способны присоединять электронную пару, т.е. включать ее в электронную оболочку одного из своих атомов.

Основаниями называются такие соединения, в молекуле которых имеется неподеленная пара электронов, способная внедряться в электронный слой одного из атомов кислоты. Это наиболее общая трактовка понятий кислоты и оснований. С такой точки зрения в группу кислот помимо обычных кислых веществ попадают и такие соединения, не содержащие

водорода, как $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 . Все эти вещества – комплексообразующие катализаторы.

К кислотно-основным каталитическим реакциям можно отнести каталитический крекинг, полимеризацию, изомеризацию, гидратацию углеводородов и ряд других превращений.

Окислительно-восстановительными называются такие реакции, которые связаны с переходом электронов, т.е. протекают с разъединением электронной пары при разрыве валентной связи. К ним относятся многочисленные каталитические процессы окисления, гидрирования, дегидрирования и др.

Гомогенный катализ. Механизм гомогенного катализа хорошо объясняется теорией промежуточных химических соединений. По этой теории катализатор с реагирующим веществом образует неустойчивое реакционноспособное промежуточное соединение. Энергия активации этого процесса ниже энергии активации некаталитической основной реакции. В дальнейшем промежуточное соединение распадается или реагирует с новой молекулой исходного вещества, освобождая при этом катализатор в неизменном виде. Эти превращения также характеризуются сравнительно малой энергией активации.

Гетерогенный катализ. При гетерогенном катализе все изменения и превращения веществ происходят на поверхности раздела твердой фазы катализатора и газовой (паровой) фазы реагирующих веществ и в значительной мере связаны с явлением сорбции. Процесс можно расчленить на следующие пять этапов:

1) движение (диффузия) реагирующих молекул к поверхности катализатора;

2) активированная адсорбция (хемосорбция) реагирующих веществ на поверхности катализатора;

3) химическая реакция на поверхности катализатора;

4) десорбция (снятие с поверхности катализатора) продуктов реакции;

5) диффузия продуктов реакции в глубь газовой фазы.

Очевидно, скорость всего процесса определяется скоростью самого медленного этапа. Здесь различают два случая. Если диффузия исходных и конечных продуктов протекает быстрее, чем сама каталитическая реакция, то скорость процесса целиком зависит от состава и свойств поверхности катализатора. В этом случае говорят, что процесс протекает в кинетической области. Наоборот, если диффузия происходит медленнее, чем завершаются все превращения на поверхности катализатора, то общая скорость реакции будет определяться скоростью диффузии. В этом случае

говорят, что процесс протекает в диффузионной области. Снижение энергии активации в гетерогенных каталитических реакциях достигается в результате сложных физико-химических процессов, характеризующих стадию активированной адсорбции (хемосорбции).

Хемосорбция – это образование достаточно прочного мономолекулярного слоя реагирующих веществ на поверхности катализатора. Хемосорбированные молекулы качественно отличны от молекул, находящихся в диффузионном слое. Хемосорбция протекает за счет валентных сил катализатора и по сути дела близка к настоящей химической реакции. Она характеризуется определенной энергией активации и ее следует отличать от обычной физической сорбции (адсорбции или абсорбции), которая не оказывает заметного влияния на прочность связей атомов в молекулах сорбированных веществ. Хемосорбция, наоборот, приводит к значительному ослаблению связей в реагирующих молекулах.

Различные теории катализа стремятся объяснить сущность хемосорбции и характер изменений, происходящих в хемосорбированных молекулах. Интересно отметить, что еще в 1886 г. Д.И. Менделеев писал о том, что на поверхности катализатора происходит деформация молекул реагирующих веществ, повышающая их

реакционную способность. Именно этот принцип деформации молекул и положен в основу многих современных теорий катализа. В результате деформации молекулы поляризуются, связи в них ослабевают и иногда разрываются, что приводит к появлению радикалов или атомов. Нередко в результате хемосорбции образуются нестойкие промежуточные соединения из молекул катализатора и сорбированного вещества. В этих случаях механизм гетерогенного катализа аналогичен механизму гомогенного катализа.

Активированная адсорбция молекул реагирующих веществ происходит не на всей свободной поверхности твердого катализатора, а только на так называемых активных центрах, где запас свободной энергии больше. Это могут быть острые углы, пики, различные неровности, ребра кристаллов, химически неоднородные участки и т.д. В целом, чем сильнее развита общая поверхность, тем больше на ней активных центров. Поэтому повышение активности катализаторов часто связано с его высокой степенью измельчения и хорошо развитой пористой структурой.

Таким образом, общий принцип действия гетерогенных катализаторов заключается в том, что молекулы реагирующих веществ, сталкиваясь с активными центрами катализатора, могут образовать различные нестой-

кие промежуточные соединения (радикалы или ионы). От реакционной способности и природы этих соединений зависят и скорость протекающих реакций, и состав конечных продуктов.

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

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

Активность катализатора характеризует его производительность. Чем активнее катализатор, тем меньше его нужно для превращения определенного количества исходных веществ в конечные продукты за единицу времени. Активность твердого катализатора зависит главным образом от состояния его поверхности. Катализаторы обычно применяются в виде таблеток, шариков или зерен небольших размеров. Для увеличения поверхности катализатор часто наносят на подложку (*носитель*), обладающую пористой поверхностью. В качестве носителей применяют активированный уголь, пемзу,

кизельгур, окись алюминия, силикагель и искусственные цеолиты различных марок. Носитель повышает активность катализатора, придает ему механическую прочность и уменьшает его расход. Активность многих катализаторов удается повысить добавлением небольшого количества так называемых *промоторов*, или *активаторов*. Действие активаторов может быть различным. Одни вещества увеличивают внутреннюю поверхность катализатора, т.е. воздействуют на его структуру и способствуют ее сохранению во время работы. Такие промоторы получили название *структурных*. Другие активаторы изменяют химический состав поверхности катализатора, увеличивают число активных центров. Такие активаторы получили название *химических*.

Активность катализаторов обычно определяют на лабораторных установках, где происходит тот технологический процесс, для которого предназначен данный катализатор. Активность оценивают по выходу целевого продукта или конверсии исходного сырья. Иногда испытуемый образец сравнивают с эталонным, активность которого известна. Активность катализаторов каталитического крекинга характеризуется так называемым *индексом активности* – выходом [в % масс. от сырья] фракции до 200 °С, полученной в результате каталити-

ческого крекинга эталонного сырья в стандартных условиях на лабораторной установке.

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

Продолжительность работы разных катализаторов различна. Так, например, алюмосиликатный катализатор для каталитического крекинга теряет активность через 10-15 мин., а вольфрамовые катализаторы деструктивной гидрогенизации работают 2-3 года. Спад активности катализатора (дезактивация) часто называется его *утомлением* или старением. Причины этого явления различны. Чаще всего снижение активности катализатора наступает в результате отложения на его активных центрах продуктов реакции (кокса, смолы, парафинов и т.д.) или в силу воздействия некоторых примесей в сырье, называемых каталитическими ядами. Последние особенно опасны, так как достаточно их ничтожного количества для полной дезактивации катализатора. Это заставляет весьма внимательно относиться к составу сырья. Часто для предотвращения отравления катализатора приходится исходное сырье подвергать допол-

нительной очистке. Действие каталитических ядов объясняется их необратимой адсорбцией на активных центрах катализатора. Наиболее чувствительны к ядам металлические катализаторы, содержащие *Fe*, *Co*, *Ni*, *Pd*, *Ir*, *Pt*, *Cu*, *Ag*. Часто встречаются следующие каталитические яды: сероводород и другие сернистые соединения, окись углерода, азотистые основания, галогены, соединения фосфора, мышьяка и сурьмы, а также металлы (*Ni*, *Fe*, *V*), содержащиеся в тяжелом нефтяном сырье.

К причинам дезактивации катализаторов относятся также изменение структуры его поверхности, спекание и другие процессы, которые приводят к уменьшению поверхности или числа активных центров и могут быть вызваны условиями данного технологического процесса, главным образом температурой.

Восстановление активности катализатора называется *регенерацией*. Способы регенерации различны. Угlistые и смолистые отложения выжигают с поверхности катализатора в токе воздуха. Окисленные катализаторы восстанавливают действием водорода при определенной температуре. Катализаторы, содержащие редкие элементы (например, торий), регенерируют химическим путем. Редкий элемент извлекают из отработанного катализатора и вновь используют для приготовления свежих порций этого же катализатора.

В качестве катализаторов применяются разнообразные вещества: восстановленные металлы, окислы, кислоты, основания, соли, сульфиды металлов, некоторые органические соединения. Подбор катализаторов, изучение условий их изготовления и применения, пути регенерации и другие вопросы, связанные с катализом, – все это в настоящее время неотъемлемая часть нефтехимической технологии.

8.2. Каталитический крекинг

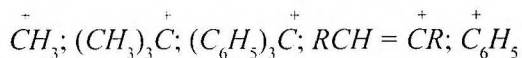
8.2.1. Химические основы процесса каталитического крекинга

Каталитический крекинг в настоящее время является одним из основных вторичных процессов нефтепереработки, приобретающего особенно большое значение в связи с развитием процессов углубленной переработки нефти.

Для определения роли катализаторов в этом процессе целесообразно рассмотреть образующиеся в нем продукты и сравнить эти данные с соответствующими показателями для термического крекинга (табл. 8.1). Различия в получаемых продуктах и характере протекающих реакций очень велики, что объясняет только разные механизмы протекания этих процессов.

Как было сказано выше, для термического крекинга точно установлен радикально-цепной механизм с участием свободных радикалов. Сегодня общепризнанно, что каталитический крекинг, в отличие от термического крекинга, протекает по цепному карбокатионному механизму. Установлено, что углеводороды в условиях процесса наряду с крекингом вступают также в реакции алкилирования, изомеризации, полимеризации и деалкилирования. Карбокатионный механизм хорошо согласуется с современными экспериментальными

наблюдениями и позволяет объяснить характерные особенности каталитического крекинга. Карбокатионы можно представить как органические катионы с зарядом, в большей или меньшей степени ассоциированным с углеродным атомом. Различают классические карбокатионы (ионы карбения) и неклассические катионы (ионы карбония). Термин карбокатион включает оба этих понятия и является общим для обозначения положительно заряженных органических частиц. Ионы карбения могут быть ди- и трикоординированными:



В противовес ди- и трикоординированным ионам карбения ионы карбония ассоциированы с углеродными атомами с четырьмя или пятью лигандами, например, типа C^+H_5 . Образование и существование этих частиц возможно в суперкислотных средах. В отличие от достаточно хорошо изученных классических карбокатионов (ионы карбения) неклассические карбокатионы (ионы карбония) исследованы менее полно.

Для каталитического крекинга определяющую роль играют образование и превращения карбениевых ионов. Ионы карбения являются пло-

скими или почти плоскими с тремя sp^2 -гибридными связями. В таких структурах взаимодействие соседних групп с вакантной p -орбиталью карбениевого иона вносит вклад в стабилизацию иона путем делокализации заряда. Это возможно благодаря атомам, имеющим неподеленные электронные пары, либо путем гиперконъюгации, либо конъюгации с деформированными связями или с электронной системой путем аллильной стабилизации. Стабилизирующее влияние алкильных групп обусловлено сочетанием гиперконъюгации и индукционного эффекта (+I).

Таблица 8.1

**Сравнительная оценка процессов термического
и каталитического крекинга**

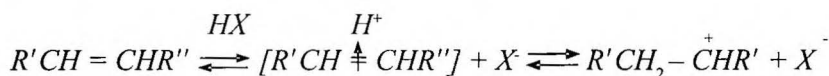
	Термический крекинг	Каталитический крекинг
<i>Условия процесса</i>		
Температура, °С	470-540	450-525
Давление, МПа	2,0-7,0	0,06-0,14
<i>Характеристика получаемых продуктов и протекающих реакций при крекинге отдельных компонентов нефти</i>		
<i>n</i> – Гексадекан	Основные продукты – углеводороды C_2 . В больших количествах образуется CH_4 . Олефины C_4-C_{15} . Продукты с разветвленной цепью отсутствуют	Основные продукты – углеводороды C_3-C_6 . Олефины выше C_4 отсутствуют. Парафины с разветвленной цепью
Алифатические углеводороды	Небольшое количество ароматических углеводородов при 500 °С	Значительное количество ароматических углеводородов при 500 °С
Нафтены	Крекинг идет медленнее, чем для соответствующих парафинов	Скорость крекинга примерно такая же, как и для соответствующих парафинов
Алкилароматические углеводороды	Крекинг протекает только в боковых цепях	Доминирует реакция деалкилирования
<i>n</i> – Олефины	Медленная изомеризация двойных связей. Небольшая скелетная изомеризация	Быстрая изомеризация двойных связей. Быстрая скелетная изомеризация
<i>Характеристика конечных продуктов крекинга</i>		
Газ	Главным образом фракция C_1-C_2	В основном фракция C_3-C_5
Бензин	Содержит значительное количество алканов нормального строения, алкенов, диенов	Содержит много разветвленных алканов и аренов
Легкий газойль		Богат полициклическими аренами

Карбениевые ионы в условиях каталитического крекинга могут образоваться в результате двух основных типов реакции: 1) присоединение катиона (протона) к ненасыщенной молекуле; 2) отрыв гидрид-иона от нейтральной молекулы.

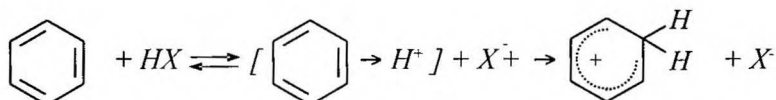
Присоединение протона к ненасыщенной молекуле (олефину) зависит от силы кислоты, наличия аген-

тов, стабилизирующих образовавшийся новый катион, химической инертности и диэлектрической проницаемости среды.

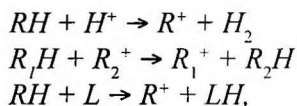
Протонирование олефинов протекает путем атаки протона π -электронов двойной связи. Это приводит к образованию промежуточного π -комплекса и далее нового алкильного катиона:



В случае протонирования ароматической молекулы заряд будет делокализован по кольцевой структуре:



Второй способ образования карбениевых ионов – отрыв гидрид-иона от нейтральной молекулы, реализуется при взаимодействии последней с сильными брэнстедовскими и льюисовскими кислотами (кислотные центры брэнстедовского и льюисовского типа катализаторов) или карбкатионами:



где L – кислота Льюиса, например $AlCl_3$,

Эти реакции инициирования крекинга кислотными центрами (брэнстедовского и льюисовского типа) катализаторов играют важную роль на начальных стадиях процесса.

8.2.2. Реакции, протекающие при каталитическом крекинге

Карбениевые ионы чрезвычайно реакционноспособные соединения. Константа скорости ионных реакций на несколько порядков выше аналогичных радикальных реакций. Об относительной устойчивости ионов карбения можно судить по теплоте их образования (в кДж/моль):

CH_3^+	1097	$CH_3CH_2CH_2CH_2^+$	883
$CH_3CH_2^+$	955	$CH_3^+CH_2CHCH_3$	812
$CH_3CH_2CH_2^+$	917	$(CH_3)_3C^+$	737
$CH_3^+CHCH_3$	833	$(CH_3)_3C^+CH_2$	812

Как следует из этих данных, стабильность карбениевых ионов возрастает в последовательности: первичный < вторичный < третичный.

Характер превращений углеводородов, протекающих в условиях каталитического крекинга, определяется реакциями карбениевых ионов. Основными реакциями карбениевых ионов являются моно- и бимолекулярные реакции переноса (отрыва) гидрид-ионов и алкил-анионов (изомеризация, диспропорционирование), реакции разрыва C-C-связи (мономолекулярный распад по β -правилу), бимолекулярные реакции

замещения и присоединения (полимеризация, алкирование).

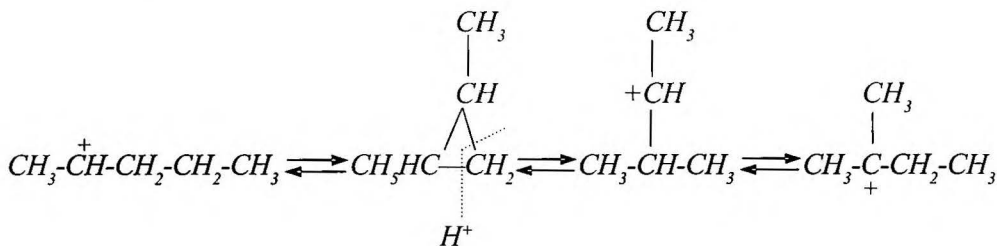
Реакции изомеризации. Существенное отличие карбениевых ионов от радикалов – их способность к реакциям изомеризации (изомеризация заряда, скелетная изомеризация), которые проходят по механизму мономолекулярного переноса (отрыва) гидрид-ионов и алкиланионов.

Изомеризация заряда карбениевых ионов осуществляется путем 1-2 гидридного сдвига вдоль углеводородной цепи (мономолекулярный перенос гидрид-иона).



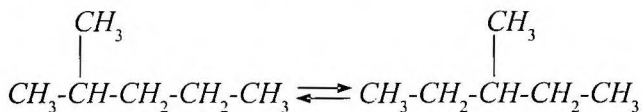
Скелетная изомеризация (изомеризация цепи) путем перемещения метильной группы обычно приводит к образованию более разветвленных карбениевых ионов. Скорость такого процесса примерно в 1000 раз меньше, чем скорость гидридного сдвига

(изомеризация заряда). Для данного процесса принят механизм, включающий образование промежуточных протонированных циклопропановых колец. Например, образование изопентана из n-пентана может протекать следующим образом:



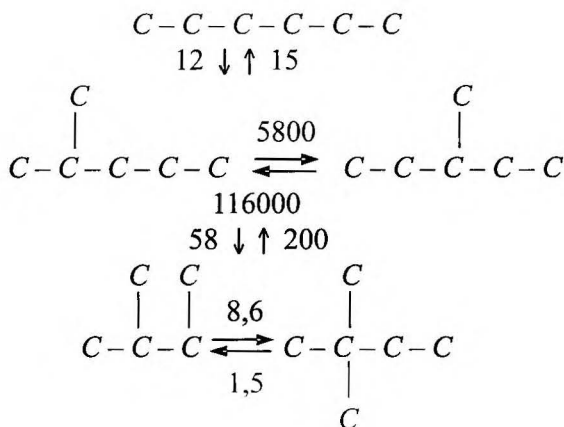
Другой тип изомеризации заключается в изменении углеводородного скелета, имеющего, по крайней мере,

один третичный атом углерода, который изменяет свое положение в молекуле:



Поскольку такую изомеризацию осуществить легче, чем превращение вторичного углеродного атома в третичный, возможно использование менее активных катализаторов. На катализаторах, инициирующих оба типа изомеризации, быстрее протекают процессы, связанные с изменением

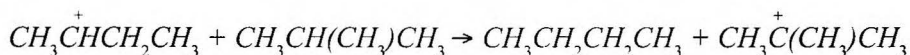
положения третичного углеродного атома, чем с превращением вторичного в третичный. Например, в присутствии катализатора, содержащего HF и 10% BF₃, протекают следующие типы изомеризации гексана (цифрами обозначены относительные скорости):



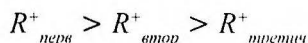
Следовательно, распределение продуктов реакций, в том числе изомеризации, должно зависеть не только от температуры, но и от активности катализатора. Вероятно, можно влиять на селективность, меняя силу кислоты в катализаторе. Это особен-

но важно при использовании твердых катализаторов, кислотная сила которых легко изменяется различными способами обработки.

Реакцию бимолекулярного переноса (отрыва) гидрид-иона можно проиллюстрировать следующим образом:



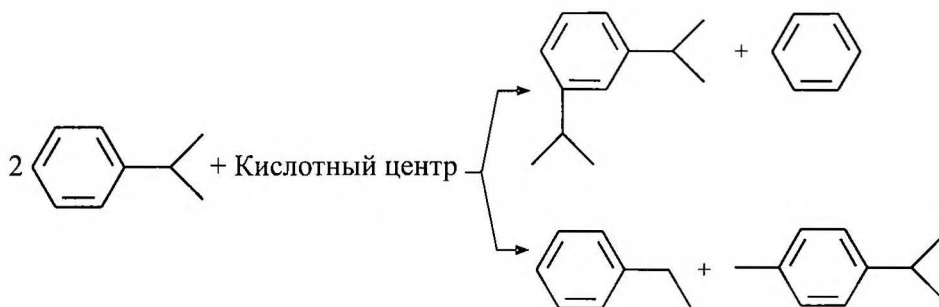
Активность карбкатиона в реакции отрыва гидрид-иона от молекулы углеводорода снижается в ряду:



Значение реакций такого типа обусловлено их большим значением при развитии цепного процесса, начинающегося после появления первого карбениевого иона на поверхности катализатора. Установлено, что реакция гидридного переноса очень быстрая, а скорость отрыва вторичного водорода третичным карбениевым ионом примерно одинакова для

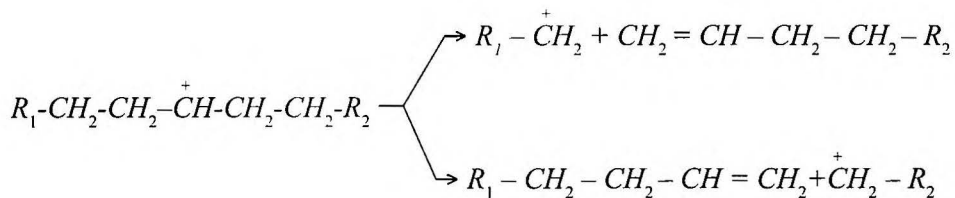
всех алканов нормального строения. Третично-третичный гидридный перенос протекает быстрее вторично-третичного, а тот, в свою очередь, быстрее первично-вторичного, т.е. на скорость отрыва гидрид-иона влияют соседние группы, которые способствуют стабилизации получаемого иона.

Примером реакции бимолекулярного переноса (отрыва) алкиланионов является реакция диспропорционирования, играющей существенную роль при крекинге алкилароматических углеводородов, например, при крекинге кумола:



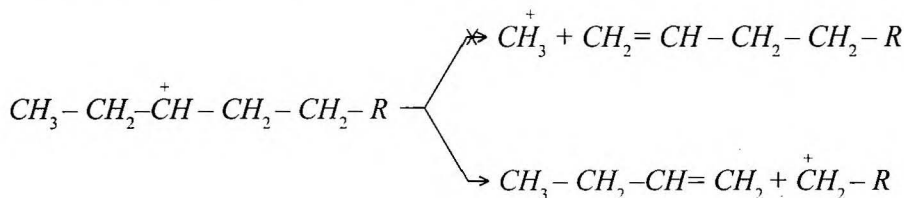
Реакции разрыва связи углерод – углерод (реакции крекинга). Самым характерным типом ре-

акции крекинга является распад по β -правилу: распад карбениевых ионов по наиболее слабой связи β -C-C.



Образующиеся олефины содержат двойную связь у первого углеродного атома и переходят в газовую фазу; на поверхности катализатора остается карбениевый ион с меньшим числом

атомов углерода, чем исходный. Крекинг протекает таким образом, что образуется наиболее стабильный, из двух возможных, карбениевый ион:



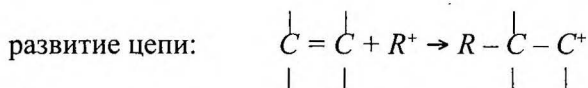
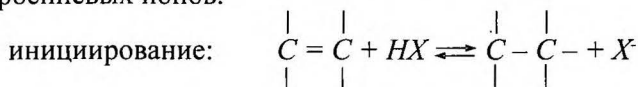
Образовавшийся карбениевый ион может десорбироваться или изомеризоваться в более стабильную конфигурацию, либо снова крекироваться. Реакция эндотермична. Склонность к распаду снижается при переходе от первичного иона ко вторичному и от вторичного к третичному. Сопоставление энергетики распада (эндотермическая реакция) и изомеризации (экзотермическая реакция) карбениевых ионов показывает, что изомеризация должна предше-

ствовать в большинстве случаев распаду. Преимущественное образование третичных карбкатионов и их устойчивость должны приводить к накоплению изоструктур при распаде неразветвленных алкильных карбениевых ионов с большим числом углеродных атомов.

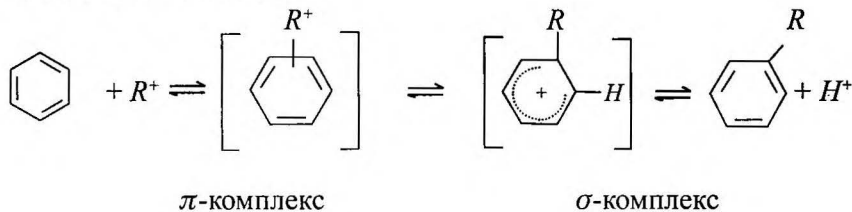
Бимолекулярная реакция присоединения карбениевых ионов к ненасыщенным соединениям приводит к образованию новой связи C-C. К этому типу реакции относятся

реакции полимеризации олефинов и алкилирование парафинов и ароматических углеводородов с участием карбениевых ионов.

Полимеризация олефинов включает следующие последовательные стадии:



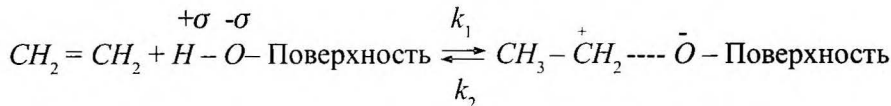
Алкилирование ароматических углеводородов протекает с образованием промежуточных π - и σ -комплексов:



В случае твердого кислотного катализатора механизм процесса можно представить следующим образом.

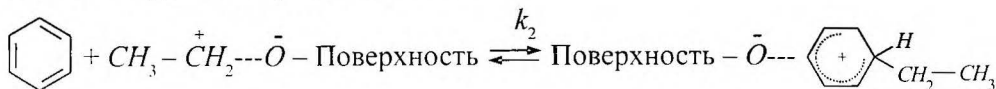
Вначале происходит сорбция алкилирующего агента на кислотном

центре поверхности катализатора. В случае твердого кислотного катализатора активный центр – кислотный центр Бренстеда, а адсорбируемый продукт – карбениевый ион:

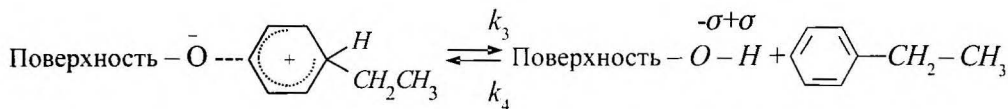


Если поверхностное равновесие карбениевого иона устанавливается быстро, суммарная скорость реакции лимитируется скоростью взаимо-

действия бензольного кольца с карбениевым ионом, а не скоростью образования карбениевого иона:



Затем следует десорбция и в результате образуется алкилароматический углеводород и регенерируется исходный кислотный центр Бренстеда катализатора:



8.2.3. Каталитический крекинг алканов

Первичным актом при крекинге алканов является образование карбкатиона (инициирование процесса). Для твердых кислотных катализаторов (цеолитов) предложены следующие гипотезы инициирования процесса:

– карбениевый ион образуется при отрыве гидрид-иона сильным кислотным центром Бренстеда с образованием в качестве продукта водорода;

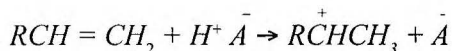
– исходный ион представляет собой пентакоординированный углерод (карбониевый ион), образующийся присоединением протона, отрываемого от сильного центра Бренстеда;

– карбениевый ион образуется благодаря адсорбции на центрах Брен-

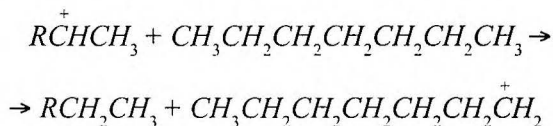
стеда олефинов, полученных при термическом крекинге исходного вещества;

– карбкатион образуется при поляризации молекулы сырья под воздействием сильных электрических полей в порах цеолита.

Наиболее принята гипотеза, основанная на образовании карбениевых ионов из олефинов при термическом распаде в газовой фазе, на кислотных центрах Бренстеда. Образующиеся олефины присоединяют протоны, находящиеся на катализаторе (центры Бренстеда) и превращаются в карбкатионы:



Образовавшийся ион карбения отрываает гидрид-ион от молекулы исходного алкана:



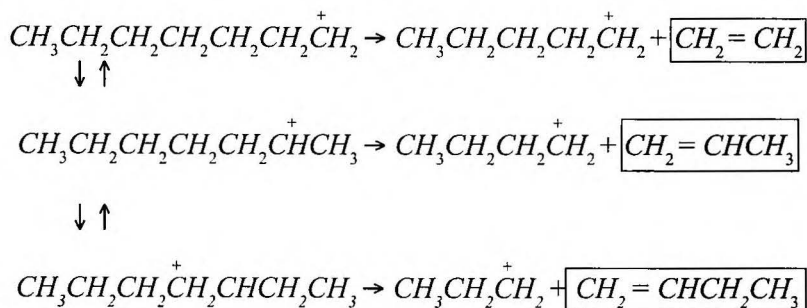
Далее реакция развивается по цепному пути. Образовавшийся ион карбения подвергается β -распаду с

образованием небольших карбкатионов и газообразных α -олефинов. При этом одновременно протекают

реакции изомеризаций карбениевых ионов.

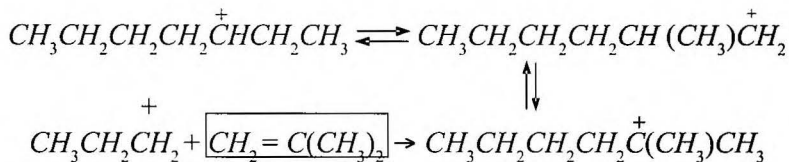
Изомеризация происходит как путем перемещения гидрид-иона (изомеризация заряда), так и при переме-

щении метиланиона (скелетная изомеризация). Тепло, выделяющееся при изомеризации, затрачивается на расщепление. Превращение протекает по схеме:



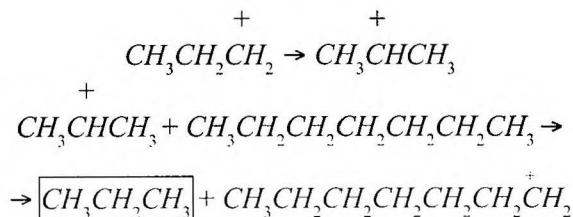
Высокая скорость изомеризации ионов приводит к тому, что этилена – продукта распада первичного карбкатиона – образуется очень мало.

Скелетная изомеризация дает продукты с разветвлением углеводородного скелета:



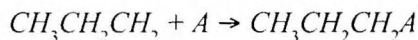
Чередование экзотермической изомеризации и эндотермического β -распада продолжается до образования карбкатионов, содержащих 3-5 атомов водорода. Тепловой эффект изо-

меризации этих ионов уже не компенсирует затрат тепла на расщепление. Поэтому карбкатионы C_3 - C_5 после изомеризации отрывают гидрид-ион от молекулы исходного углеводорода:



Затем весь цикл процесса повторяется. Обрыв цепи происходит при

встрече карбкатиона с анионом катализатора:



Первая стадия – отрыв гидрид-иона от алкана – протекает быстрее в том случае, если гидрид-ион отрывается от третичного углеродного атома. Поэтому скорость крекинга разветвленных алканов выше, чем нормальных. Вместе с тем и распад ионов наиболее легко идет с отщеплением третичных карбкатионов, в результате чего в продуктах распада нормальных алканов с числом атомов углерода четыре и более преобладают изоструктуры. Скорость каталитического крекинга алканов на один-два порядка выше скорости их термического крекинга.

крекинга алканов с равным числом атомов углерода и увеличивается при наличии третичного атома углерода.

Стадия инициирования – возникновения карбкатионов – для насыщенных алканов и циклоалканов протекает одинаково.

За счет термического крекинга возникает небольшое количество алкенов, которые, присоединяя протон от катализатора, превращаются в карбкатионы.

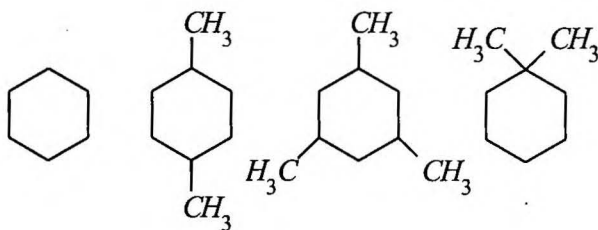
Образовавшиеся ионы карбения отрывают гидрид-ионы от молекулы циклоалкана.

Отщепление гидрид-иона от третичного углеродного атома протекает легче, чем от вторичного, поэтому глубина крекинга возрастает с увеличением числа заместителей в кольце.

8.2.4. Каталитический крекинг циклоалканов

Скорость каталитического крекинга циклоалканов близка к скорости

Строение молекулы:



Глубина крекинга, %

47

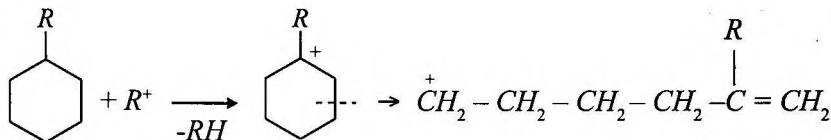
75,6

78,6

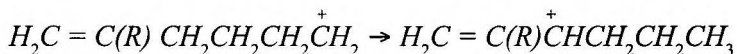
51,8

Распад циклогексильного иона 1) с разрывом кольца; 2) без разрыва кольца. может происходить двумя путями:

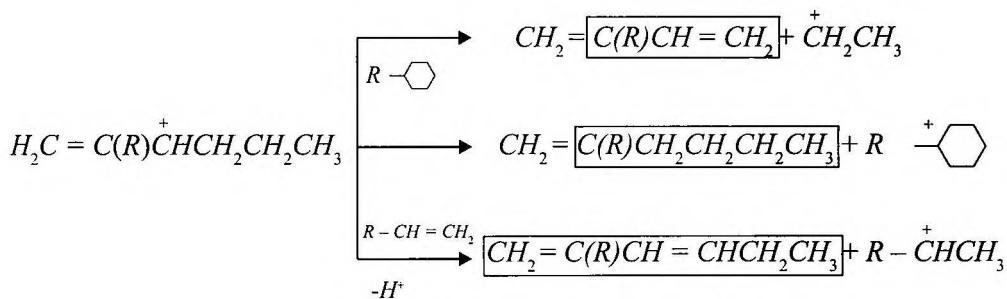
1)



При разрыве β -C-C- связи образуется алкенильный ион, который легко изомеризуется в ион аллильного типа:

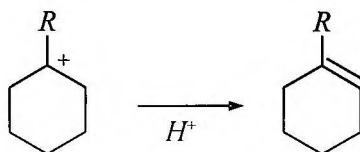


Последний может расщепиться по β -правилу, оторвать гидрид-ион от исходного углеводорода или передать протон молекуле алкена или катализатора:



При крекинге по этому пути из гомологов циклогексана образуются алкены и диены.

2) Циклогексильный ион может передать протон алкenu или катализатору и превратиться в циклоалкен:



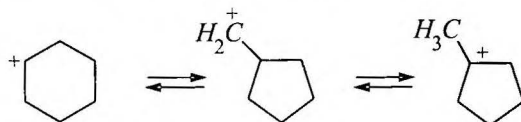
Этот путь энергетически выгоднее, чем распад по C-C-связи (1).

Циклоалкены крекируются быстрее, чем циклоалканы, со значительным выходом аренов.

Выход аренов достигает 25% и более от продуктов превращения

циклогексанов, а газы крекинга циклоалкенов содержат повышенное по сравнению с газами крекинга алканов количество водорода.

Наблюдается также изомеризация циклогексанов в циклопентаны и обратно:

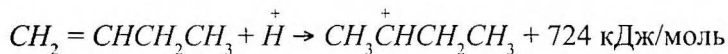


Циклопентаны в условиях каталитического крекинга более устойчивы, чем циклогексаны. При наличии длинных боковых цепей в молекуле циклоалкана возможны изомеризация боковой цепи и деалкилирование молекулы.

Бициклические циклоалканы ароматизируются в большей степени, чем моноциклические. Так, при каталитическом крекинге декалина (500 °С) выход аренов составляет ≈33% на превращенный декалин. Еще больше ароматических соединений (87,6%) образуется при крекинге в тех же условиях тетралина.

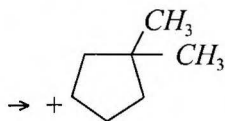
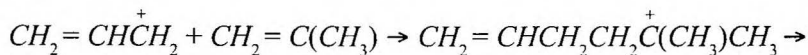
8.2.5. Каталитический крекинг алкенов

Алкены не содержатся в нефтяных фракциях, но образуются при термическом разложении алканов и циклоалканов, и их термокаталитические превращения определяют состав конечных продуктов процесса. Поэтому закономерности каталитических превращений алкенов в условиях каталитического крекинга представляют особый интерес. Скорость каталитического крекинга алкенов на два-три порядка выше скорости крекинга соответствующих алканов, что объясняется легкостью образования из алкенов карбениевых ионов:



При присоединении протона к молекуле алкена образуется такой же ион, как и при отщеплении гидриона от алкана, что определяет общность их реакций при каталитическом крекинге.

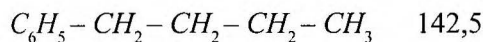
Кроме образования низших алканов и алкенов каталитический крекинг алкенов приводит к образованию циклоалканов и аренов. Механизм этих процессов может быть представлен схемой:



Далее может произойти изомеризация в шестичленный цикл и превращение в арен.

8.2.6. Каталитический крекинг алкилароматических углеводородов

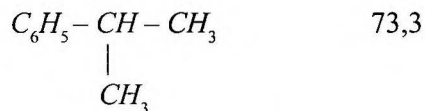
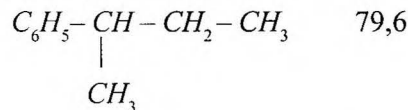
Незамещенные арены в условиях каталитического крекинга устойчивы. Метилзамещенные арены реагируют со скоростью, близкой к алка-



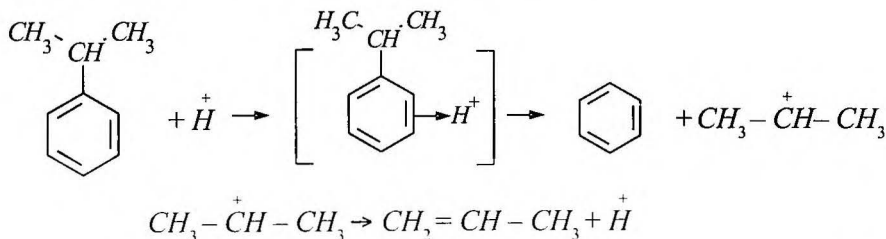
Обычно скорость крекинга боковых цепей возрастает при переходе от первичного к вторичному и третичному углеродным атомам, соеди-

нам. Алкилпроизводные аренов, содержащие два и более атомов углерода в цепи, крекируются примерно с такой же скоростью, что и алкены.

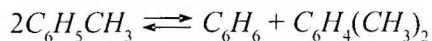
При крекинге алкилароматических углеводородов бензольное кольцо не затрагивается, тогда как боковые цепи во всех случаях, кроме толуола, отщепляются с образованием олефина. Влияние длины цепи и ее разветвленности на энергию активации (в кДж/моль) показано ниже:



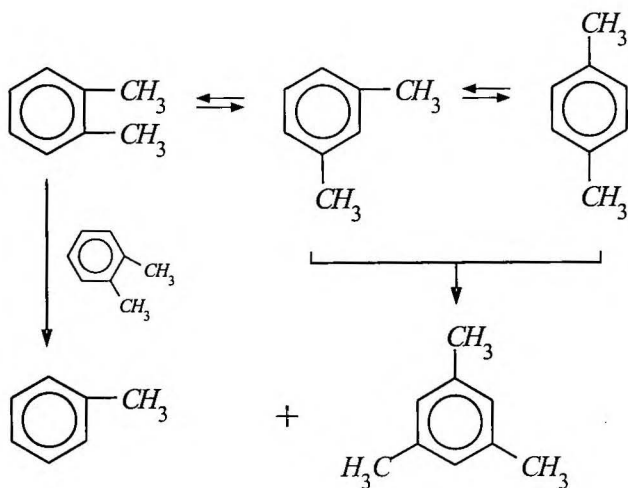
няющим цепь с кольцом. Для одного и того же типа присоединения скорость растет при увеличении длины боковой цепи:



В случае метилзамещенных аренов отщепление карбокатиона энергетически затруднено, поэтому в основном протекают реакции диспропорционирования и изомеризации по положению заместителей. В случае толуола доминирующей реакцией является диспропорционирование в бензол и ксилол, а не крекинг с отщеплением метана.



Полиметилбензолы претерпевают главным образом изомеризацию и диспропорционирование. Например, ксилолы в присутствии кислотных катализаторов изомеризуются и диспропорционируются в соответствии со следующей схемой:



Полициклические арены прочно сорбируются на катализаторе и подвергаются постепенной деструкции и перераспределению водорода с образованием кокса.

8.2.7. Макрокинетика процесса и сопутствующие реакции

Макрокинетика процесса. Каталитический крекинг, как любой

каталитический процесс, протекает в несколько стадий: сырье поступает к поверхности катализатора (внешняя диффузия), проникает в поры катализатора (внутренняя диффузия), хемосорбируется на активных центрах катализатора и вступает в химические реакции. Далее происходит десорбция продуктов крекинга и непрореагировавшего сырья с поверхности, диффузия его из пор катализатора и

удаление продуктов крекинга из зоны реакции.

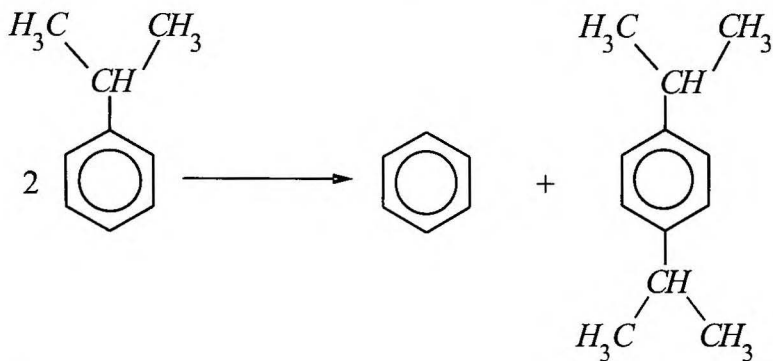
Механизм превращений индивидуальных углеводородов в условиях каталитического крекинга изучен достаточно подробно, а в отношении переработки нефтяных фракций остается много нерешенных задач. Сложность изучения кинетики и построения математических моделей таких процессов нефтепереработки, как каталитический крекинг, вызывается многостадийностью процесса и использованием в качестве сырья смеси углеводородов различных классов. Скорость превращения промышленного сырья является величиной, характеризующей сумму различных реакций углеводородов. Поэтому при построении кинетической модели процесса каталитического крекинга обычно ограничиваются рассмотрением простых схем и реакций, протекающих по первому порядку.

Сопутствующие реакции. Приведенные выше материалы, относящиеся к крекингу различных углеводородов, свидетельствуют о том, что ни в одном из рассмотренных случаев не протекает только одна реакция крекинга. Как реагенты, так и продукты всегда подвергаются не только β – расщеплению или другим видам распада, но и другим превращениям. Эти реакции имеют большое значе-

ние, так как влияют на потребительские качества бензина, вырабатываемого в процессе каталитического крекинга. К основным сопутствующим реакциям каталитического крекинга относятся: изомеризация, алкилирование, диспропорционирование, циклизация, реакция переноса водорода и коксообразование.

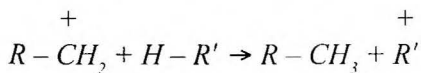
Изомеризация. Как следует из обсуждения реакции изомеризации карбениевых ионов, изомеризация является сравнительно легкой и быстрой реакцией. Поэтому не удивительно, что при каталитическом крекинге углеводородов образующиеся олефины превращаются в соответствующие изомеры с разветвленными цепями. Процесс скелетной изомеризации приводит к образованию третичных углеродных атомов, которые, в свою очередь, способствуют ускорению крекинга этих продуктов.

Алкилирование – процесс, противоположный крекингу, и при температуре ниже 400 °С он доминирует над крекингом для большинства исходных веществ. Можно говорить о своеобразном равновесии превращений типа полимеризация – деполимеризация. При высоких температурах равновесие смещается в сторону деполимеризации с образованием продуктов с короткой цепью, а при низких температурах преобладает



Циклизация является хорошо изученной реакцией. Образование циклических углеводородов связывается с присутствием олефинов в реакционной смеси. Последующее дегидрирование образующихся шестичленных циклоалканов приводит к аренам.

Реакция переноса водорода осуществляется между карбкатионами и некоторыми углеводородами. Ее скорость зависит от строения углеводородной молекулы, реагирующей с карбкатионом. Из-за того, что карбениевые ионы легко перегруппировываются, скорость реакции переноса водорода не зависит от строения исходного карбениевого иона. Как было ранее отмечено, эта реакция играет важную роль в цепном переносе заряда при каталитическом крекинге и участвует в развитии цепи:



Передача водорода от некоторых олефинов, адсорбированных на кис-

лотной поверхности, приводит к последующим превращениям дегидрированных продуктов, которые не способны десорбироваться с активных центров, и в итоге к образованию кокса на поверхности катализатора. Несомненно, дегидрирование играет важную роль в процессе коксообразования на катализаторе крекинга.

Коксообразование. При осуществлении всех реакций углеводородов на кислотных катализаторах образуется углеродистый материал, называемый коксом, который не десорбируется с поверхности при обработке катализатора азотом или паром. Этот материал имеет атомное отношение водорода к углероду от 0,3 до 1,0.

Известно, что при крекинге на катализаторе протекают реакции конденсации, алкилирования, циклизации и ароматизации, в конце концов приводящие к образованию кокса путем передачи водорода к газообразным олефинам. Изучение механизма отложения кокса с использованием индивидуальных углеводородов по-

зволило установить, что некоторые из них имеют высокую способность к коксообразованию. Многоядерные ароматические соединения, олефины и полиолефины образуют большее количество этого продукта, чем нафтенны и парафины. Применяя в качестве сырья углеводороды различных классов – парафины, нафтенны, олефины и ароматические соединения, было найдено, что структура получаемого кокса во всех случаях одинакова. При этом показано, что при образовании кокса из олефинов промежуточными соединениями являются ароматические. Обнаружено также, что одним из наиболее важных структурных элементов, найденных в коксе, являются конденсированные ароматические кольца. Вполне вероятно, что полиароматические соединения играют важную роль в коксообразовании.

На основании имеющихся данных можно заключить, что коксообразование – недостаточно изученный процесс не только из-за большого разнообразия участвующих в нем реакций. Термином «кокс» обозначают различные неопределенные недесорбирующиеся вещества, которые появляются на катализаторе при крекинге. Основное заключение, которое может быть сделано, состоит в том, что коксообразование включает перенос водорода от поверхности частиц к газообразным олефинам. По-видимому, олефины – доминирующие соедине-

ния, которые адсорбируются на поверхности или полимеризуются, и в силу этого являются источником водорода, расходуемого на насыщение других олефинов, а также источником углерода, переходящего в кокс. Ясно, что многоядерные ароматические соединения и другие тяжелые недесорбирующиеся частицы также вносят вклад в образование материала, называемого коксом. Ароматические кольца таких легких продуктов, как бензол и кумол, очевидно, не участвуют в коксообразовании. Можно предположить, что основное количество кокса образуется не на активных центрах, а на внешней поверхности и в промежутках между частицами катализатора, а также заполняет его крупные поры.

8.2.8. Катализаторы крекинга

Общеизвестно, что для крекинга углеводородов следует применять кислотные катализаторы, способные образовывать на своей поверхности карбокатионы. Можно, например, использовать растворы сильных кислот. Однако проблемы коррозии, сложности разделения фаз и выделения катализатора делают жидкофазный, или гомогенный, каталитический крекинг практически неприемлемым. В промышленных масштабах были испытаны гомогенные катализаторы – галогениды металлов, например, хло-

рид алюминия, но они не получили распространения из-за эксплуатационных трудностей и потерь хлорида алюминия с образующимися смолистыми остатками.

Более удачным оказалось применение гетерогенных катализаторов кислотного характера. Первыми гетерогенными катализаторами, использованными для крекинга, были природные глины (аморфные алюмосиликаты). К сожалению, несмотря на их активность, эти катализаторы быстро деактивировались, и только разработанный позже способ непрерывной регенерации путем выжигания отлагающегося кокса позволил создать промышленную технологию. Природные глины – аморфные алюмосиликаты типа монтморилонит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + n H_2O$), оказались также термически малоустойчивыми. Выход бензина на них не превышает 20-30% масс.

Впоследствии значительные усилия были направлены на совершенствование катализаторов. Вскоре было обнаружено, что искусственные глины, такие, как аморфные синтетические комбинации оксидов кремния, алюминия, магния, циркония и т.п., также обладают активными каталитическими свойствами. Хотя синтетические силикаты более дороги, чем природные материалы, они имеют повышенную активность и позволяют получать продукты лучшего качества.

Среди всех возможных силикатов наиболее интересными оказались алюмосиликаты. Оксид кремния сам не обладает активностью или кислотностью, однако в смеси с небольшим количеством оксида алюминия возрастает кислотность и активность материала как крекирующего катализатора.

Синтетические аморфные алюмосиликаты. В настоящее время природные аморфные алюмосиликаты практически полностью вытеснены синтетическими, также аморфными веществами. В их состав входят 10-30% Al_2O_3 , 90-70% SiO_2 и небольшое количество других оксидов (Fe_2O_3 , CaO и др.). Выход бензина с использованием синтетических аморфных алюмосиликатов достигает 34-36% масс.

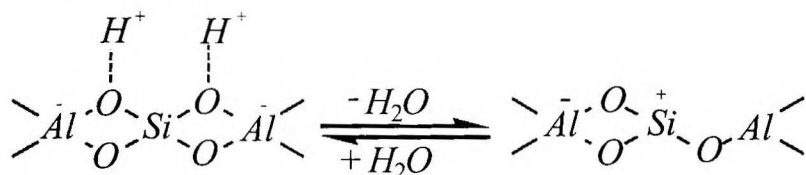
В литературе описан ряд методов приготовления аморфных алюмосиликатных катализаторов крекинга. Один из них, например, включает взаимодействие геля кремниевой кислоты с раствором сульфата алюминия с последующим гидролизом и осаждением соли аммония при добавлении водного раствора аммиака. Образующийся алюмосиликатный гидрогель промывают, сушат, формуют и прокаливают. Другой способ основан на реакции между силикатом и алюминатом натрия с последующим замещением ионов натрия ионами аммония. Полученный материал вы-

сушивают, а затем удаляют ионы аммония путем высокотемпературного прокаливания. Аморфные алюмосиликатные катализаторы не имеют упорядоченной структуры. Их структура представляет собой беспорядочную трехмерную сеть из взаимосвязанных тетраэдрических оксидов кремния и алюминия. Вопрос о том, какова природа активных центров алюмо-

силикатов, до сих пор окончательно не решен.

Катализ приписывают как к кислотным центрам Бренстеда, так и кислотным центрам Льюиса, расположенным на поверхности катализатора.

Предполагается, что центры Льюиса образуются вследствие дегидратации центров Бренстеда:



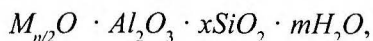
Дальнейший поиск оптимальных катализаторов показал, что наиболее активными и селективными катализаторами крекинга являются кристаллические алюмосиликаты: природные и синтетические цеолиты. Использование последних позволило увеличить выход бензина до 47% масс. без ухудшения других показателей процесса.

Кристаллические алюмосиликаты (цеолиты). Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты. Следует отметить многочисленные работы по синтезу и изоморфно замещенных цеолитов, в которых алюминий и кремний замещены различными другими элементами Периодической системы элементов Д.И. Менделеева (далее – Периоди-

ческой системы): *B, Hf, Zr, Ga, Mg, Be* и др. Одним из замечательных свойств цеолитов является наличие в них определенной кристаллической структуры с внутренними порами молекулярных размеров, поэтому они называются также молекулярными ситами. Цеолиты могут иметь сложное, волокнистое и трехмерное строение. Для адсорбции и катализа наибольший интерес представляют последние.

Каркас цеолитов построен из тетраэдров оксидов кремния и алюминия, которые могут образовывать различные полиэдры. Из этих полиэдров упаковываются элементарные ячейки цеолитов. Известны цеолиты различных типов. Тип, к которому относится данный цеолит, зависит

от структуры кристаллической решетки и от его химического состава. В общем виде состав цеолитов можно выразить следующей формулой:



где M – катион металла;

n – валентность элемента;

x – соотношение окислов кремния и алюминия. В таблице 8.2 приведены значения x для цеолитов различных типов.

Таблица 8.2

Отношение окислов кремния и алюминия (x) в цеолитах различных типов

Тип цеолита	A	X	Y	Шабазит	Эриконит	Омега	L	Морденит	ZSM-5
$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	2	2-3	3-6	3-6	6-7	6-8	5,2-7	10	25-1000

В тетраэдрах кремний и алюминий характеризуются тетраэдрической sp^3 гибридизацией. Поскольку атомы алюминия заряжены отрицательно, то избыточный заряд каркаса цеолита компенсируется положительно заряженными катионами. Поэтому в элементарной ячейке число одновалентных катионов равно числу атомов алюминия.

Эти лабильные катионы могут обмениваться при контакте цеолита

с растворами других катионов. Такой ионный обмен позволяет изменять кислотность и активность центров цеолита.

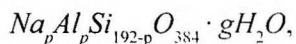
Известно около 40 природных цеолитов, которые содержатся в земной коре в заметных количествах и имеют необходимую чистоту. В литературе описано более 150 разновидностей синтетических цеолитов. Промышленный интерес представляет только их небольшая часть (табл. 8.3).

Таблица 8.3

Цеолиты и их использование

Природные цеолиты	Область применения	Синтетические цеолиты	Область применения
Морденит Шабазит Эриконит Клиноптилолит	Катализ, очистка воды	A	Адсорбция Крекинг Крекинг Адсорбция Изомеризация, депарафинизация
		X	
		Y	
		L	
		ZSM-5	

В настоящее время только цеолиты типа *X* и *Y* используются в качестве промышленных катализаторов крекинга. Они могут быть представлены формулой:



где *p* изменяется от 96 до 74 для *X* и от 74 до 48 для *Y*, а *g* снижается от 270 до 250 при уменьшении содержания алюминия. В обоих цеолитах первичные блоки состоят из тетраэдров оксидов кремния и алюминия, которые расположены в вершинах главного октаэдра. Последний является элементарной структурной единицей и

содержит 8 шестиугольных поверхностей, 6 квадратных поверхностей, 24 вершины и 36 ребер. Структурные единицы являются вторичными конструкционными блоками цеолита. На следующей ступени конструкции четыре структурные единицы объединены в тетраэдрическую конфигурацию вокруг пятой при помощи шестиугольных призм. При этом образуется структурный блок третьего уровня. В результате объединения множества таких блоков в регулярную систему формируется кристаллический материал, имеющий поры диаметром > 0,9 нм, состоящие из 12-тичленных колец SiO_2/AlO (рис. 8.1).

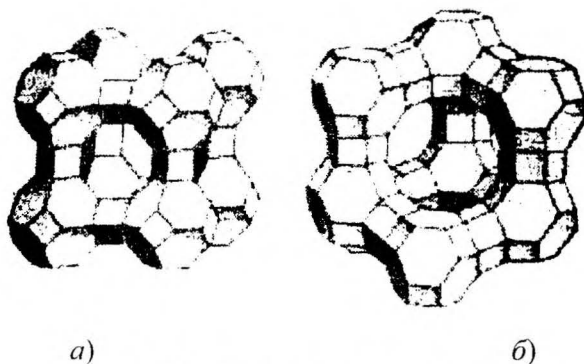


Рис. 8.1. Структура цеолитов:
а – синтетического типа А; б – природного (фобазита)

Как упоминалось выше, отрицательные заряды на тетраэдрически координированных атомах алюминия компенсируются катионами (в данном случае ионами натрия), которые располагаются вокруг каждого атома алюминия. Благодаря их способности

к обмену возможно получение цеолитов с кислотностью, которая делает их пригодными для использования в качестве катализаторов крекинга.

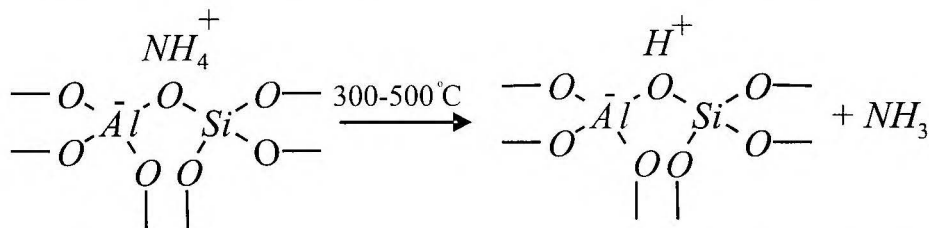
Природа кислотных центров в цеолитах. Согласно современным представлениям каталитически ак-

тивными в реакции крекинга являются кислотные центры Бренстеда и Льюиса. Кислотные центры Бренстеда представляют собой гидроксильные группы цеолитного каркаса или молекулы воды, диссоциированные в поле многозарядных катионов.

Цеолиты типа *X* и *Y*, содержащие ионы натрия (цеолиты *NaX* и *NaY*), неактивны в реакции крекинга, так как на их поверхности полностью отсутствуют сильные кислотные центры. Следовательно, для получения активных катализаторов крекинга на базе этих цеолитов необходимо создать у них сильные кислотные центры. Эта задача решается путем обмена некоторого количества исходных ионов натрия на протоны или двух-, трехвалентные ионы. Процесс обмена протекает легко и лимитируется только диффузией. Обнаружено, что наиболее легко обмениваются

первые 85% натрия, который локализован в крупных полостях структурной единицы цеолита. Остальные атомы натрия удаляются труднее, так как им необходимо проникнуть через узкие окна в шестигранных соединительных призмах размером 0,22 нм. Чтобы обеспечить полный обмен, необходимо прокаливание цеолита. Это способствует дегидратации катионов и повышает их подвижность.

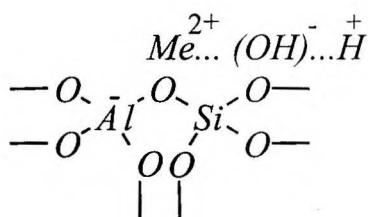
Чтобы получить каталитически активные цеолиты *HX* и *HY*, необходимо обменять ионы натрия на протоны. Такой обмен обычно достигается заменой иона натрия на ион аммония, так как прямое воздействие с кислотой (H_2SO_4 , HCl) разрушает кристаллическую решетку цеолита. Далее катализатор прокаливают при высокой температуре, удаляется аммиак, а оставшийся протон занимает место исходного иона натрия:



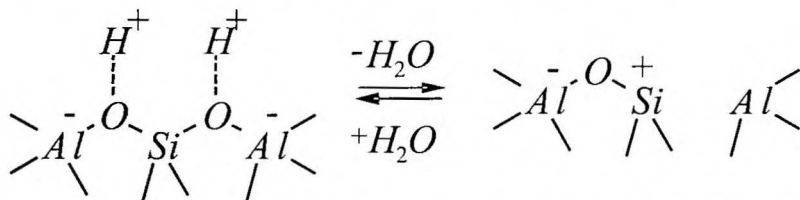
Более общий способ приготовления цеолитов, обладающих каталитической активностью, заключается в обмене ионов натрия на двух- или трехвалентные катионы и нагревании полученного материала до темпера-

туры $> 300^\circ C$. Активность таких замененных цеолитов первоначально объясняли взаимодействием электростатических полей вблизи катионов с образованием карбокатионов путем поляризации связи *C-H* реагирующей

молекулы углеводорода. Эта гипотеза теперь полностью отвергнута, и в настоящее время считают, что поливалентные катионные формы цеолитов образуют кислотные центры, идентичные тем, которые имеются в *H*-цеолитах. Полагают, что образование подробных кислотных центров происходит благодаря расщеплению воды, связанной с поливалентными катионами:



Общее число образующихся протонных центров зависит от стехиометрии обмена, способности катионов цеолита к обмену, степени обмена и



На практике это означает, что соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса также, как и все каталитические свойства, связанные с этим соотношением, зависят от условий проведения процесса в реакторе. Кислотные свойства цеолитов мож-

структуры кристаллической решетки цеолита.

Для оценки катализатора наиболее важны три фактора, относящиеся к активным центрам: число центров в единице массы, соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса и кислотная сила центров каждого типа.

Соотношение числа центров Бренстеда и Льюиса зависит от условий предварительной обработки цеолита. Обычно нагрев катализатора до температуры ≈ 700 °С приводит к исчезновению центров Бренстеда при одновременном увеличении числа центров Льюиса. Эти превращения сопровождаются отщеплением воды и если конечная температура не превышает указанной величины, то центры Бренстеда можно регенерировать путем добавления воды при низкой температуре. Эти превращения схематически можно изобразить следующим образом:

но исследовать теми же методами, которые применяются для определения кислотности любых твердых тел с более или менее развитой поверхностью. Наиболее распространены методы титрования поверхности органическими основаниями, адсорб-

сионные, спектроскопические и хроматографические методы.

Термическая и структурная стабильность алюмосиликатных катализаторов. В промышленном реакторе катализатор контактирует с углеводородами различной молекулярной массы и состава и подвергается действию высокой температуры. Температура в реакторе обычно составляет 500-550 °С. В процессе крекинга на поверхности катализатора отлагается кокс, который затем выжигается в регенераторе. При транспортировке катализатора из реактора в регенератор осуществляется отпарка углеводородов с поверхности при температуре реакции, после чего катализатор взаимодействует с воздухом и паром в регенераторе. В этом аппарате выжигаются коксовые отложения (≈ 800 °С). Регенерированный катализатор возвращается в реактор и вновь участвует в процессе крекинга. Таким образом, в каждом цикле происходит истирание частиц и воздействие на них углеводородов, атомов тяжелых металлов, содержащихся в них, водяного пара, воздуха и высокой температуры. В среднем частицы катализатора выдерживают около 150 тыс. циклов до замены. Перечисленные факторы оказывают существенное влияние как на физические, так и на химические свойства катализатора.

В аморфных катализаторах эти физические изменения могут приве-

сти к потере части активных центров и к некоторому изменению активности оставшихся центров, а также к уменьшению удельной поверхности.

Цеолитные катализаторы значительно устойчивее к нагреву и обработке паром. Их структура не деформируется даже при нагреве до 1100 °С. Считается, что основная причина повышенной стабильности обусловлена геометрической структурой кристаллической решетки цеолита. Оказывают влияние и некоторые другие факторы, как природа обменивающегося катиона, степень обмена, соотношение оксидов кремния и алюминия. Однако цеолиты имеют малую механическую прочность и в чистом виде в качестве промышленного катализатора не используются. Обычно они вводятся в количестве 5-20% в аморфную алюмосиликатную матрицу, которая обладает достаточно прочной структурой.

Промышленные катализаторы крекинга. Первыми промышленными катализаторами крекинга, примененными в больших масштабах, были синтетические аморфные алюмо- и магнийсиликаты. В начале 60-х годов XX века было предложено вводить цеолиты с ионами редкоземельных элементов, замещающими ион натрия, в аморфную матрицу для повышения активности и селективности. Такие катализаторы имели значительно более высокую

активность, лучшую селективность по целевому продукту (бензин) и гидротермическую стабильность, чем аморфные. Промышленный катализатор этого типа содержит от 10 до 20% масс. цеолита (в большинстве случаев синтетический фожазит) в устойчивой к истиранию аморфной алюмосиликатной матрице, составляющей основную массу катализатора. Матрица имеет развитую систему пор, которые обеспечивают доступ к активным центрам цеолита, находящимся внутри частиц. По отношению к крекируемому сырью матрица практически полностью инертна; активность промышленных катализаторов обусловлена исключительно наличием цеолита.

Современные микросферические катализаторы крекинга представляют собой многокомпонентные системы, в которых функции между компонентами разделены. Носителями каталитических свойств являются кристаллические алюмосиликаты – цеолиты. За аморфными компонентами сохраняется роль матрицы, которая должна обеспечить сохранение каталитических свойств цеолита в условиях высокотемпературных процессов, предохранить цеолитный компонент от воздействия каталитических ядов

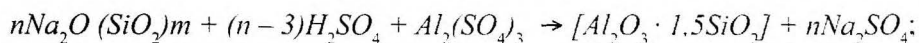
сырья, создать требуемые форму частиц и гранулометрический состав, обеспечить необходимую механическую прочность и доступность активного компонента для молекул сырья.

В катализаторах в качестве матриц используют специально синтезированные алюмосиликаты, как правило, двухкомпонентные, содержащие 30–45% глинозема (с минимальной активностью) и обладающие комплексом свойств, необходимых для термической стабилизации цеолитов. Кроме того, используют полусинтетические двухфазные системы, состоящие, как правило, из стабилизатора, например, каолина и связующего, – силикатные и алюмосиликатные золи, высокогидратированные гидрогели.

Способы получения микросферических катализаторов крекинга на основе матриц такого типа можно разделить на две группы: гелевая и золевая технологии.

Принципиальная схема производства катализаторов крекинга по гелевой технологии приведена на рис. 8.2. Основной операцией является получение алюмокремнегеля взаимодействием раствора жидкого стекла с серной кислотой и сульфатом алюминия:

сульфатная схема:



алюминатная схема:



Редкоземельная форма цеолита У готовится отдельно и вместе с другими компонентами (каолином) вводится после осаждения геля.

Промывку геля можно осуществлять до (катализатор А) или после распылительной сушки (катализатор Б). Полное или частичное удаление оксида натрия до распылительной сушки позволяет получить

катализаторы с низкой плотностью ($500\text{-}600\text{ кг/м}^3$) и высокой удельной поверхностью ($250\text{-}350\text{ мг/м}$). Изменяя условия синерезиса геля и промывки можно значительно варьировать физико-химическую структуру катализаторов.

По гелевой технологии получают тонкопористые с развитой поверхностью катализаторы.

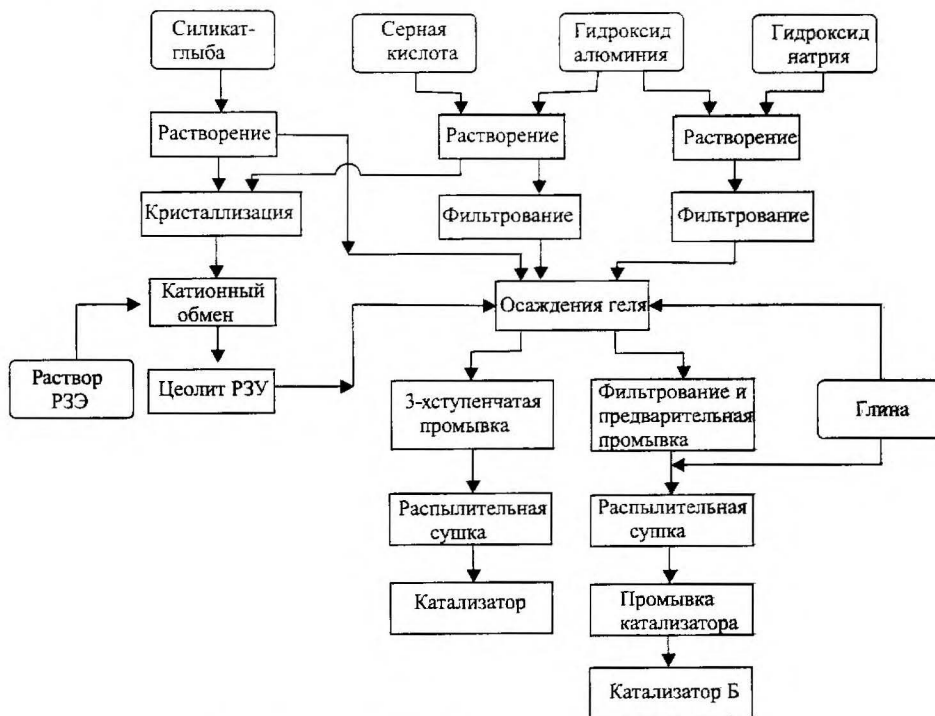


Рис. 8.2. Принципиальная схема получения цеолитсодержащих катализаторов крекинга по гелевой технологии

Принципиальная схема производства микросферических катализаторов крекинга по золевой технологии представлена на рис. 8.3. Предварительно подготовленные ингредиенты катализатора в виде золя подаются на распылительную сушилку. Гелеобразование и формирование частиц катализатора происходит в процессе распылительной сушки. В зависимости от степени удаления оксида натрия из сырья после сушки может быть проведена дополнительная стадия промывки. Эта технология позволяет гибко регулировать физико-химические свойства микросферического катализатора.

Все катализаторы крекинга теряют активность из-за образования кокса на их поверхности. Коксообразование протекает быстро, поэтому катализатор должен выводиться на регенератор после сравнительно небольшого времени работы. В промышленных установках это обеспечивается путем циркуляции катализатора между реактором и регенератором. Чем быстрее деактивируется катализатор, тем выше должна быть скорость циркуляции. Высокая скорость циркуляции, в свою очередь, порождает проблемы, связанные с истиранием и, следовательно, потерями катализатора в виде пыли. Поэтому хороший катализатор должен иметь высокую стойкость к истиранию, также как и

высокую селективность и стабильность. Тем не менее, даже самые лучшие катализаторы покрываются коксом в течение нескольких секунд или минут и нуждаются в регенерации. Регенерация осуществляется в присутствии воздуха и водяного пара при температуре более высокой, чем в условиях крекинга. В связи с этим катализатор должен иметь высокую термическую и гидротермическую стойкость.

Промышленные катализаторы не только осуществляют собственно крекинг, но и выполняют некоторые дополнительные функции. Так как отлагающийся на катализаторе кокс удаляют выжиганием в регенераторе, а потребность реактора в тепле покрывают за счет горячего катализатора, поступающего из регенератора, то желательно накапливать на катализаторе такое количество кокса, которого было бы достаточно для полного обеспечения процесса теплом. Кроме того, при выжигании кокса желательно получать CO_2 , а не CO , так как при этом выделяется больше тепла и исключается необходимость последующего доокисления дымовых газов для обезвреживания их от CO . Поэтому в катализатор вводят небольшое количество благородных металлов для придания ему способности конвертировать CO в CO_2 на стадии регенерации.



Рис. 8.3. Принципиальная схема получения цеолитсодержащих катализаторов крекинга по золевой технологии

При переработке сырья, содержащего сернистые и азотистые соединения, образуются SO_x и NO_x , которые осложняют проведение процесса. Эти проблемы решают с помощью соответствующей предварительной подготовки сырья или путем придания дополнительных функций катализатору крекинга – связывания окислов серы и азота и их удаления.

При крекинге тяжелых дистиллятов нефти существуют также проблемы, обусловленные наличием в них тяжелых металлов: Ni , V , Fe и др., что ведет к быстрому образованию отложений их на внешней поверхности катализатора. Эти отложения интенсифицируют образование кокса и легких газов, за счет чего снижается выход целевого продукта – бензина. Регенерация внешней поверхности частиц за счет истирания позволяет удалить отложения металлов, но ведет к большим потерям и удорожанию катализатора. Можно также предварительно извлечь из сырья тяжелые металлы. Хотя это и дорогой процесс, но он себя окупает. Существует также другое решение этой задачи, заключающееся в добавлении агентов, пассивирующих металлы. Пассивирующие агенты представляют собой металлоорганические комплексы сурьмы, висмута, фосфора, олова и др. элементов. Такие добавки вводят непосредственно в сырье.

8.2.9. Сырье, параметры и продукты каталитического крекинга

В процессе каталитического крекинга целевым продуктом считается бензиновая фракция с высоким октановым числом. Кроме бензина, в этом процессе получают еще и углеводородный газ, легкий газойль (фракция 195-350 °С), тяжелый газойль и кокс. Кокс, как уже упоминалось выше, откладывается на катализаторе и сжигается при регенерации катализатора. Количество и качество получаемых продуктов, а также количество образующегося кокса зависят как от качества сырья, так и от параметров процесса.

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

Качество исходного сырья оказывает большое влияние на работу катализаторов. Повышение содержания в сырье непредельных и полициклических ароматических углеводородов или утяжеление фракционного состава ведет к повышенному коксообразованию и быстрой дезактивации катализатора. По этой причине газойли коксования и термического крекинга перерабатывать сложнее, чем прямогонное сырье. Наличие в сырье смол, сернистых и азотистых соединений и металлов также приводит к падению активности и селективности катализатора. Поэтому иногда при крекинге даже прямогонных газойлей, полученных из смолистой и сернистой нефти, приходится ограничивать конец кипения сырья на уровне 480-490 °С.

Хорошие результаты крекинга достигаются на предварительно гидроочищенном сырье. При гидроочистке значительно снижается содержание серы, азота и металлов в сырье, а также его коксуемость. Крекинг подготовленного сырья приводит к уменьшению выхода кокса и газа и увеличению выхода бензина. Улучшается качество полученных продуктов: повышается октановое число бензина, содержание серы в жидких продуктах крекинга снижается настолько, что эти продукты не нуждаются в последующей очистке от серы. Положительный эффект дает также предварительное удаление смолисто-асфальтеновых веществ из сырья методом деасфальтизации сжиженным пропаном.

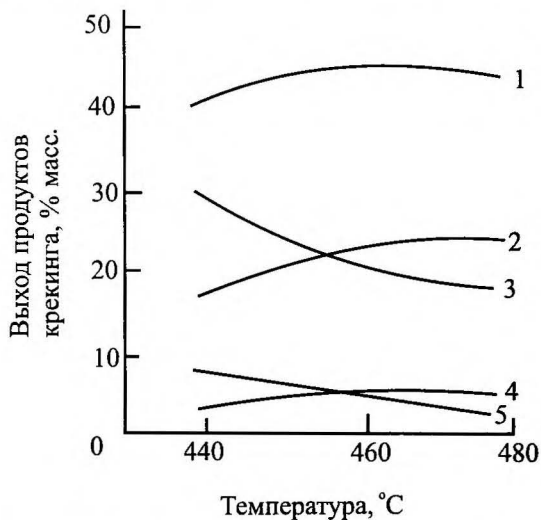


Рис. 8.4. Зависимость выходов продуктов крекинга от температуры:
1 – бензин; 2 – газ; 3 – легкий газойль; 4 – кокс; 5 – тяжелый газойль

Параметры процесса. Основными параметрами процесса каталитического крекинга являются температура, время контакта паров сырья с катализатором, определяемое объемной скоростью, и кратность циркуляции катализатора (при работе с движущимся катализатором).

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

На рис. 8.4 приводится общий характер зависимости выхода про-

дуктов крекинга от температуры процесса.

Давление. Процесс каталитического крекинга проводят под небольшим избыточным давлением 0,14-0,18 МПа.

Объемная скорость. Время контакта сырья и катализатора определяется объемной скоростью – отношением расхода жидкого сырья (в м³/ч) к объему катализатора (в м³), занимающего реакционную зону. Объемная скорость v_o [в М³/(м³ч) или ч⁻¹] определяется по формуле:

$$v_o = v_c / v_k,$$

где v_c – расход сырья, м³/ч; v_k – объем катализатора, м³.

Для пылевидного катализатора применяют величину массовой скорости подачи сырья [в кг/(кгч)],

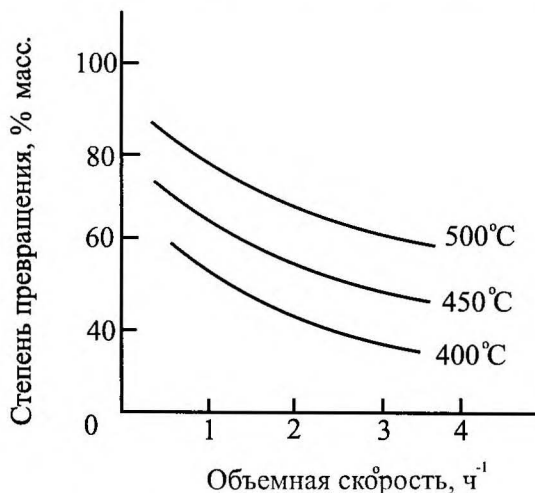


Рис. 8.5. Зависимость степени превращения сырья от объемной скорости при работе на цеолитном катализаторе

определяемую аналогично объемной.

Чем выше объемная скорость, тем ниже степень превращения. Повышение объемной скорости может быть скомпенсировано более высокой активностью катализатора, а также ростом температуры. При равной температуре и активности катализатора уменьшение объемной скорости приводит к увеличению степени превращения (рис. 8.5).

Кратность циркуляции катализатора. Промышленные процессы каталитического крекинга осуществляются как на неподвижном, так и на непрерывно циркулирующем катализаторе. В последнем случае большое влияние на процесс оказывает соотношение количеств катализатора и сырья, подаваемых в реактор. Эта величина, называемая кратностью циркуляции катализатора, N (в кг/кг) определяется по формуле:

$$N = R/B,$$

где R – количество катализатора, подаваемого в реактор, кг/ч; B – количество сырья, подаваемого в реактор, кг/ч.

Наряду с массовой применяют объемную кратность циркуляции катализатора N_0 :

$$N_0 = R/B,$$

где R и B выражаются в м³/ч.

Между массовой и объемной кратностью циркуляции катализатора существует соотношение:

$$N_0 = \frac{\rho_c}{\rho_{кат}} \cdot N,$$

где ρ_c – плотность сырья при 20 °С, кг/м³; $\rho_{кат}$ – плотность катализатора, кг/м³.

Увеличение кратности циркуляции ведет к сокращению продолжительности пребывания катализатора в зоне реакции. Количество кокса на каждой частице уменьшается. Средняя активность катализатора возрастает, а это способствует увеличению степени превращения, т.е. повышению выхода газа, бензина и кокса. В целом абсолютное количество кокса возрастает, но оно откладывается на большем числе частиц.

Изменением кратности циркуляции катализатора можно регулировать количество теплоты, вносимой в реактор, степень превращения сырья, степень закоксованности катализатора на выходе из реактора. С экономической точки зрения повышение кратности циркуляции приводит к увеличению размеров регенератора и росту эксплуатационных расходов на перемещение катализатора. Количество кокса на входе в регенератор не должно превышать 0,8-1% масс., остаточное содержание кокса после регенерации не более 0,25% масс. в расчете на катализатор. Для поддер-

жания рабочей активности приходится выводить из системы часть катализатора и заменять его свежим. Расход катализатора – 2-2,3 кг на 1000 кг сырья.

Качество продуктов каталитического крекинга. Углеводородные газы каталитического крекинга содержат не менее 75-80% масс. смеси пропан-пропиленов, бутан-бутиленов и пентан-амиленов. Содержание изомерных соединений достигает 25-40% масс.. Это делает газы каталитического крекинга ценным сырьем для нефтехимических процессов.

Бензин имеет плотность 0,72-0,77, октановое число по исследовательскому методу от 87 до 91. По химическому составу бензин каталитического крекинга отличается от прямогонных бензинов и бензинов термических процессов. В нем содержится 9-10% масс. непредельных углеводородов и от 20 до 40% масс. ароматических углеводородов. Непредельные и парафиновые углеводороды не менее, чем на две трети состоят из углеводородов изомерного строения.

Легкий газойль (фракция 195-350 °С) имеет плотность 0,89-0,94 и состоит на 40-80% из ароматических соединений. Цетановое число колеблется от 45 до 24. Легкий газойль с высоким цетановым числом используется как компонент дизельного топлива, с низким цетановым числом –

как разбавитель мазута. И бензин, и легкий газойль, полученные из сернистого сырья, нуждаются в очистке от серы.

Тяжелый газойль (фракция выше 350 °С) – остаточный жидкий продукт каталитического крекинга – используется как компонент топочного мазута или в качестве сырья установок коксования. Содержание серы в нем выше, чем в исходном сырье.

Высокое содержание ароматических углеводородов полициклического строения (40-60%) делает газойли каталитического крекинга ценным источником получения индивидуальных ароматических углеводородов (нафталина, фенантрена), одновременно фракцию 280-420 °С применяют для выделения из нее высокоароматизованного концентрата – сырья для производства сажи. Для этой цели применяют селективный растворитель – фурфурол, разделяя фракцию 280-420 °С на деароматизованный рафинат, направляемый в дизельное топливо, и экстракт, который служит сырьем для производства сажи.

8.2.10. Установка каталитического крекинга с шариковым катализатором

Установки каталитического крекинга с алюмосиликатным катализатором можно разделить на три типа:

1) со стационарным слоем таблетированного катализатора и реакторами периодического действия;

2) с плотным слоем циркулирующего шарикового катализатора, реактором и регенератором непрерывного действия;

3) с кипящим слоем циркулирующего микросферического или пылевидного катализатора, реактором и регенератором непрерывного действия.

Установка первого типа предназначена для периодического процесса. В ней имеется несколько реакторов, в каждом из которых за 30 минут происходит весь рабочий цикл: реакция крекинга, удаление нефтяных паров, регенерация катализатора, удаление воздуха и продуктов сгорания.

Установки каталитического крекинга со стационарным катализатором не получили большого распространения. Установки с движущимся катализатором, наоборот, имеются повсеместно. Вначале был разработан процесс с шариковым катализатором, но в настоящее время гораздо шире применяют более прогрессивный процесс каталитического крекинга с кипящим слоем пылевидного или микросферического катализатора.

Технологическая схема. Технологическая схема установки каталитического крекинга с движущимся шариковым катализатором приведена на рис. 8.6. Установка с плотным

слоем циркулирующего шарикового катализатора имеет два основных аппарата: реактор для непрерывного каталитического крекирования сырья и регенератор для непрерывного удаления кокса с поверхности катализатора.

Катализатор в виде шариков 0,3-5 мм пересыпается из бункера-сепаратора *C-2* пневмоподъемника в бункер реактора *P-1* и равномерно проходит плотным слоем реакционную зону, зону отделения продуктов крекинга и зону отпарки. После этого катализатор выводится из реактора, поступает в загрузочное устройство пневмоподъемника *A-2* и по стояку поднимается дымовыми газами в бункер-сепаратор *C-3*. Здесь дымовые газы отделяются и выбрасываются в атмосферу, а катализатор пересыпается в бункер регенератора *P-2*. Катализатор проходит через секции регенератора сверху вниз. В каждую секцию подается воздух для выжигания кокса. Секции регенератора снабжены змеевиками для отвода теплоты регенерации за счет образования водяного пара. Регенерированный катализатор ссыпается в загрузочное устройство пневмоподъемника *A-1* и поднимается по катализаторопроводу в бункер-сепаратор *C-2*. Катализаторная крошка отвеивается в сепараторе *C-4*. Воздух в регенератор и транспортирующий дымовой газ в пневмоподъемник подаются при помощи

воздуходувок и печей под давлением (на схеме показаны только одна печь *П-2* и одна воздуходувка *ПК-2*). Пар, получаемый в регенераторе, поступает в паросборник *С-5*, и далее расходуется на нужды установки.

Сырье подается насосом *Н-1* через теплообменники *Т-1*, *Т-2* в печь *П-1*, где нагревается до температуры реакции и испаряется. Пары сырья поступают в реакционную зону реактора *Р-1*, где контактируют с катализатором, перемещаясь сверху вниз. Пары продуктов крекинга и водяные пары, подаваемые в реактор для отпарки катализатора, выводятся из реактора через специальное устройство и направляются в нижнюю часть ректификационной колонны *К-1*.

С верха *К-1* уходят пары бензина, водяные пары и жирный газ. Эта смесь после конденсации и охлаждения в конденсаторе-холодильнике *ХК-1* разделяется в сепараторе *С-1* на бензин, воду и жирный газ. Газ при помощи компрессора *ПК-1* выводится на установку газодифракционирования, бензин частично подается насосом *Н-6* на орошение колонны *К-1*, балансовое количество бензина направляется на установку стабилизации. Легкий газойль (фракция 195–350 °С) поступает из колонны *К-1* в отпарную колонну *К-2*, где отпаривается водяным паром, после чего через холодильник *Х-1* выводится с установки. Тяжелый газойль (фрак-

ция выше 350 °С) откачивается с низа колонны *К-1* насосом *Н-4* и после охлаждения в теплообменнике *Т-2* и холодильнике *Х-2* также выводится с установки.

Тепловой режим в колонне *К-1* поддерживается с помощью жидкостного орошения, которое циркулирует по замкнутому контуру: колонна *К-1* – насос *Н-5* – теплообменник *Т-1* – колонна *К-1*. В результате из колонны выводится избыточное тепло. В качестве рециркулята крекинга применяется фракция промежуточного состава, которая выводится из колонны *К-1* на 4–5 тарелок ниже, чем легкий газойль, и подкачивается насосом *Н-3* к свежему сырью перед печью *П-1*.

Аппаратура. Реактор установки каталитического крекинга производительностью 800 т/сут. по свежему сырью представляет собой цилиндрический аппарат из углеродистой стали с внутренней обкладкой из легированной стали диаметром около 4 м и объемом реакционной зоны 30–50 м³ (рис. 8.7). Днища реактора эллиптические. В центре верхнего днища имеется штуцер для подачи катализатора из бункера, смонтированного над реактором. Высота реактора с бункером 41 м. Штуцер соединяется с верхним распределительным устройством, которое посредством переточных труб равномерно распределяет катализатор по всему сечению реактора.

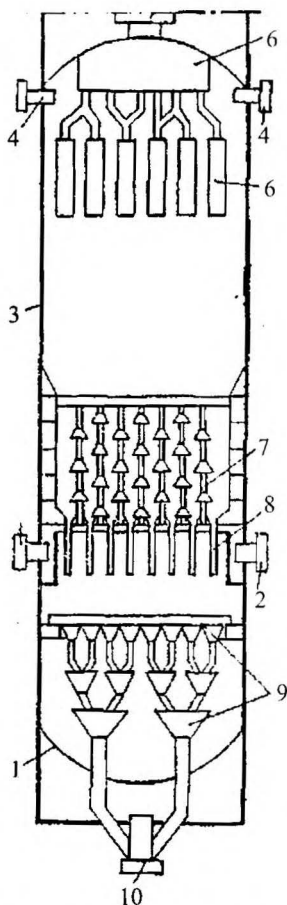


Рис. 8.7. Реактор установки каталитического крекинга с шариковым катализатором: 1 – днище реактора; 2 – штуцеры для выхода паров; 3 – корпус реактора; 4 – штуцеры для ввода сырья; 5 – штуцер для ввода катализатора; 6 – верхний распределитель катализатора; 7 – патрубки для отвода паров («гирлянды»); 8 – переточные трубы для катализатора; 9 – нижний распределитель катализатора; 10 – штуцер для вывода катализатора

В верхнюю часть реактора через штуцеры вводятся пары сырья. Они равномерно контактируют с катализатором, двигаясь сверху вниз через реакцию зону. Под ней находится сепарационное устройство для вывода продуктов реакции – гирлянда патрубков с прорезями, защищенными колпачками от попадания катализатора. Все патрубки нижним открытым концом соединяются со сборной камерой, из которой через штуцеры пары продукта удаляются из реактора. Ниже имеется зона отпарки адсорбированных на катализаторе паров углеводородов водяным паром, подаваемым через специальный штуцер. Закоксованный катализатор выводится из реактора через выравниватель потока.

Регенератор – аппарат квадратного сечения 3x3 м, высотой 27 м, выполнен из углеродистой стали, с внутренней обмуровкой огнеупорным кирпичом. Регенератор имеет 8 зон, в каждой зоне находятся устройства для подвода воздуха, вывода дымовых газов и змеевики для отвода теплоты. В змеевиках циркулирует вода, которая частично превращается в пар. Все змеевики соединены с общим котлом-утилизатором. Максимальная температура выжиги 720 °С наблюдается в средней части аппарата. На входе и выходе катализатора, так же как и в реакторе, имеются распределитель и выравниватель по-

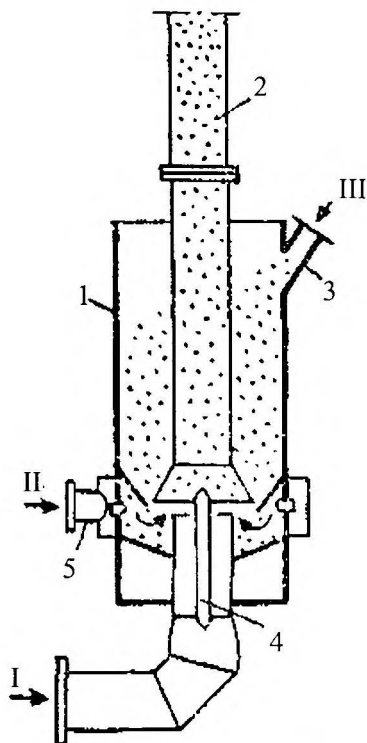


Рис. 8.8. Дозатор пневмоподъемника: I – первичный воздух;

II – вторичный воздух;

III – катализатор; 1 – корпус;

2 – стояк пневмоподъемника;

3 – штуцер для ввода катализатора;

4 – направляющая;

5 – штуцер для подвода воздуха

тока. Производительность регенератора характеризуется величиной коксосодема в $\text{кг}/(\text{ч}\cdot\text{м}^3)$ – количеством кокса, выжигаемого в единицу времени на единицу реакционного объема. Для установок с шариковым катализатором эта величина равна 12-14 $\text{кг}/(\text{ч}\cdot\text{м}^3)$.

Из реактора в регенератор катализатор перемещается при помощи дымового газа, а из регенератора в реактор – при помощи горячего воздуха. Нижняя часть пневмоподъемника (рис. 8.8), называемая дозатором, служит для попадания катализатора в поток газа. Из дозатора поток газа с катализатором поднимается по стояку, верхняя часть которого входит в бункер-сепаратор. Резкое увеличение поперечного сечения ведет к выпадению частиц катализатора из потока. Из бункера-сепаратора воздух или дымовой газ выбрасывается в атмосферу, а катализатор по катализаторопроводу сыпается в бункер, соответственно, реактора или регенератора. Скорость газовой струи с катализатором 14-20 м/с. Кроме того, в систему пневмоподъема входят воздухоподогреватели и топки, которые служат для подогрева воздуха и получения дымового газа посредством сжигания топлива под давлением.

Контроль и регулирование процесса. При установившемся режиме на определенном виде сырья необходимо контролировать и поддерживать постоянными целый ряд технологических параметров: расход сырья на установку, температуру в реакторе и на выходе сырья из печи, степень закоксованности катализатора и др. Температура на выходе паров сырья из печи регулируется подачей топлива в печь, температура в реакторе и

степень закоксованности катализатора – кратностью циркуляции катализатора, температура выжига кокса в каждой секции регенератора – подачей воды в змеевики секций и подачей воздуха в каждую секцию. Важное значение имеет контроль уровня катализатора в бункерах реактора, регенератора и пневмотранспорта, который основан на измерении диэлектрической постоянной катализатора.

8.3. Каталитический риформинг

Каталитический риформинг бензинов является важнейшим процессом современной нефтепереработки и нефтехимии. Он служит для одновременного получения высокооктанового базового компонента автомобильных бензинов, ароматических углеводородов – сырья для нефтехимического синтеза – и водородсодержащего газа – технического водорода, используемого в гидрогенизационных процессах нефтепереработки. Поэтому в схеме современного нефтеперерабатывающего завода каталитический риформинг занимает одну из ведущих позиций. На рис. 8.9 показан вариант принципиальной технологической схемы топливной части современного нефтеперерабатывающего завода при работе на сернистой нефти.

Для выработки товарного высокооктанового автомобильного бензина обычно применяют продукты прямой перегонки, каталитического риформинга, бензиновые фракции, получаемые в процессах каталитического крекинга, коксования и переработки газообразных углеводородов C_3 и C_4 . Риформингбензин играет решающую роль в октановой характеристике товарных автомобильных бензинов. Дальнейшее повышение октанового числа товарных бензинов достигается смешением их с продуктами изомеризации (изомербензин), алкилирования (алкилатбензин) и полимеризации (полимербензин) наиболее легких продуктов переработки нефти: изобутан, пропилен, бутилены и фракции C_5 - C_n бензина прямой перегонки.

По своей сути **риформинг** – способ переработки нефтепродуктов, преимущественно бензиновых и лигроиновых фракций нефти, с целью получения высокооктановых бензинов, ароматических углеводородов и технического водорода. Различают два основных вида риформинга: термический риформинг, в котором сырье перерабатывается только при высокой температуре в высокооктановые бензины, и каталитический риформинг, в котором преобразование исходного продукта происходит при одновременном воздействии высокой температуры и катализатора.

Термический риформинг, применявшийся ранее в широких масштабах для получения высокооктановых бензинов, проводился в трубчатых печах при температуре около 550 °С и давлении 70-100 атм. Выходившие из печи пары продукта подвергались быстрому охлаждению (во избежание слишком глубокого распада). Выход риформированного бензина составлял 65-90% с октановым числом 70-80, против 45-50 у исходного продукта. Разновидностью термического риформинга являлся так называемый полиформинг, в котором риформирование проводилось под давлением и с циркуляцией газообразных углеводородов, что позволяло полимеризовать часть непредельных газообразных углеводородов и увеличить выход бензина. Недостаток термического риформинга – большие потери риформируемого сырья в виде газа и кокса и высокое содержание непредельных углеводородов в бензине, что снижает его стабильность. Поэтому, несмотря на простоту аппаратного оформления, данный процесс в настоящее время полностью вытеснен каталитическим риформингом.

8.3.1. Химические основы процесса каталитического риформинга

Каталитический риформинг проводится под давлением водорода, од-

нако, в отличие от других процессов нефтепереработки, также осуществляемых под давлением водорода (гидрокрекинг, гидроочистка), водород в каталитическом риформинге не расходуется, а получается за счет дегидрирования нафтеновых и дегидроциклизации парафиновых углеводородов (0,7-2,0 вес. % на сырье). Значительно меньшую роль, чем в указанных выше гидрогенизационных процессах, играют в каталитическом риформинге реакции распада.

Научные основы процесса каталитического риформинга были заложены исследованиями Н.Д. Зелинского и его школы в начале XX века по дегидрогенизации 6-членных нафтенов на платиновом и палладиевом катализаторах. В 1936 году в Советском Союзе была открыта реакция каталитической дегидроциклизации алканов в арены (Молдавский, Камушер, Каржев, Казанский, Платэ). Впервые промышленный процесс каталитического риформинга был осуществлен в 1940 году (США).

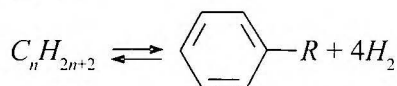
Рассмотрим превращения отдельных групп углеводородов нефти в ходе процесса каталитического риформинга.

Алканы при риформинге подвергаются изомеризации, дегидроциклизации и гидрокрекингу.

Изомеризация алканов протекает по карбокатионному механизму и приводит к образованию малоразветв-

ленных изомеров, обладающих более высокими октановыми числами, чем нормальные углеводороды.

Дегидроциклизация – одна из важнейших реакций риформинга, заключающаяся в превращении алканов в арены. Дегидроциклизация протекает с поглощением тепла (251 ± 17 кДж/моль), поэтому константа равновесия реакции возрастает с повышением температуры:



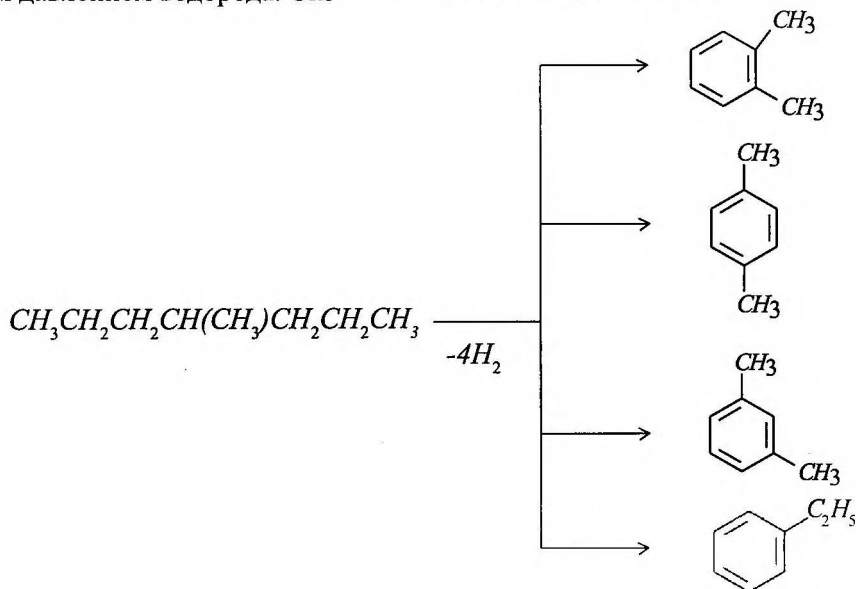
Давление сдвигает равновесие реакции влево – в сторону гидрирования аренов. Однако на практике для уменьшения отложений кокса на катализаторе процесс проводят под повышенным давлением водорода. Ско-

рость дегидроциклизации возрастает с увеличением длины цепи алканов.

Механизм ароматизации алканов окончательно не ясен. На бифункциональных катализаторах риформинга, сочетающих кислотную и гидрирующую – дегидрирующую функции, предполагается следующая схема превращений: дегидрирование нормального алкана (на металле), образование карбокатиона (с участием кислотных активных центров), циклизация иона, потеря протона с выделением циклоалкена, дегидрирование циклоалкена (на металле); или в общем виде:



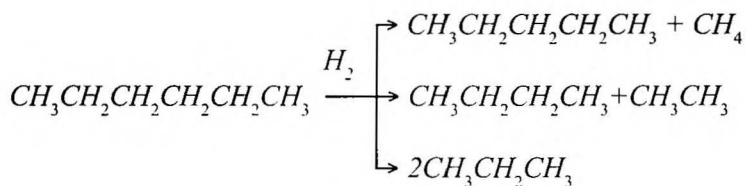
При дегидроциклизации алканов образуются все теоретически возможные изомерные арены:



Алканы, содержащие 10 и более атомов углерода, образуют арены с конденсированными кольцами. Аналогичным образом арены с достаточно длинными боковыми цепями могут замыкать дополнительные циклы. В результате дегидроциклизации ал-

канов образуются гомологи бензола и нафталина с максимальным содержанием метильных заместителей в ядре, которое допускается строением исходного алкана.

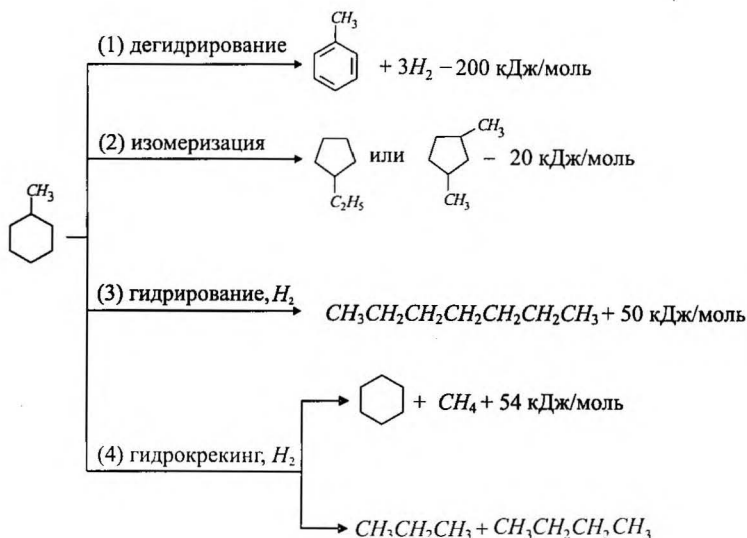
Гидрокрекинг дает низшие алканы:



Эту реакцию иногда называют деструктивным гидрированием. Сначала, по-видимому, происходит крекинг на кислотных центрах катализатора, а затем гидрирование образовавшихся алкенов на окислительно-восстановительных центрах металла. Сум-

марный тепловой эффект реакции положительный.

Циклоалканы в условиях каталитического риформинга подвергаются дегидрированию до аренов (1), изомеризации (2), гидрированию с разрывом кольца (3) и гидрокрекингу (4).

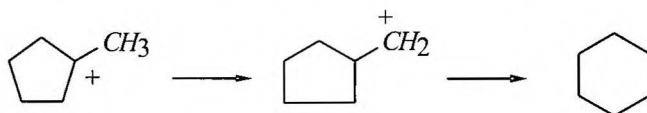


Реакции (1) и (3) относятся к типу окислительно-восстановительных и катализируются металлами. Изомеризация протекает по карбокатионному механизму и катализируется кислотными катализаторами.

Соотношение между реакциями (1) – (4) устанавливается в зависимости от термодинамических и кинетических факторов, а также зависит от активности катализатора. Наиболее желательной в процессе риформинга является ароматизация циклоалканов (реакция 1). Выход аренов возрастает с повышением температуры и

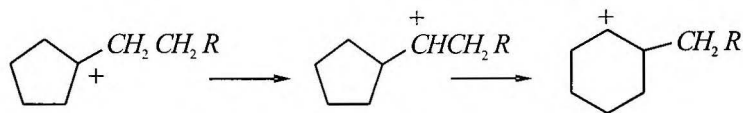
снижением давления. При высокой кислотной активности катализатора возрастает роль изомеризации (2), ведущей к превращению циклогексана в циклопентан.

Алкилциклопентаны подвергаются при риформинге тем же реакциям, что и циклогексаны (1-4), однако скорость ароматизации (1) значительно ниже, а выход продуктов гидрокрекинга (4) выше. Ароматизации алкилциклопентанов предшествует изомеризация в циклогексаны. Реакция протекает по карбокатионному механизму:



Циклопентаны с этильным и другими более длинными алкильными

заместителями превращаются в ароматические углеводороды легче, чем метилциклопентан:



Это объясняется тем, что в случае метилциклопентана третичный карбениевый ион изомеризуется в первичный, а в других случаях – во вторичный, что энергетически гораздо выгоднее.

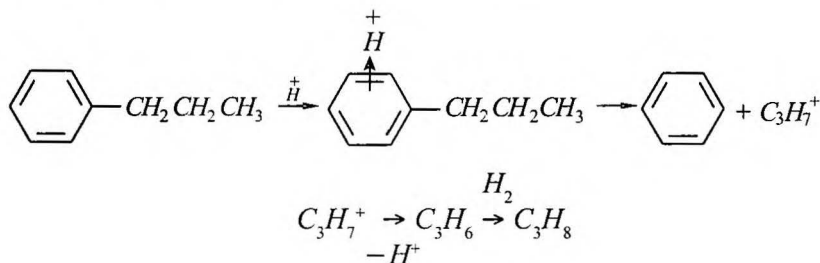
Циклоалканы с числом углеродных атомов более 10 дают в условиях риформинга значительный выход нафталинов и других конденсированных аренов.

Арены. Незамещенные арены в условиях процесса каталитического риформинга устойчивы. Алкилированные арены подвергаются изомеризации по положению заместителей, диспропорционированию и деалкилированию.

Толуол подвергается деметилированию и диспропорционированию метильных групп с образованием бензола и ксилолов. Ксилолы, глав-

ным образом, подвергаются изомеризации и дают равновесную смесь *o*-, *m*- и *n*-изомеров, а также этил-

бензола. Арены с более длинными боковыми цепями деалкилируются по схеме:



В результате образуется незамещенный арен и алкан.

Гетероорганические соединения.

Соединения, содержащие гетероатомы (*N*, *S*, *O*), в условиях каталитического риформинга гидрируются с образованием NH_3 , H_2S и H_2O и соответствующих углеводородов. Присутствие в сырье риформинга гетероатомных соединений нежелательно, так как они быстро отравляют катализатор. Поэтому сырье, содержащее выше 0,05-0,07% серы и более 10⁻⁴% азота, подвергают гидроочистке.

Таким образом, рассмотрение основных направлений превращения углеводородов различных классов показывает, что в условиях риформинга происходит изомеризация и ароматизация углеводородов бензиновых фракций. По скорости протекания различные реакции риформинга можно разделить на две группы: к быстроидущим реакциям относятся дегидрирование циклоалканов, изо-

меризация алканов и гидрокрекинг тяжелых углеводородов; значительно более медленными являются дегидроциклизация алканов и деалкилирование аренов.

8.3.2. Катализаторы риформинга

Катализаторами риформинга обычно являются металлы платиновой группы (дегидрирующая и гидрирующая каталитическая активность), главным образом сама платина, на носителях; носителями в основном служат окись алюминия, а также алюмосиликаты, обладающие самостоятельной расщепляющей и изомеризующей каталитической активностью (кислотные катализаторы). Катализаторы такого типа называют бифункциональными; они обладают высокой активностью и избирательностью при гидроизомеризации алканов и циклоалканов.

Наиболее широкое распространение получили алюмоплатиновые катализаторы. Платина активна в реакциях гидрирования и дегидрирования. Она способствует образованию ароматических соединений и гидрированию промежуточных олефинов, предотвращая коксообразование. Содержание платины в катализаторе составляет обычно 0,3-0,65%. Повышение концентрации платины поднимает активность катализатора и приводит к повышению октанового числа бензина. Однако чрезмерно высокое содержание платины нежелательно, так как при этом усиливается роль реакций деметилирования и расщепления циклоалканов, уменьшающих выход бензина. Другой фактор, ограничивающий содержание платины – ее высокая стоимость.

Кислотную функцию в алюмоплатиновом катализаторе выполняет окись алюминия. Она определяет активность катализаторов в реакциях изомеризации и гидрокрекинга. Для усиления кислотности в окись алюминия вводят 0,3% фтора или 0,5-2% хлора⁹. Более высокое содержание галогена значительно повышает крекирующие свойства катализатора и приводит к увеличению выхода газа. Применение хлора в качестве промотора имеет некоторое преимущество

перед использованием фтора. Хлор в меньшей мере способствует реакциям крекинга и, кроме того, стабилизирует высокую дисперсность платины за счет образования комплекса с платиной и окисью алюминия.

В процессе работы часть хлора теряется в основном за счет взаимодействия с влагой, содержащейся в сырье. Выделяющийся хлористый водород вызывает сильную коррозию оборудования. Поэтому одно из требований к сырью риформинга – содержание воды не более 10⁻³%. Для компенсации возможных потерь хлора в сырье постоянно или периодически вводят определенное количество органических хлоридов (дихлорэтан, четыреххлористый углерод или этилхлорид). При длительной эксплуатации катализатора происходит спекание и укрупнение кристаллов платины от 5-7 до 20 нм. Одновременно удельная поверхность носителя снижается со 120 до 83 м²/г и уменьшается число активных центров. Рекристаллизация платины ингибируется введением специальных промоторов.

Прогресс каталитического риформинга в последние годы связан с разработкой платинорениевых катализаторов. Новые катализаторы, наряду с 0,3-0,6% платины, содержат 0,3-0,4% рения. Применение биметаллических

⁹ Процессы каталитического риформинга с использованием алюмоплатинового катализатора, активированного небольшим количеством фтора и хлора, обычно называют платформингом.

катализаторов позволяет снизить давление риформинга от 3,5 до 1,5-2,0 МПа и увеличить выход бензина с более высоким октановым числом.

Дальнейшее совершенствование процесса риформинга происходит путем создания полиметаллических катализаторов, содержащих добавки олова, галлия, германия, индия, иридия. Полиметаллические катализаторы обладают стабильностью биметаллических, но характеризуются лучшей избирательностью и обеспечивают более высокий выход бензина. Разрабатываются катализаторы, менее требовательные к содержанию в сырье серы, азота, воды, в которых платина введена в цеолит. Стабильность катализатора повышается при добавке редкоземельных элементов, поддерживающих высокую дисперсность платины.

8.3.3. Кинетика и тепловые эффекты риформинга

Основные реакции риформинга являются типичными реакциями 1-го порядка. Математическое описание риформинга на разных катализаторах должно быть одним и тем же, но с различным численным значением постоянных, присущих каждому катализатору.

По данным работы промышленных установок платформинга кажущаяся энергия активации реакции

ароматизации составляет 92-158 кДж/моль, а гидрокрекинга 117-220 кДж/моль.

Характерной особенностью всех модификаций риформинга является то, что одна из его основных стадий – ароматизация – эндотермична, а другая – гидрокрекинг – экзотермична. Результирующий эффект зависит от соотношения удельных интенсивностей обеих этих стадий. Повышение температуры способствует ускорению реакции ароматизации и гидрокрекинга. Выход аренов, а следовательно, октановое число бензина при этом возрастают. Вместе с тем, в процессе гидрокрекинга образуется много легких углеводородов (C_3-C_4), что приводит к уменьшению выхода бензина. Кроме того, из-за большого расхода водорода в реакциях гидрокрекинга снижается содержание водорода в циркулирующем газе, вследствие чего ускоряется закоксовывание катализатора. Вследствие наложения этих факторов оптимальная температура проведения процесса составляет 480-530 °С.

С увеличением объемной скорости процесса преобладающую роль в процессе начинают играть быстро идущие реакции дегидрирования циклоалканов, гидрокрекинга тяжелых алканов и изомеризации углеводородов. Роль реакций дегидроциклизации алканов, деалкилирования ароматических соединений и гидрокрекин-

га легких углеводородов снижается. В результате изменения соотношения между различными реакциями выход бензина возрастает, но его октановое число снижается.

	2ч ⁻¹	3ч ⁻¹	4ч ⁻¹
Выход депропанализованного бензина, %	91,8	93,9	95,1
Октановое число бензина	85,0	81,0	76,0
Содержание аренов, %	43,0	40,5	38,0

В промышленных условиях объемную скорость поддерживают на уровне 1-3 ч⁻¹ в зависимости от состава сырья и назначения процесса.

8.3.4. Каталитический риформинг в промышленности

Риформинг в промышленности используется для повышения октанового числа бензиновых фракций и для получения аренов, являющихся ценным сырьем нефтехимического синтеза.

В качестве сырья для каталитического риформинга обычно используются бензиновые фракции первичной перегонки нефти. Фракционный состав сырья риформинга определяется целевым продуктом процесса. Если целью процесса является получение индивидуальных аренов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соответственно фракции,

Ниже показана зависимость выхода и свойств бензина каталитического риформинга от объемной скорости процесса:

содержащие углеводороды C₆ (62-85 °С), C₇ (85-105 °С) и C₈ (105-140 °С). Если процесс проводится с целью получения высокооктанового бензина, то в качестве сырья используют фракцию 85-180 °С, соответствующую углеводородам C₇-C₉.

Установки каталитического риформинга, как правило, состоят из блоков риформирования и гидроочистки. Они различаются по мощности, конструкции аппаратов и оборудования, катализатору и, в ряде случаев, технологическому режиму. На рис. 8.10 приведена принципиальная схема одной из таких установок. Перед каталитическим риформингом сырье подвергают гидроочистке. Затем продукты поступают в отпарную колонну 5. Сверху ее выводят сероводород и водяные пары, а снизу – гидрогенизат. Гидрогенизат вместе с рециркулирующим водородсодержащим газом нагревается вначале

в теплообменниках, а затем в змеевиках печи 6 и поступает в реакторы риформинга 9. Продукты, выходящие из последнего реактора, охлаждаются в аппаратах 7, 2 и 3 и разделяются в сепараторе 4 на газовую и жидкую фазы. Жидкие продукты фракционируют с целью получения высокооктанового компонента или других продуктов (ароматических углеводородов, сжиженного нефтяного газа и т.д.). Богатый водородом газ направляют на рециркуляцию, а избыток его выводят из системы и используют в других процессах.

Основными продуктами риформинга являются водородсодержащий газ и жидкая фракция – риформат. Водород используют частично для восполнения потерь циркулирующего водородсодержащего газа. Большую часть водорода направляют на установки гидрокрекинга и гидроочистки нефтепродуктов. Выход технического водорода с концентрацией 90% (об.) в процессе риформинга на платиновом катализаторе составляет 0,7-1,5% (об.). Из водородсодержащего газа при стабилизации выделяют также сухой газ (C_1 - C_2 или C_1 - C_3) и сжиженные газы (C_3 - C_4).

Риформат используют как высокооктановый компонент автомобильных бензинов или направляют на выделение аренов.

Бензин каталитического риформинга содержит 50-60% масс. аренов,

около 30% масс. алканов, 10-15% масс. циклоалканов и меньше 2% масс. непредельных соединений. Алканы представлены в основном фракцией C_5 - C_6 с высоким отношением изоструктур к нормальным. Из аренов преобладают C_7 - C_9 . Бензин каталитического риформинга из-за высокого содержания аренов, приводящего к повышенному нагарообразованию, не может в чистом виде использоваться в качестве топлива для автомобилей и подвергается компаундированию.

Поскольку каталитический риформинг является важнейшим источником получения ароматических углеводородов, то установки риформинга сочетаются с установками по выделению и разделению последних (колоннами для четкой ректификации, азеотропной и экстракционной перегонки, экстракционной и адсорбционной установками). В промышленности наибольшее применение получили экстракционная перегонка с фенолом – для выделения одного ароматического компонента, и экстракция с диэтиленгликолем – для выделения смеси ароматических углеводородов. Из риформата выделяют индивидуальные арены: бензол, толуол, этилбензол, все изомеры ксилолов, нафталин, псевдокумол и некоторые другие ароматические соединения, широко используемые в органическом синтезе.

8.3.5. Установка платформинга

Установка платформинга состоит из трех блоков:

- 1) предварительная гидроочистка бензина;
- 2) платформинг гидроочищенного бензина (гидрогенизата);
- 3) стабилизация бензина платформинга.

Если на установке получают индивидуальные ароматические углеводороды, то в ее состав включается еще и блок выделения ароматических углеводородов,

Технологическая схема. Технологическая схема установки для получения высокооктановых бензинов приводится на рис. 8.11.

Исходное сырье подается насосом *H-1* на смешение с циркулирующим газом гидроочистки и избыточным водородом риформинга. Полученная газосырьевая смесь после нагрева в теплообменнике *T-1* и печи *П-1* поступает в реактор гидроочистки *P-1*. Далее смесь газа и гидроочищенного бензина отдает свое тепло в кипятильнике *T-3*, теплообменнике *T-1*, холодильнике *X-1* и направляется в сепаратор высокого давления гидроочистки *C-1*, где газ отделяется от гидрогенизата. В водородсодержащем газе присутствует сероводород, выделяющийся при гидроочистке. Из сепаратора газ поступает в колонну *K-3*, где сероводород отмывается 15%-ным раствором моноэтаноламина.

Очищенный газ разделяется на две неравные части: большая – циркуляционный газ гидроочистки – поступает на прием циркуляционного компрессора *ПК-1* и вновь смешивается с сырьем, меньшая – избыточный водород – выводится с установки. Жидкая фаза в сепараторе *C-1* содержит гидроочищенный бензин с растворенными в нем сероводородом, углеводородным газом и водой. Поэтому гидрогенизат поступает через теплообменник *T-2* в отпарную колонну *K-1*, где происходит отпарка газа, воды и сероводорода от бензина за счет тепла потока из реактора *P-1*, подводимого в кипятильник *T-3*. Стабильный гидрогенизат с низа колонны *K-1* проходит теплообменник *T-2* и насосом *H-2* направляется на смешение с циркулирующим водородом блока платформинга. Смесь бензина и газа нагревается в теплообменнике *T-4* и в первой секции печи *П-2*, а затем последовательно проходит реактор *P-2*, вторую секцию печи *П-2*, реактор *P-3*, третью секцию печи *П-2* и реактор *P-4*.

Продукт риформинга из реактора *P-4* направляется в теплообменник *T-4* и холодильник *X-2*, охлаждается и поступает в сепаратор высокого давления платформинга *C-3*, где происходит разделение газа и бензина. Газ поступает на прием компрессора *ПК-2*. Большая часть его возвращается на смешение с гидрогенизатом, а избыточный водород платформинга

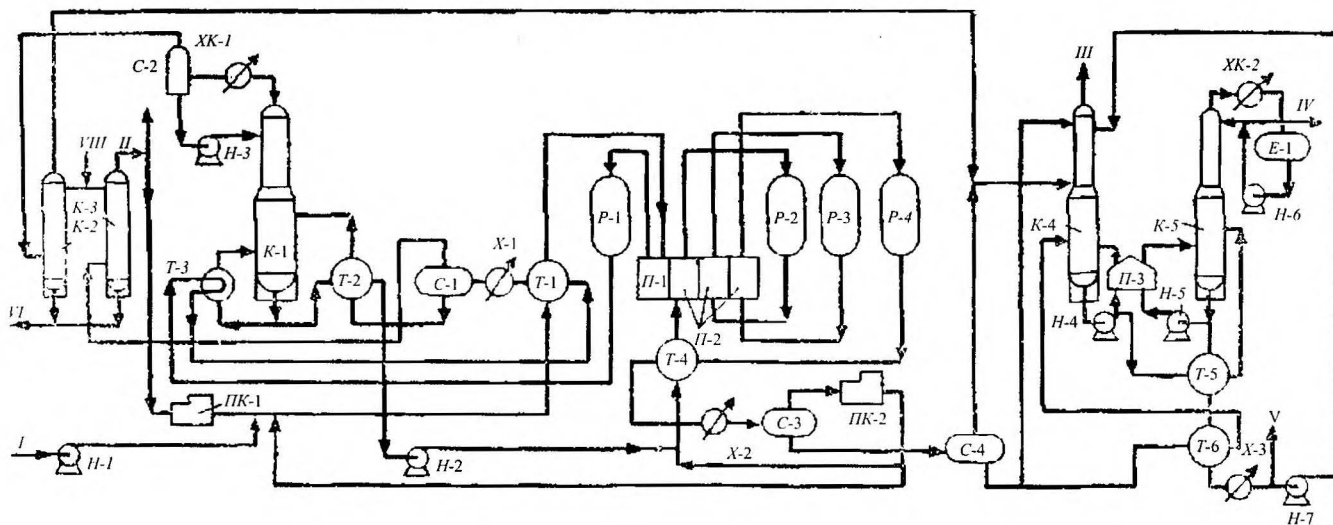


Рис. 8.11. Технологическая схема установки платформинга:

I – сырье; *II* – избыточный водород; *III* – сухой углеводородный газ; *IV* – стабильная головка;
V – стабильный высокооктановый бензин; *VI* – 15%-ный раствор моноэтаноламина, насыщенный сероводородом; *VII* – свежий 15%-ный раствор моноэтаноламина

направляется в блок гидроочистки. Жидкий продукт из сепаратора *C-3* попадает в сепаратор низкого давления *C-4*, где из платформата выделяется растворенный углеводородный газ. Окончательно платформат стабилизируется в колоннах *K-4* и *K-5*. Углеводородный газ гидроочистки и риформинга из сепараторов *C-2* и *C-4* смешивается и подается во фракционирующий абсорбер *K-4*.

Нестабильный бензин из сепаратора *C-4* двумя потоками поступает в абсорбер *K-4*: часть холодного бензина подается на верх адсорбера, другая часть нагревается в теплообменнике *T-6* и подается в низ абсорбера. С верха абсорбера *K-4* уходит сухой углеводородный газ, с низа – бензин в колонну стабилизации *K-5* – после предварительного нагрева в теплообменнике *T-5* за счет стабильного бензина. С верха колонны *K-5* с установки выводится стабильная головка, с низа колонны *K-5* через теплообменники *T-5* и *T-6* и холодильник *X-3* – стабильный бензин. Подвод тепла в низ колонн *K-4* и *K-5* осуществляется методом горячей струи через двухкамерную печь *П-3*. При полном выделении из бензина этана (режим дэтанализации) в верху колонны *K-5* поддерживается 70 °С, при полном удалении пропана (режим депропанализации) – 45 °С. В обоих случаях температура низа колонны 220 °С, давление 11,5 МПа.

В настоящее время в схему включаются также осушители циркулирующего водородсодержащего газа, наполненные цеолитовым поглотителем или активной окисью алюминия, а также емкости, мерники и дозировочный насос для подачи дихлорэтана в количестве 5-10-5% масс. на сырьё.

Регенерация катализатора. По окончании цикла реакции катализатор теряет активность вследствие отложения на нем кокса. Процесс регенерации осуществляется поэтапно. Сначала прекращается прием сырья на установку. Блок гидроочистки и блок стабилизации отключаются. Циркуляция водородсодержащего газа в блоке платформинга продолжается для промывки системы от углеводородов. Далее постепенно сокращается подача топлива в форсунки печи платформинга до полного отключения. Система постепенно охлаждается до 200 °С, и циркуляция водородсодержащего газа прекращается. Водородсодержащий газ сбрасывается через редукционные клапаны в топливную сеть. Из реакторов остаток паров углеводородов отсасывается вакуумным насосом. Затем система продувается инертным газом в атмосферу. После продувки система заполняется инертным газом до давления 1 МПа, включается циркуляционный компрессор и реакторный блок постепенно разогревается при постоянной циркуляции инертного газа. При 250 °С к инертному газу

добавляется воздух в таком количестве, чтобы концентрация кислорода в инертном газе не превышала 0,5% (об.) в начале регенерации и 2% (об.) в конце регенерации. Выжигание кокса проводится в две ступени: первая ступень при 250-300 °С, вторая при 380-400 °С. После окончания выжигания кокса катализатор прокаливают при 500 °С. Затем систему охлаждают, циркуляцию инертного газа прекращают и сбрасывают его в атмосферу. После этого снова продувают систему водородсодержащим газом.

8.3.6. Выделение ароматических углеводородов из продуктов каталитического риформинга

Продукт, получаемый в результате каталитического риформирования прямогонного бензина, содержит от 30 до 60% масс. ароматических углеводородов; остальное составляют циклоалканы и алканы нормального и изостроения.

Получить из этой смеси ароматические углеводороды обычной рек-

тификацией невозможно, так как они образуют с алканами и циклоалканами нераздельнокипящие (азеотропные) смеси. Для выделения ароматических углеводородов в настоящее время применяют экстракцию.

Сырьем установки экстракции ароматических углеводородов служат катализаты после риформирования фракций 62-85 °С (28,5% ароматических углеводородов), 62-105 °С (37% ароматических углеводородов) и 105-140 °С (45,5% ароматических углеводородов). В качестве растворителей применяют полиэтиленгликоли, сульфолан, диметилсульфоксид, *N*-метилпирролидон.

На установках для извлечения ароматических углеводородов из катализата платформинга наиболее распространенным экстрагентом является водный раствор диэтиленгликоля (ДЭГ), но его повсеместно заменяют более эффективным три- и тетраэтиленгликолями (ТЭГ и тетраЭГ).

Основные свойства полиэтиленгликолей приведены в табл. 8.4.

Таблица 8.4

Характеристика водных полиэтиленгликолей

Показатели	ДЭГ	ТЭГ	ТетраЭГ
Содержание воды в растворителе, % масс.	7	5	5
Плотность ρ_4^{20}	1,11	1,11	1,11
Температура кипения, °С	135	137,2	143
Массовое отношение растворитель: сырье фракция 62-105 °С	11 : 1	7 : 1	5 : 1
фракция 105-140 °С	16 : 1	11 : 1	8 : 1

Благодаря очень близким режимам экстракции и регенерации переход с ДЭГ на ТЭГ или на тетраЭГ не требует большой реконструкции, в то же время производительность установки повышается минимум на 30%.

В результате экстракции на установках получают следующие продукты: бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, высшие ароматические углеводороды и деароматизованный бензин (рафинат), состоящий на 95% из парафиновых углеводородов (октановое число по моторному методу 45).

Рафинат частично используется для получения растворителей. Целесообразно использовать рафинат в качестве сырья селективного гидрокрекинга для получения из него углеводородных газов и компонента автобензина с октановым числом 75.

Высшие ароматические углеводороды могут быть использованы в качестве компонента автобензина или направлены на извлечение псевдокумола.

Ксилольная фракция бензинов реформинга имеет приблизительно постоянный состав:

Для дальнейшего использования изомеры необходимо разделить. Обычно *o*-ксилол выделяют методом четкой ректификации, а *n*-ксилол – методом низкотемпературной кристаллизации.

Полученные ароматические углеводороды служат для изготовления лекарств, красителей, синтетических моющих средств, волокон, каучуков, инсектицидов, присадок, пластмасс и многих других продуктов.

Технологическая схема. Технологическая схема установки экстракции ароматических углеводородов из катализата фракции 62-105 °С диэтиленгликолем (ДЭГ) представлена на рис. 8.12.

Основным аппаратом на установке является экстракционная колонна, снабженная перфорированными тарелками.

Сырье насосом *H-1* вводится в середину экстракционной колонны *K-1*, в верхнюю часть которой подается водный 93%-ный раствор ДЭГ. С верха колонны *K-1* уходит рафинатный раствор, охлаждается в теплообменнике *T-1*, воздушном холодильнике *BX-1* и поступает на водную промыв-

	Содержание, % масс.	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
Этилбензол	21,2	136,2	-95,0
<i>n</i> -Ксилол	18,3	138,4	+ 13,3
<i>m</i> -Ксилол	40,4	139,1	-47,9
<i>o</i> -Ксилол	20,1	144,4	-25,2

ку от ДЭГ в рафинатную секцию колонны *K-3*, откуда под собственным давлением выводится с установки. Раствор ароматических углеводородов в диэтиленгликоле с низа колонны *K-1* направляется в колонну *K-2* регенерации ДЭГ водяным паром. В низ колонны *K-2* подается водяной пар, образующийся в теплообменнике *T-4*. Водяной пар с верха колонны *K-2* конденсируется в воздушном холодильнике *ВХ-2*, и конденсат возвращается насосом *H-3* в колонну *K-2*. Регенерированный ДЭГ из колонны *K-2* подается на экстракцию в колонну *K-1*, ароматический продукт через холодильник *ВХ-3* – на водную промывку от ДЭГ в колонну *K-3*. С верха колонны *K-3* ароматический продукт поступает в колонны *K-4* и *K-5* на ректификацию с целью получения бензола, толуола и ксилольной фракции.

8.4. Гидрогенизационные процессы переработки нефти

Современная нефтеперерабатывающая промышленность характеризуется широким применением различных модификаций гидрогенизационных процессов: гидроочистки, гидрокрекинга, гидродеалкилирования, гидрирования и гидроизомеризации. Применение этих процессов не только способствует значительному

улучшению качества нефтяных продуктов, но дает возможность регулировать на нефтеперерабатывающих заводах соотношение вырабатываемых количеств различных моторных видов топлива. Значение этих процессов возрастает с широким вовлечением в переработку сернистой и высокосернистой нефти.

В исследовании гидрогенизационных процессов большой вклад внесли Ф. Бергиус, К. Краух, М. Пир, Н.Д. Зелинский, В.Н. Ипатьев.

Гидрогенизационные процессы начали широко применяться в нефтеперерабатывающей промышленности после Второй мировой войны. Вначале развивалась гидроочистка дизельного топлива и бензинов – сырья каталитического риформинга; позднее был осуществлен гидрокрекинг нефтяных дистиллятов.

Основное назначение гидрогенизационных процессов – увеличение выработки и всемерное улучшение качеств бензинов, дизельных, реактивных и других видов топлива нефтяного происхождения. Эти процессы позволяют удалять из нефтяных фракций гетероатомные соединения (главным образом серы) и металлы, регулировать углеводородный состав топливных и масляных фракций и тем самым получать товарные продукты, удовлетворяющие требованиям современной техники.

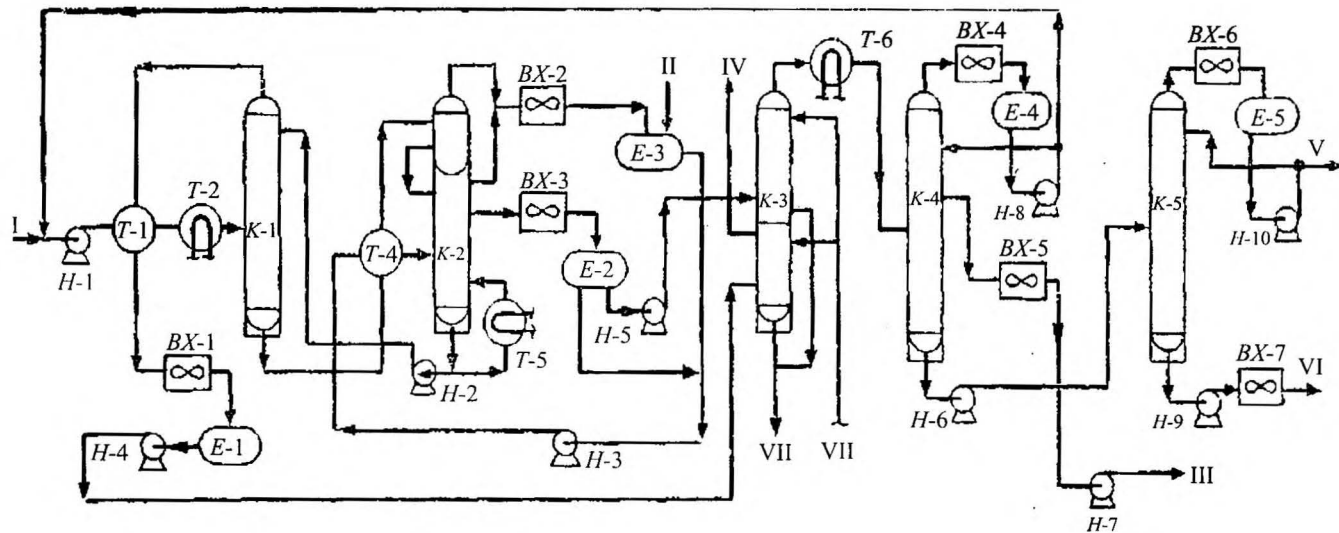


Рис. 8.12. Технологическая схема установки экстракции ароматических углеводородов из катализатора фракции 62-105 °С диэтиленгликолем: I – сырье; II – ДЭГ; III – бензол; IV – рафинат; V – толуол; VI – ксилольная фракция; VII – вода

Большое значение имеет обеспечение гидрогенизационных установок водородом. В схемах нефтеперерабатывающих заводов, имеющих только установки гидроочистки прямых сернистых видов топлива, вторичных продуктов каталитического крекинга и термоконтактных процессов, потребность в водороде обычно удовлетворяется количествами, вырабатываемыми в процессе каталитического риформинга; при глубоких его формах выход водорода достигает 2 вес. % от риформируемого бензина. На новейших заводах, где имеются установки гидроочистки и гидрокрекинга большой мощности, водорода риформинга не хватает; в этих случаях приходится организовывать специальное производство водорода.

Расход водорода зависит от условий процесса и состава перерабатываемого сырья. Чем больше давление процесса и содержание серы в сырье, тем больше расход водорода. Последний также тем выше, чем большую роль в процессе играет крекирующая функция катализатора. Меньше всего водорода расходуется в процессах, где преобладает его гидрирующая функция. При переработке фракций из одной и той же нефти расход водорода возрастает по мере увеличения молекулярной массы этой фракции.

Таким образом, основным назначением гидрогенизационных процессов является переработка сернистой

и высокосернистой нефти с получением нефтепродуктов с малым количеством серосодержащих и других агрессивных соединений. В сочетании с другими вторичными процессами гидрогенизационные процессы способствуют углублению переработки нефти.

В настоящее время известно много модификаций гидрогенизационных процессов. Важными характеристиками этих процессов являются давление, при котором осуществляется процесс, число ступеней, а также способ применения катализаторов (стационарный, движущийся или псевдоожиженный слой). Выбор той или иной модификации зависит как от характеристики сырья, поступающего на переработку, так и от возможностей катализаторов, применяемых для переработки данного вида сырья.

В промышленности широко распространены основные гидрогенизационные процессы: 1) гидроочистка нефтяных фракций от серы, азота и кислорода с целью повышения качества продуктов или подготовки к дальнейшей переработке; 2) гидрирование алкенов и ароматических углеводородов, содержащихся в нефтяных фракциях; 3) гидрокрекинг нефтяных фракций; 4) гидродеалкилирование алкилароматических углеводородов нефтяных фракций. Все эти гидрогенизационные процессы осуществляются в среде водорода и, за исключением термического деал-

При гидроочистке дистиллятных продуктов удается обеспечить почти полную деструкцию связей C-S, практически не затрагивая связей C-C, т.е. без заметной деструкции сырья. Кинетика гидрирования сероорганических соединений сильно зависит от их строения. По мере услож-

нения молекулы реакционная способность соединения уменьшается. Если принять за единицу скорость гидронолиза дибензтиофена, то относительные скорости гидронолиза сероорганических соединений других классов составят следующие значения:

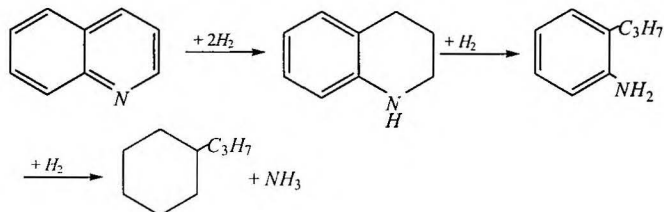
Производные тиофена и диарилсульфиды	1-2
Алкилсульфиды:	
первичные	3,2
вторичные	4,3-4,4
Тиоциклопентан и его производные	3,8-4,1
Дибензилсульфид	7
Меркаптаны (тиолы)	7

В среднем связь C-S в ароматическом соединении в 3-4 раза прочнее этой связи в алифатическом соединении. При накоплении ароматических колец в молекуле сероорганического соединения его реакционная способность уменьшается. Поэтому после 80%-ной десульфаризации необходимо ужесточать режим и увеличивать расход водорода, так как для удаления остатков серы требуются более глубокие преобразования молекул сырья. Для всех сероорганических соединений, кроме тиофенов, термо-

динамические ограничения в интервале 300-800 К отсутствуют.

Наряду с сернистыми соединениями при гидроочистке гидрируются азотистые и кислородсодержащие соединения, олефиновые углеводороды и разрушаются металлоорганические соединения.

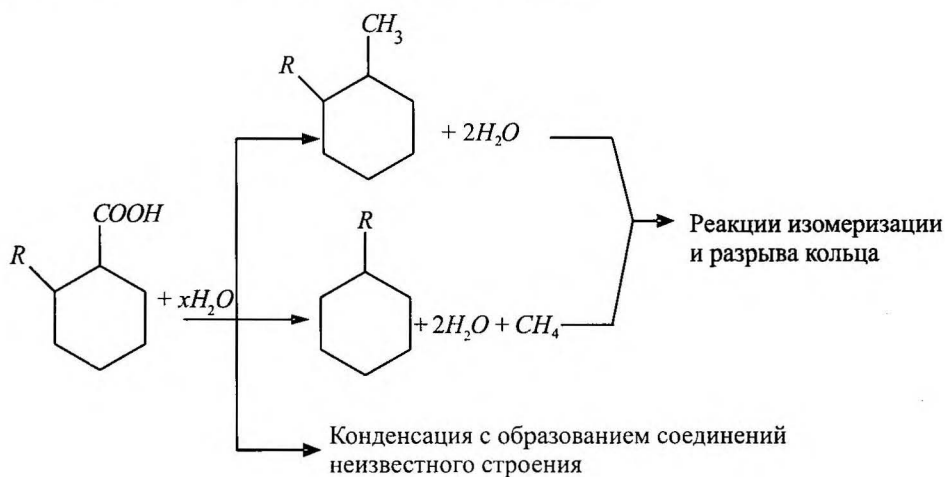
Азотсодержащие соединения гидрируются в принципе так же, как серосодержащие, но с образованием аммиака. Например, хиолин гидрируется в основном по следующей схеме:



Началом всех реакций является насыщение гетероциклического кольца, затем происходит разрыв гидрированного кольца в различных положениях с образованием первичных и вторичных аминов. Следующая стадия – дальнейший гидрогенолиз с образованием ароматических углеводородов с короткими, боковыми цепями, парафиновых углеводородов и свободного аммиака. Соединения,

содержащие азот, гидрируются труднее серо- и кислородсодержащих соединений, а также диеновых и олефиновых углеводородов.

Кислородсодержащие соединения обычно легко вступают в реакции гидрирования с образованием соответствующих углеводородов и воды. Ниже представлена схема реакции гидрогенолиза нафтеновых кислот:



Нафтеновые и карбоновые кислоты могут вступать в реакции декарбоксилирования или гидрирования, при которых карбоксильная группа превращается в метильную. Кислород, содержащийся в конденсированных ароматических структурах, обычно гидрируется с образованием воды, а оставшийся радикал вступает в реакции, рассмотренные выше. При одинаковом строении устойчивость соединений относительно гидриро-

вания возрастает в ряду: сероорганические < кислородсодержащие < азоторганические.

Одновременно с гидрированием сернистых соединений в условиях гидрогенизационного обессеривания протекает изомеризация парафиновых и нафтеновых углеводородов. Эта реакция в зависимости от свойств катализатора наблюдается в той или иной мере при любых условиях обессеривания.

Ароматические кольца при гидроочистке не затрагиваются или насыщаются водородом в небольшой степени, преимущественно в конденсированных (три- и более циклических) ароматических углеводородах.

Из сопутствующих обессериванию реакций особый интерес представляет гидрирование непредельных углеводородов. Обычные условия гидроочистки термодинамически благоприятствуют насыщению водородом непредельных углеводородов, хотя можно обеспечить достаточно глубокое обессеривание сырья при сравнительно малой степени гидрирования основной массы непредельных углеводородов. Например, при гидроочистке на алюмокобальтмолибденовом катализаторе бензина каталитического крекинга при общем давлении 20 атм, температуре 340 °С и удельной объемной скорости подачи сырья 5,0 ч⁻¹ водородом насыщается около 20% непредельных углеводородов при глубине обессеривания около 80%.

В процессе гидроочистки в значительной степени разрушаются металлоорганические соединения, содержащиеся в высококипящих нефтяных фракциях, например в вакуумных дистиллятах, используемых в качестве сырья каталитического крекинга. При гидроочистке металлы откладываются на катализаторе, что приводит к снижению его активности.

Гидрокрекинг

Процесс гидрокрекинга представляет собой совокупность ряда параллельно и последовательно протекающих реакций: расщепления высокомолекулярных углеводородов, гидрирования продуктов расщепления, гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов, гидрогенолиза сероорганических и азотсодержащих соединений и изомеризации углеводородов; при давлениях ниже 150-200 атм протекают еще реакции уплотнения, коксообразования. Рабочие условия и катализатор гидрокрекинга обычно выбирают так, чтобы по возможности подавить две последние нежелательные реакции. Удельные соотношения перечисленных основных реакций и их интенсивность в значительной степени определяются типом и избирательностью действия катализаторов, природой и составом исходного сырья, а также рабочими условиями гидрокрекинга.

На сероустойчивых катализаторах, представляющих собой системы типа окислов металлов на окиси алюминия (например, на алюмокобальтмолибденовом) или сульфидов металлов на окиси алюминия и характеризующихся средними гидрирующими свойствами, превалируют реакции гидрогенолиза сероорганических соединений, насыщение водородом непредельных углеводоро-

дов и в несколько меньшей степени протекают реакции изомеризации и распада углеводородов. Таким образом, реакции углеводородов в присутствии этих катализаторов близки к реакциям углеводородов в процессе гидроочистки. Однако в связи со сравнительно жесткими температурными условиями (около 425 °С) и более тяжелым исходным сырьем, применяемым при гидрокрекинге, усиливаются реакции расщепления при относительно высоком уровне реакций гидрирования и изомеризации.

В присутствии катализаторов типа сернистого вольфрама, обладающих повышенными гидрирующими свойствами, интенсивно протекает также гидрирование ароматических углеводородов с последующим расщеплением образовавшихся нафтеновых колец.

Существенно отличается характер процесса при использовании катализаторов на кислых носителях, например, на аморфном или кристаллическом алюмосиликатах. В этом случае процесс гидрокрекинга может быть направлен в сторону глубокого разложения и изомеризации углеводородного сырья. Гидрирующая активность катализаторов гидрокрекинга зависит от их состава. Однако, как правило, в присутствии катализаторов на кислых носителях реакции гидрирования протекают в меньшей степени, чем на окисных или сульфидных катализаторах.

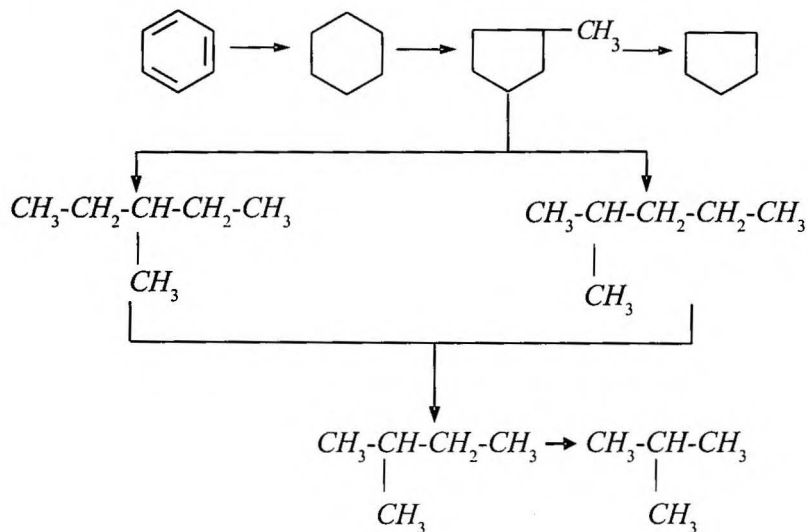
Химизм процесса гидрокрекинга различных видов нефтяного сырья изучен достаточно полно. Особое внимание было уделено исследованию реакций гидрокрекинга в присутствии катализаторов, приготовленных на основе алюмосиликатов, широко используемых во второй степени промышленного двухступенчатого гидрокрекинга.

Для парафиновых углеводородов отмечено преобладание изомерных соединений в продуктах гидрокрекинга. По мнению многих авторов, исходные парафиновые углеводороды претерпевают на кислых центрах катализатора изомеризацию и затем крекинг, а образующиеся изоолефины насыщаются водородом. Этот факт объясняют также изомеризацией непредельных углеводородов, являющихся первичными промежуточными продуктами каталитического расщепления насыщенных углеводородов над катализаторами с носителями типа активных алюмосиликатов. Гидрирование непредельных углеводородов изостроения приводит к накоплению изопарафинов в продуктах гидрокрекинга.

Для моноциклических алкилароматических углеводородов в условиях гидрокрекинга при невысоких парциальных давлениях водорода (до 50-100 атм) наиболее характерны реакции гидродеалкилирования. Длинные боковые цепи легко отщеп-

ляются даже при низких температурах. Короткие боковые цепи более устойчивы. Для отрыва этильных и метильных групп требуются температуры выше 450 °С. Основные превращения голаядерных ароматических

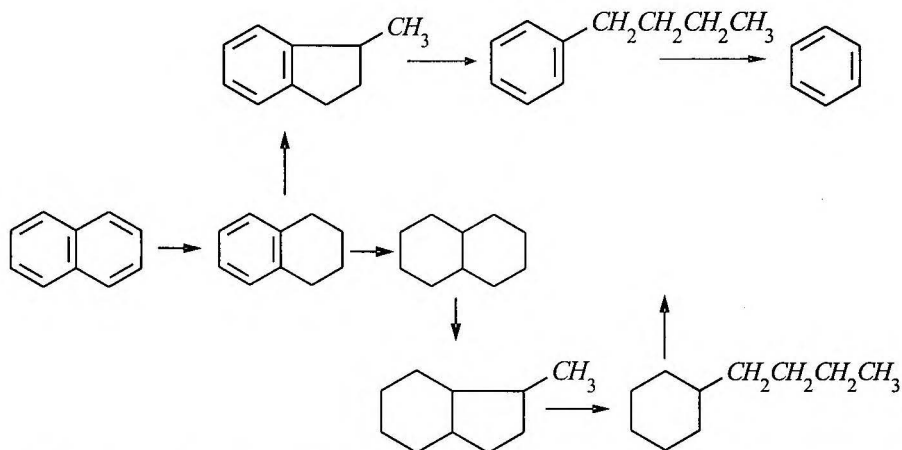
соединений в условиях гидрокрекинга при высоких парциальных давлениях водорода (выше 100-150 атм) на катализаторах, обладающих сильными гидрирующими функциями, протекают по следующей схеме:



Гидрокрекинг полициклических ароматических углеводородов в присутствии катализаторов с сильными гидрирующими свойствами протекает через образование нафтеноароматических углеводородов. Прогидрированные кольца полициклических соединений в этих условиях распадаются, проходя, по-видимому, через стадию изомеризации, с образованием пятичленного кольца. Раскрытие циклопентанового кольца полициклических соединений происходит в основном по месту связи его с бен-

зольным или циклогексановым кольцом. Конечными продуктами распада являются бензол, циклогексан и их производные. Схема превращений полициклических ароматических углеводородов в процессе гидрокрекинга на примере нафталина показана ниже.

Состав конечного продукта гидрокрекинга определяется соотношением скоростей отдельных превращений, зависящих от условий процесса. В мягких условиях или при использовании гидрирующих катали-



затов со слабыми расщепляющими свойствами основными продуктами реакции являются нафтеновые или нафтоароматические соединения. Содержание углеводородов, образовавшихся в результате изомеризации и деструкции, обычно невелико. В жестких условиях и в присутствии расщепляющих катализаторов исход-

ное сырье подвергается многочисленным реакциям, приводящим к образованию нафтоароматических, моноциклических ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов.

Ниже приведены важнейшие реакции углеводородов, протекающие в процессе гидрокрекинга:

Исходные углеводороды	Реакции	Образующиеся углеводороды
Парафиновые	Изомеризация, разрыв цепи	Низкокипящие парафиновые изостроения
Нафтеновые моноциклические	Изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны C_6-C_8 и низкокипящие парафиновые изостроения
Нафтеновые бициклические	Разрыв кольца, изомеризация, гидродеалкилирование	Те же, что из моноциклических
Алкилароматические	Изомеризация, диспропорционирование, гидродеалкилирование, гидрирование	Алкилароматические C_8-C_{10} , низкокипящие изопарафиновые и нафтеновые
Нафтоароматические	Разрыв кольца	Те же, что из алкилароматических
Нафталиновые	Гидрирование	Те же, что из алкилароматических
Олефины	Изомеризация, разрыв цепи, гидрирование	Те же, что из парафиновых

Для моноциклических нафтеновых углеводородов в условиях гидрокрекинга наиболее характерной реакцией помимо изомеризации является отрыв боковых цепей. Гидрирование и раскрытие кольца играет меньшую роль. Бициклические нафтеновые углеводороды деалкилируются или происходит разрыв одного кольца, что ведет к образованию моноциклических алкилнафтен. Последние затем деалкилируются. Алкилароматические углеводороды претерпевают реакции изомеризации, гидродеалкилирования и гидрирования с последующим распадом кольца. Полициклические ароматические углеводороды подвергаются гидрированию, в результате чего получают нафтоароматические углеводороды. Парафиновые углеводороды расщепляются со значительным образованием изопарафиновых углеводородов.

Давление оказывает существенное влияние на процесс. Выше 150-200 атм реакции уплотнения молекул и коксообразования, сопровождающиеся блокированием активной поверхности катализаторов углистыми отложениями, термодинамически подавляются и практически почти полностью устраняются; при давлениях выше 300 атм они обычно прекращаются. Поэтому окислительной регенерации катализаторов не требуется, а необходима лишь их замена через 2-3 года из-за рекристаллизации. При высоком давлении все реакции, ха-

рактерные для гидрокрекинга, протекают стабильно с неизменной интенсивностью, присущей применяемым катализаторам в течение длительного времени. Гидрирование ароматических углеводородов вследствие устранения химико-термодинамических ограничений и облегчения подвода водорода к активной поверхности катализатора обычно сильно интенсифицируется при высоких давлениях.

Расход водорода в процессах гидрокрекинга при давлении выше 150 атм сильно возрастает из-за интенсифицирования реакции гидрирования ароматических углеводородов, особенно многоядерных. Увеличение глубины гидрирования способствует улучшению термостабильности получаемых гидрогенизационных видов топлива. Увеличение расхода водорода и утяжеление аппаратуры с возрастанием давления ведут к удорожанию процесса гидрокрекинга; поэтому указанные условия целесообразны лишь при производстве специальных видов топлива из высокоароматизированного сырья.

Гидродеалкилирование ароматических углеводородов

Гидродеалкилирование ароматических углеводородов с целью получения бензола и нафталина можно проводить термическим и каталитическим методами при давлениях от 30 до 70 атм и температурах соответ-

венно 700-750 и 550-600 °С. При каталитическом процессе обычно используются алюмокобальтмолибденовые, алюмохромовые и алюмомолибденовые катализаторы, промотированные различными добавками.

Результаты превращения различных классов углеводородов в процессе термического деалкилирования при давлении 28-210 атм, температуре 630-710 °С и молярном отношении водород: углеводород 15-2:1 показаны на рис. 8.13.

Из рассмотренных углеводородов наиболее устойчивы бензол и нафталин. Так, парафиновые и нафтеновые углеводороды C_6-C_8 почти цело подвергаются распаду, глубина превращения толуола составляет 7%,

а бензол всего 0,5%. Парафиновые, нафтеновые и непредельные углеводороды в условиях термического гидродеалкилирования превращаются в газообразные углеводороды, в основном метан и этан. Тетралиновые углеводороды могут подвергаться дегидрированию в нафталиновые с последующим гидродеалкилированием или претерпевают деструкцию с образованием моноциклического углеводорода, который затем деалкилируется. Следовательно, при термическом гидродеалкилировании в качестве конечных продуктов получают бензол, нафталин и газообразные углеводороды, главным образом метан. Примерно одинаковые скорости превращения β -метилнафталина и то-



Рис. 8.13. Относительные скорости превращения

индивидуальных углеводородов при термическом гидродеалкилировании:

- I – парафины; II – моноциклические нафтены; III – бициклические нафтены;
 IV – моноциклические ароматические углеводороды; V – нафтеноароматические углеводороды; VI – нафталины. 1 – пропан; 2 – гексан; 3 – декан; 4 – цетан;
 5 – циклогексан; 6 – декалин; 7 – бензол; 8 – толуол; 9 – этилбензол;
 10 – бутилбензол; 11 – амилбензол; 12 – индан; 13 – тетралин;
 14 – метилтетралин; 15 – нафталин; 16 – β -метилнафталин

луола (см. рис. 8.13) позволяют получать одновременно бензол и нафталин из сырья, содержащего би- и моноциклические ароматические углеводороды.

Скорость гидродеалкилирования алкилпроизводных бензола и нафталина в присутствии алюмомолибденового катализатора с увеличением

числа метильных групп возрастает. Приведенные в табл. 8,5 данные показывают, что по мере увеличения числа метильных групп в алкилбензоле выход бензола снижается, однако общая глубина гидродеалкилирования увеличивается за счет образования толуола (из *n*-ксилола) и ксилолов (из 1, 2, 4-триметилбензола).

Таблица 8.5

Гидродеалкилирование производных бензола и нафталина (520 °С; 100 атм; удельная объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹; молярное отношение водород : углерод = 4,5 : 1; катализатор алюмомолибденовый)

Выход продуктов реакции, вес. % на сырье	Исходное сырье					
	толуол	<i>n</i> -ксилол	1,2,4-триметил-бензол	2-метил-нафталин	1-метил-нафталин	1,6-диметил-нафталин
Бензол	13,5	2,6	1,5	} 2,6	3,8	2,5
Толуол	81,5	28,0	6,9			
Ксилолы	-	62,4	34,5			
Триметилбензолы	-	-	48,5			
Нафталин	-	-	-	25,8	41,7	11,3
Метилнафталины	-	-	-	64,4	47,2	44,8
Диметилнафталины	-	-	-	-	-	33,7
Углеводороды C ₁ -C ₄	3,1	6,3	9,1	4,4	6,6	9,0
Другие углеводороды	2,4	1,6	0,7	3,6	1,7	-
Всего с учетом присоединившегося водорода	100,5	100,9	101,2	100,8	101,0	101,3
Расход водорода, вес. %	0,5	0,9	1,2	0,8	1,0	1,3
Глубина превращения углеводорода, %	18,5	37,6*	51,5*	35,6*	52,8*	66,3*

* Изомеризация не принималась во внимание.

Метилпроизводные нафталина (табл. 8.5) гидродеалкилируются быстрее соответствующих метилпроизводных бензола. Так, при 520 °С и 100 атм относительная скорость гидродеалкилирования 1-метил-нафталина в 3,5 раза выше, чем толуола. В промышленном сырье, поступающем на каталитическое гидродеалкилирование, наряду с ароматическими углеводородами содержатся парафиновые и нафтеновые углеводороды. Результаты превращения этих углеводородов на алюмомолибденовом катализаторе приведены в табл. 8.6.

Выход газообразных продуктов реакции из парафиновых углеводородов достигает 75%; в незначительной степени протекают также реакции дегидроциклизации. Основными направлениями превращения этилциклогексана являются дегидрирование в ароматические углеводороды и изомеризация в диметилциклогексаны.

Гидрирование ароматических углеводородов

Над никелевыми и платиновыми катализаторами бензол и толуол легко гидрируются в циклогексан и метилциклогексан при температуре 150-200 °С и давлении до 50 атм. Над сульфидными вольфрамоникелевыми и вольфрамовыми катали-

заторами бензол и его ближайшие гомологи практически полностью гидрируются под давлением 200-300 атм и температуре 300-360 °С. При температурах выше 380 °С происходит изомеризация циклогексанового кольца в метилциклопентановое. Так, продукт гидрогенизации бензола, полученный над сульфидом вольфрама при давлении 250 атм и температуре 408 °С, состоял на 90% из метилциклопентана. Продуктами изомеризации метилциклогексана является 1,3-диметилциклопентан, а этилциклогексана – 1,3-метилэтилциклопентан.

При температурах выше 400 °С в присутствии промышленных катализаторов происходит интенсивная деструкция метилциклопентанового кольца с образованием парафинов C_1-C_6 ; при этом среди углеводородов C_4-C_6 преобладают изоструктуры.

Гидрирование полициклических ароматических углеводородов протекает через ряд последовательных стадий. Так, нафталин вначале гидрируется в тетрагидронафталин, а затем в декагидропроизводное. Над промышленными сульфидными катализаторами нафталин практически полностью может быть прогидрирован при давлении 100-150 атм и температуре 360-380 °С. При давлении 300 атм температура процесса может быть понижена до 250-280 °С. Над алюмо-

Таблица 8.6

**Превращение парафиновых и нафтеновых углеводородов
на алюмомолибденовом катализаторе (510 °С, 75 атм,
удельная объемная скорость подачи сырья 0,9 ч⁻¹;
молярное отношение водород : углеводород = 11,7 – 7,9 : 1)**

Выход продуктов реакции, вес, % на сырье	Исходное сырье		
	изооктан	цетан	этилцикло- гексан
Газ C ₁ -C ₅	74,4	60,9	5,3
Парафиновые углеводороды C ₈ -C ₉	26,8	23,3	-
в том числе:			
парафины C ₇	2,7	1,8	-
изооктан	24,1	-	-
Цетан	-	9,0	74,0
Нафтеновые углеводороды C _x	-	-	-
в том числе:			
этилциклогексан	-	-	55,5
диметилциклогексаны	-	-	18,5
Ароматические углеводороды	-	8,7	19,7
Другие углеводороды	-	0,5	-

платиновым катализатором глубокое гидрирование нафталина достигается при давлении 9-25 атм и температуре 320-350 °С.

Вероятность образования неполных или полных гидропроизводных нафталина определяется условиями процесса. Повышенные температуры и пониженные давления способствуют образованию тетралина. Повышенные давления приводят к увеличению выхода декалина. Последний присутствует в продуктах гидрогенизации в двух изомерных формах с преобладанием транс-декалина. У алкилзамещенных нафталинов в первую очередь гидрируется

кольцо, не содержащее заместителя. Так, из метилнафталина получается 1,2,3,4-тетрагидро-2(3)-метилнафталин.

8.4.2. Катализаторы гидрогенизационных процессов

К промышленным гидрогенизационным катализаторам предъявляются следующие основные требования: стабильность активности, селективность действия, термическая стабильность, устойчивость к действию контактных ядов, способность к регенерации без заметного снижения активности.

Катализаторы в гидрогенизационных процессах выполняют несколько функций – гидрирующую, расщепляющую (крекирующую) и изомеризующую. Гидрирующую функцию обеспечивают металлы в основном VIII группы и окислы или сульфиды некоторых металлов VI группы Периодической системы. Крекирующая функция обеспечивается носителем – окисью алюминия, алюмосиликатами, магнийсилкатами или активированной глиной. Обычно носители выполняют также изомеризующую функцию. Если хотят повысить активность крекирующего компонента, катализатор обрабатывают галогенами – фтором или хлором. Если необходимо усилить реакции гидрирования, увеличивают содержание металла или добавляют промоторы – обычно редкоземельные металлы. Добавление галогенов способствует усилению не только крекирующей, но и изомеризующей способности катализатора. В некоторых случаях обе функции может выполнить одно соединение, например дисульфид вольфрама.

При любых условиях гидрирования в той или иной степени происходит изомеризация углеводородных цепей и колец. При подборе режима и активных катализаторов можно создать условия для преобладания любой из указанных выше реакций, т.е. избирательности превращения углеводородов в целевые продукты.

Катализаторы гидрогенизационных процессов можно разделить на три группы:

- металлы (платина, палладий, никель) в чистом виде или на носителях, применяемые в реакциях насыщения непредельных и ароматических углеводородов, осуществляемых при низких температурах; сырье не должно иметь примесей, являющихся катализаторным ядом (особенно серы);

- окислы и сульфиды металлов (возможны их сочетания) на кислотных носителях (окисях алюминия, магния или кизельгуре), применяемые главным образом в реакциях насыщающего гидрирования в присутствии потенциальных катализаторных ядов;

- окислы и сульфиды металлов (возможны их сочетания) на кислотных носителях (алюмосиликате, магнийсилкате, окиси алюминия или активированной глине), применяемые для проведения реакции гидроизомеризации и гидрокрекинга.

Большинство каталитически активных металлов, как указывалось выше, представляет собой элементы VI и VIII групп Периодической системы (хром, молибден, вольфрам, железо, кобальт, никель, платина и палладий). В некоторых случаях сульфиды и окислы этих металлов в свободном состоянии (без носителей) обнаруживают кислотные свойства. Примером может служить дисульфид

вольфрама, обладающий каталитической активностью в реакциях гидроизомеризации, гидрокрекинга и насыщения кратных связей. Так как серосодержащие соединения присутствуют практически в любом сырье, следует применять серостойкие катализаторы – сульфиды металлов. В большинстве современных процессов в качестве катализаторов используют кобальт или никель, смешанные в различных соотношениях с молибденом, на пористом носителе (окиси алюминия). Иногда применяют сульфидный никельвольфрамовый катализатор.

Обычно катализаторы выпускают в окисной форме; при гидрогенизации сернистого сырья окиси кобальта (или никеля) и молибдена полностью или частично переходят в сульфидную форму. Часто после загрузки катализатор «осерняют» предварительной обработкой сероводородом или легкоразлагающимися сернистыми соединениями в смеси с водородом. Молибденовые катализаторы, особенно переведенные в сульфидную форму, весьма активны в реакциях гидрирования, протекающих в результате разрыва связей C-S. То же действие оказывает, например, молибден с кобальтом на окиси алюминия.

Катализаторы для первой ступени или одноступенчатого гидрокрекинга обычно содержат окислы никеля (или

кобальта), вольфрама (или молибдена), окислы кремния и алюминия в кристаллической форме. Катализаторы для второй ступени гидрокрекинга при переработке очищенного сырья (с содержанием серы не более $100 \cdot 10^{-4}$ и азота менее $1 \cdot 10^{-4}\%$) могут не содержать молибдена (или вольфрама), но вместо никеля содержат драгоценные металлы (палладий или платину). Катализаторы для первой ступени или для одноступенчатого процесса должны обладать особенно высокой стойкостью к ядам, чтобы их можно было использовать при работе на неочищенном сырье. Необходимо также, чтобы поры катализатора по размерам отвечали размерам молекул перерабатываемого сырья.

В ряде процессов гидрокрекинга в качестве носителя используют цеолиты (молекулярные сита). Гидрирующим компонентом в них вместо указанных выше иногда служит палладий. При применении цеолита гидрирующую активность можно регулировать изменением количества каталитически активного металла, вводимого (ионный обмен) вместо натрия в решетку цеолита. Наносимый осаждением палладий распределяется в виде частиц атомных размеров. Эта особенность в известной степени снижает действие каталитических ядов (серо-, азоторганических соединений) в тяжелом сырье и позволяет проводить процесс при более низких температурах.

Реакции конденсации ароматических углеводородов с непредельными, так же как реакции уплотнения углеводородов, тормозятся в присутствии водорода. Увеличивая скорость гидрирования непредельных углеводородов по сравнению со скоростью их конденсации с ароматическими углеводородами или полимеризации, можно снизить образование кокса. Для этого необходимо повышать парциальное давление водорода (и общее давление в системе) и применять специальные катализаторы. Однако даже при давлении 15-20 МПа полностью подавить реакции коксообразования не удастся, и процесс приходится вести с периодической регенерацией катализатора (выжигом кокса). При общем давлении выше 30 МПа процесс гидрокрекинга можно проводить без окислительной регенерации катализатора.

8.4.3. Основные технологические параметры гидрогенизационных процессов

К основным показателям технологического режима гидрогенизационных процессов, так же как и многих каталитических процессов, относятся температура, давление, объемная скорость подачи сырья, количество циркулирующего водородсодержащего газа и содержание в нем водорода, а также тип катализатора.

Температура является одним из основных факторов. С ее повышением жесткость (деструкция углеводородов и других соединений) процесса возрастает, приводя к снижению содержания серы, азота, кислорода и металлов в продуктах гидрогенизации. При этом по мере повышения температуры расход водорода для некоторых процессов (например, гидроочистки) увеличивается, а затем может несколько снизиться в результате протекания реакции дегидрирования (при этом образуется водород).

Однако при повышении температуры до области, в которой начинается усиленное протекание реакций гидрокрекинга, расход водорода резко увеличивается. Так как технико-экономические показатели гидрогенизационных процессов во многом зависят от расхода водорода, рекомендуется температуру процесса поддерживать более низкой, насколько это совместимо с требуемым качеством получаемых продуктов; при этом возможно уменьшить до минимума скорость отравления катализатора отлагающимися на нем коксом и металлами.

Давление. Влияние давления в гидрогенизационных системах следует рассматривать как комплексное действие общего давления, концентрации водорода в циркулирующем газе и отношения водорода к углеводу, выражаемого парциальным давлени-

нием водорода. Глубина деструкции углеводов определяется давлением водорода в процессе.

С повышением парциального давления водорода увеличивается скорость гидрирования и достигается более полное удаление серы, азота, кислорода и металлов, а также насыщение непредельных углеводов, а при еще более высоком давлении и применении катализаторов, вызывающих деструкцию, снижается также содержание ароматических углеводов и асфальтенов. Кроме того, высокое парциальное давление водорода уменьшает закоксованность катализатора, что способствует увеличению срока его службы. Эти положительные результаты достигаются путем увеличения расхода водорода. Целесообразно поддерживать и общее давление, и содержание водорода в циркулирующем газе на максимально возможном уровне, определяемом ресурсами водородсодержащего газа и экономическими соображениями.

Объемная скорость подачи сырья.

Повышение объемной скорости подачи сырья (т.е. уменьшение длительности его контакта с катализатором) при парофазном процессе гидрогенизации ведет к снижению интенсивности всех каталитических и термических реакций и вследствие этого – к уменьшению расхода водорода и образования кокса на катализаторе. Реакционная способность сероорга-

нических соединений неодинакова. Меркаптаны, сульфиды и дисульфиды легко удалить при высоких объемных скоростях, но остающуюся тиофеновую серу – значительно труднее, поэтому гидрировать сырье, содержащее тиофены, следует при более низких объемных скоростях.

Выбор объемной скорости в значительной мере зависит от природы сырья (исходной нефти), его фракционного состава и технологии получения (первичная перегонка нефти или вторичные процессы ее переработки). Если на установку поступает новое сырье, то приходится менять объемную скорость, а следовательно, производительность установки и другие параметры технологического режима. При этом производительность установки повышается в том случае, если новое сырье по сравнению с ранее перерабатываемым позволяет повысить объемную скорость, и наоборот.

Отношение циркулирующего водородсодержащего газа к сырью. При неизменных температуре, объемной скорости и общем давлении отношение циркулирующего водородсодержащего газа (так же, как и содержание в нем водорода) к сырью влияет на долю испаряющегося сырья, парциальное давление водорода и продолжительность контакта сырья с катализатором. Оценивать и анализировать работу установок гид-

рогенизации принято не только по указанным выше параметрам технологического режима, но и по взаимозависимости некоторых из них и влиянию их на процесс в целом.

Одним из таких показателей является скорость реакции. В гидрогенизационных процессах скорость гидрирования непредельных углеводородов значительно больше скоростей их распада, поэтому гидрокрекингу практически подвергают парафиновые углеводороды, образовавшиеся в результате гидрирования. При гидрировании азотсодержащие соединения разрушаются, как правило, труднее, чем серо- и особенно кислородсодержащие. Устойчивость сероорганических соединений увеличивается в следующем порядке: меркаптаны < дисульфиды < сульфиды < тиофены. С увеличением молекулярной

массы сероорганических соединений скорость гидрогенизационного обессеривания уменьшается. Этим, по-видимому, объясняется возможность применения более мягкого режима гидрирования при обессеривании бензиновых и лигроиновых дистиллятов, чем при очистке более тяжелых дистиллятов.

Большое значение для гидрогенизационных процессов имеет **расход водорода**. Он зависит от состава перерабатываемого сырья, содержания серы в очищенном продукте (табл. 8.7), а также от его растворимости в нефтепродукте, утечек и отдува циркулирующего газа. Отдув газа периодически проводят с целью повышения содержания в нем водорода; часть газа отдувают, а в систему вводят свежий газ с повышенным содержанием водорода.

Таблица 8.7

**Данные о расходе водорода в зависимости
от давления в системе и природы сырья (% масс. на сырье)**

Водород	Содержание водорода в циркулирующем газе, % (об.)	Гидроочистка сырья		Гидрокрекинг вакуумного дистиллята при давлении в системе, МПа		
		Бензина*	Дизельного топлива*	5	10	15
Специального производства	96	2/0,6	0,4 /1	1,2	1,8	4
Каталитического риформинга	85	2/0,8	0,5/1,5	1,6	2,4	5,2

* В числителе – продукт, полученный при первичной перегонке нефти, а в знаменателе – при вторичных процессах переработки нефти.

Ниже приведены данные о расходе водорода при гидроочистке прямогонных фракций из сернистых нефтей (табл. 8.8).

При гидрокрекинге общий расход водорода возрастает, причем доля потерь, связанных с его растворением в гидрогенизатах и утечками, не превышает 18% от общего расхода. Количество отдува зависит в основном от режима и содержания водорода в поступающем водородсодержащем газе: чем выше его содержание, тем меньше потери с отдувочными газами.

8.4.4. Производство водорода для гидрогенизационных процессов

Широкое развитие гидрогенизационных процессов переработки нефти невозможно без достаточных ресурсов водорода.

Основное количество водорода на нефтеперерабатывающих заводах получается в процессе каталитического риформинга. Однако при производстве малосернистых продуктов из сернистых и высокосернистых нефтей, а также при гидрокрекинге нефтяных продуктов в больших объемах ресурсов водорода каталитического риформинга недостаточно. В этих случаях прибегают к выделению водорода из различных производственных водородсодержащих газов нефтепереработки (газы пиролиза, метано-водородная фракция установок газоразделения, отдувочные газы с установок гидроочистки и гидрокрекинга и т.д.) или к производству водорода специальными методами (каталитическая конверсия углеводородного сырья с паром, термическое разложение углеводородных газов).

Таблица 8.8

Данные о расходе водорода при гидроочистке прямогонных фракций из сернистых нефтей

	Фракция		Вакуумный дистиллят (350-500 °С)
	бензиновая	дизельная	
Содержание серы в сырье, % масс.	0,15-0,3	0,7-2	1,8-2,5
Общий расход водорода, % масс.			
Всего	100	100	100
На растворение в гидрогенизате и утечки	67,6	21,4	17,2
На отдув	} 32,4	17,4	16,8
На реакции		61,2	66,0

Отметим следующее: водород при риформинге бензинов образуется вследствие протекания реакций дегидрирования и дегидроизомеризации парафиновых углеводородов. Реакции деструкции парафиновых и деалкилирования ароматических углеводородов, также протекающие при риформинге бензинов, сопровождаются поглощением водорода; реакции изомеризации углеводородов протекают без изменения водородного баланса.

Образующийся при каталитическом риформинге водородсодержащий газ может быть непосредственно использован для гидрогенизационных процессов, причем себестоимость его примерно в 10-15 раз ниже, чем себестоимость водорода специального производства методом конверсии углеводородов.

Выделение водорода из водородсодержащих газов

Выделение водорода из водородсодержащих газов осуществляется методами низкотемпературного фракционирования, адсорбции на молекулярных ситах, абсорбции жидкими углеводородами и диффузионного разделения. Развитие в последнее время этих методов обусловлено стремлением использовать водород, содержащийся (в количестве 30-60 об. %) в отходящих газах нефтеперерабатывающих заводов. Это газы установок пиролиза, каталити-

ческого дегидрирования бутана, метано-водородная фракция, получающаяся при простейшем разделении углеводородных газов, а также отдувочные газы установок гидроочистки и гидрокрекинга.

Низкотемпературное фракционирование. Метод низкотемпературного фракционирования углеводородных газов основан на различии температур кипения водорода и его примесей. Для выделения водорода из газовых смесей в промышленной практике применяют холодильные циклы, основанные на использовании дроссельного эффекта, адиабатического расширения с отдачей внешней работы и каскадного метода охлаждения. Наиболее экономичны циклы, основанные на каскадном методе охлаждения, однако осуществление этого метода весьма сложно.

Экономика процесса в значительной степени определяется содержанием водорода в исходном газе.

Адсорбция на молекулярных ситах. Этот метод широко используется для выделения индивидуальных углеводородов и разделения газовых смесей. Его применяют с целью выделения водорода из газов, содержащих углеводороды C_1-C_5 , окись и двуокись углерода, сероводород и пары воды. Ниже показаны температура адсорбции и типы молекулярных сит при разделении различных газов:

Газ	Температура адсорбции, °С	Молекулярные сита
Водород	Около -70	<i>NaX(13X), KNaЭ, CaA(5A)</i>
Метан	Около -30	<i>NaX(13X), CaA(5A)</i>
Этан	От 20 до -30	То же
Пропан		
Азот		
Кислород	Около -70	<i>NaX(13X), KNaЭ, CaA(5A)</i>
Окись и двуокись углерода	Около 20	То же

Схемы промышленных установок концентрации водорода из углеводородных нефтезаводских газов включают промывку потока от сероводорода, осушку до точки росы около -70 °С, очистку от сероорганических соединений и далее выделение водорода. Процесс адсорбции осуществляют на движущемся или в стационарном слое. В последнем случае контакторы переключают с цикла адсорбции на цикл десорбции.

Адсорбция водородсодержащего газа нефтяными фракциями. Метод основан на различной растворимости легких углеводородов и водорода в жидком абсорбенте. Растворение водорода и газообразных углеводородов повышается с увеличением давления.

При нормальном давлении и температуре около 20 °С коэффициент растворимости метана в нефтяных фракциях составляет около 0,3-0,5, этана – 1-1,5. Еще выше растворимость пропана. Бутаны и более тяжелые углеводороды смешиваются друг с другом в любой пропорции. Раство-

римость водорода много ниже растворимости метана – при нормальном давлении и температуре 25 °С коэффициент растворимости водорода не превышает 0,1.

При повышении давления до 100 атм растворимость водорода увеличивается примерно до 10, а метана до 30 объемов газа на 1 объем абсорбента. Растворимость метана в отличие от растворимости водорода с увеличением температуры уменьшается.

Адсорбцию проводят обычно в колоннах с насадкой или с тарелками различных типов. Действие большинства абсорберов основано на принципе ступенчатого противотока газа, поступающего снизу, и жидкости, подаваемой сверху. Газ, барботируя через жидкость, находящуюся на тарелках, обогащается и затем отводится сверху, а насыщенный абсорбент отбирают снизу и подают на отпаривание в другую колонну.

Тип абсорбента и рабочие условия адсорбции выбирают в зависимости от состава исходного газа и необходимой степени его очистки.

Диффузионное разделение водородсодержащего газа. Метод основан на использовании мембран (из палладия, сплавов палладия с серебром и др.), обладающих избирательной проницаемостью компонентов газов. Значительной сложностью при разработке диффузионного разделения является создание мембраны, которая не отравлялась бы примесями, присутствующими в водородсодержащем газе. Основными компонентами, снижающими проницаемость диффузора, являются сероводород, непредельные углеводороды, углекислый газ и пары воды. Поэтому в схему установки диффузионного разделения включают блок очистки сырья. Оптимальные условия работы диффузоров из палладия следующие: давление 35-40 атм, температура 300-400 °С. Методы низкотемпературного фракционирования и абсорбции наиболее экономичны при выделении водорода с чистотой 80-95% из сырья со сравнительно низким его содержанием. Диффузионное разделение через палладиевую мембрану более применимо для сырья, содержащего 70-80% водорода, и для получения его чистотой более 99%.

Производство водорода специальными методами

Для производства водорода в нефтеперерабатывающей промышлен-

ности используют главным образом процесс конверсии углеводородов с паром, характеризующийся наиболее низкой себестоимостью получаемого водорода. Процесс конверсии с кислородом используют в основном в химической промышленности. В последнее время большое внимание начали уделять методам термического разложения углеводородных газов, позволяющим получать водород в одну ступень. При этом себестоимость водорода может быть на 25-30% ниже, чем в процессе конверсии с паром.

Каталитическая конверсия углеводородного сырья с паром. Процесс конверсии углеводородного сырья с паром является наиболее распространенным способом специального производства технического водорода и синтез-газа. Достоинства этого способа – возможность работы без дорогостоящих окислителей (кислорода), легкость создания установок большой производительности и получение водорода достаточно высокой степени чистоты. Процесс включает три основные стадии, связанные общей технологической схемой:

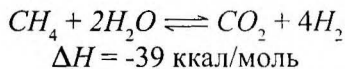
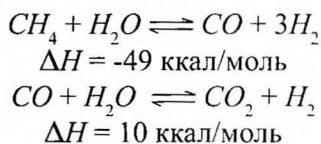
- 1) конверсию углеводородного сырья с паром при 900-1100 °С;
- 2) конверсию окиси углерода с паром при 250-450 °С;
- 3) очистку газа от двуокиси углерода.

Кроме того, в зависимости от качества исходного сырья и требова-

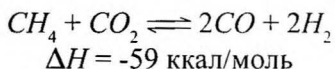
ний к водороду в схему могут быть включены процессы предварительной очистки сырья и удаления из водородсодержащего газа следов окиси углерода.

Сырьем для производства технического водорода на нефтеперерабатывающем заводе конверсией с паром могут служить природный газ, сухие и сжиженные газы, легкие бензиновые фракции прямой гонки (к.к. 160-180 °С), деароматизованные рафинаты, полученные при каталитическом риформинге бензинов.

Конверсия углеводородного сырья с паром. Процесс протекает по реакциям (в случае метана):

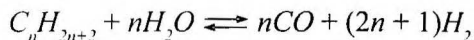


Метан может реагировать также с образующейся двуокисью углерода:

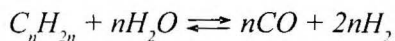


При увеличении расхода водяного пара равновесие сдвигается в сторону более глубокого превращения метана. Однако даже в случае большого избытка водяного пара не удается полностью проконвертировать окись углерода и, следовательно, нельзя отказать от степени конверсии CO .

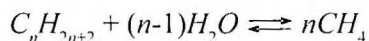
Конверсия углеводородов парафинового ряда с водяным паром в общем виде может быть выражена уравнением:



При конверсии сырья, содержащего олефины, последние могут взаимодействовать с водяным паром по уравнению:

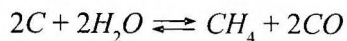


Конверсию парафиновых углеводородов тяжелее метана осуществляют обычно при той же температуре, что и конверсию метана. Это связано с неизбежным расщеплением части парафиновых углеводородов до метана и гидрированием осколков молекул образовавшимся в процессе конверсии водородом:

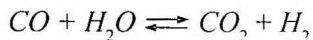


Конверсию метана с водяным паром можно проводить гомогенно (без применения катализатора) и гетерогенно в присутствии никелевых катализаторов, состав которых зависит от качества исходного сырья и условий процесса конверсии. Обычно катализаторы конверсии инициируют и распад метана на элементы; он протекает с заметной глубиной уже в пределах 400-450 °С. В случае недостаточного

количества водяного пара на катализаторе может откладываться углерод. При подаче в избытке пар реагирует со свободным углеродом и тем самым подавляется отложение кокса.



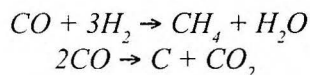
Конверсия окиси углерода с паром. Эта стадия производства водорода основана на реакции окисления CO до CO_2 :



Протеканию реакции благоприятствуют низкие температуры. Поскольку при снижении температуры уменьшается скорость реакции, конверсию проводят в присутствии катализатора. Оптимальную температуру процесса выбирают в зависимости от типа и активности катализатора, необходимой степени конверсии CO , технологической схемы и числа степеней конверсии.

Катализаторы конверсии окиси углерода изготавливают на основе окислов металлов – железа, кобальта, никеля, хрома, меди, цинка и др.

В условиях процесса конверсии CO могут протекать побочные реакции: гидрирование CO с образованием CH_4 и H_2O и разложение CO с образованием углерода и двуокиси углерода:



Протеканию этих нежелательных реакций способствуют низкие температуры конверсии (ниже $350^\circ C$) и в особенности повышенное давление. В результате реакции гидрирования теряются значительные количества водорода и происходит загрязнение водорода метаном; образование двуокиси углерода приводит к интенсивному отложению углерода на катализаторе.

Для подавления реакции гидрирования – ослабления метанизирующего действия катализатора – в него вводят специальные добавки. Особенно это важно при конверсии CO под давлением. Для подавления реакции образования углерода и отложения его на катализаторе необходимо увеличить расход пара.

Очистка газа от двуокиси углерода. Для очистки газов от содержащейся в них CO_2 (15-20 об. %) применяют физические и химические методы. Физические методы основаны на значительной растворимости CO_2 под давлением или на конденсации CO_2 при умеренном охлаждении. Химические методы основаны на хемосорбции CO_2 растворами различных реагентов. При промышленных условиях наиболее распространено поглощение CO_2 водой под давлением, растворами аминоспиртов или

горячим карбонатным раствором. Поглощение промывной водой под давлением основано на значительно большей растворимости CO_2 в воде по сравнению с водородом и другими компонентами очищаемого газа.

8.4.5. Процессы гидроочистки

В нефтеперерабатывающей промышленности наибольшее применение получили процессы гидроочистки моторного топлива (бензиновых, керосиновых и дизельных фракций). Ее все шире стали применять и для очистки парафинов и масел вместо очистки глинами. В последнее время стали все шире применять обессеривание и для очистки нефтяных остатков (мазут).

Промышленные процессы гидроочистки осуществляют в среде водорода и с применением, как правило, алюмокобальт- или алюмоникель-молибденового катализаторов при температурах 325-455 °С, давлении 3-7 МПа, объемной скорости подачи сырья 1-10 ч⁻¹ и циркуляции водородсодержащего газа 160-900 м³/м³ сырья с 60-94% (об.) водорода. Гидроочистку дистиллятного сырья проводят как в паровой (бензинов различного происхождения), так и в жидкой (керосинов, дизельного топлива, масел и парафинов) фазе.

Основным назначением гидроочистки является улучшение качест-

ва нефтяных фракций в результате удаления нежелательных примесей (серы, азота, кислорода, смолистых веществ, непредельных углеводородов). Остаточное содержание серы в целевых продуктах невелико (%): в бензинах, направляемых после гидроочистки на риформирование, $-1,2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-6}$; в гидроочищенном реактивном топливе – 0,002-0,005, в дизельном топливе – 0,02-0,2. При гидроочистке, помимо товарного продукта, получают газ, отгон (из керосиновых и более тяжелых фракций) и сероводород. Газ, содержащий водород, метан и этан, используют как топливо непосредственно на предприятиях; отгон – бензиновую фракцию с низким октановым числом – как компонент автомобильного бензина или добавляют к сырью риформинга; сероводород – для получения серы или серной кислоты.

Применение гидроочистки для получения моторного топлива

Гидроочистка нефтяного сырья с целью получения различных видов топлива имеет очень большое значение, особенно для стран, перерабатывающих сернистую и высокосернистую нефть. К этим странам в первую очередь относится и Казахстан. Сернистые соединения в такой нефти являются сложными смесями, состо-

ящими из меркаптанов, сульфидов (с открытой цепью и циклических), а также дисульфидов и гетероциклических соединений, содержащих и другие элементы. Во фракциях, выкипающих до 180 °С, содержатся меркаптаны, алифатические и алициклические сульфиды, которые гидрируются сравнительно легко. В более высококипящих фракциях, особенно выше 350 °С, присутствуют замещенные тиофены и бициклические сульфиды.

При гидроочистке нефтяных дистиллятов почти полностью нарушаются связи C-S, но, практически не затрагиваются связи C-C, т.е. процесс протекает без заметной деструкции. Подтверждением этому является то, что выход гидрогенизата от сырья достигает 95-99% масс., а глубина обессеривания – 90-99,5%. Снижение содержания азоторганических соединений при этом не превышает 40-75%; эти соединения удаляются труднее не только серы, но и олефинов и тем более диенов. Сероорганические соединения нефти почти всегда концентрируются в тяжелых фракциях в виде гетероциклических соединений ароматического ряда. В тяжелых фракциях содержится и большее количество азот- и металлоорганических соединений. Гидроочистка такого более тяжелого сырья, в том числе и нефтяных остатков, является более трудным процессом. Гидроочистка

нефтяных фракций до 350 °С преследует две основные цели: разрушение гетеросоединений, содержащих атомы S, N, O, As и Pb; насыщение ацетиленовых, диолефиновых, олефиновых и частично ароматических углеводородов.

Гидроочистка бензиновых фракций. Прямогонные бензиновые фракции в основном перерабатывают с целью их подготовки для каталитического риформинга. В ряде случаев на установках гидроочистки, предназначенных для этой цели, очистке подвергают не только прямогонные бензины, но и смеси их с фракциями вторичных процессов. В некоторых случаях возникает необходимость гидроочистки бензинов вторичного происхождения.

В бензинах термического крекинга и коксования после селективной гидроочистки содержится до 0,15% масс. серы, а октановое число против первоначального снижается на 5-10 пунктов. При гидроочистке бензинов каталитического крекинга также значительно снижается октановое число, поэтому их не следует подвергать гидроочистке. Значительно лучше ей подвергать сырье каталитического крекинга. При гидроочистке бензинов пиролиза проводят их селективное гидрирование, удаляя ацетилен и диолефины и сохраняя моноолефины.

Схема блока гидроочистки современной установки каталитического риформинга приведена на рис. 8.14. Блок гидроочистки работает с циркуляцией водородсодержащего газа. Установка предназначена для пере-

работки сернистых прямогонных бензинов с дистиллятами вторичного происхождения. Исходное сырье подвергают гидроочистке в реакторе 9 и разделяют на паровую и жидкую фазы в газосепараторе высокого дав-

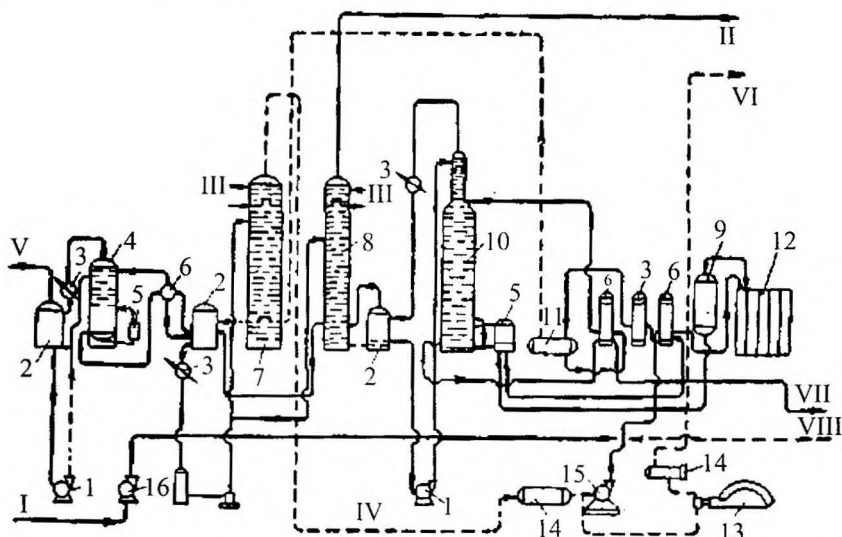


Рис. 8.14. Схема блока гидроочистки сырья риформинга на промышленной установке каталитического риформинга:

- 1 – насос для подачи орошения; 2 – сборники; 3 – холодильники;
- 4 – колонна для выделения сероводорода из моноэтаноламина;
- 5 – рибойлеры; 6 – теплообменники; 7 – колонна для отмывки циркулирующего газа моноэтаноламином;
- 8 – абсорбер для отмывки жирного газа моноэтаноламином;
- 9 – реактор; 10 – стабилизационная колонна для выделения из дистиллята углеводородных газов и сероводорода; 11 – газосепаратор высокого давления;
- 12 – многокамерный трубчатый нагреватель блоков гидроочистки и риформинга;
- 13 – компрессор; 14 – емкости для водородсодержащего газа;
- 15 – компрессор для циркуляции водородсодержащего газа;
- 16 – сырьевой насос. I – исходное сырье; II – жирный газ гидроочистки;
- III – водный конденсат; IV – циркулирующий водородсодержащий газ;
- V – сероводород; VI – избыток водородсодержащего газа;
- VII – гидроочищенное сырье на риформинг;
- VIII – водородсодержащий газ с риформинга

ления 11. Жидкая фаза после стабилизации и выделения сероводорода служит сырьем для риформинга. Циркулирующий газ и жирный газ стабилизации отмывают от сероводорода при помощи моноэтаноламина. Условия работы блока гидроочистки: катализатор – алюмокобальтмолибденовый, избыточное давление 30-40 атм, температура 380-420 °С, удельная объемная скорость подачи сырья 5 ч⁻¹, циркуляция газа 500 м³/м³.

Гидроочистка керосиновых фракций. Прямогонные керосиновые фракции подвергают гидроочистке в основном с целью получения высококачественного реактивного топлива, а также осветительного керосина. В современных видах топлива, предназначенных для авиационных реактивных двигателей, ограничивается содержание некоторых компонентов, в том числе сернистых и зольных соединений, органических кислот и др. Элементарная сера не должна присутствовать в товарном топливе. К коррозионно-активным и малостабильным соединениям относятся также меркаптаны; их содержание строго регламентируется стандартами.

Каталитическое гидрооблагораживание под давлением водорода позволяет достаточно полно удалять нежелательные примеси из реактивного топлива, уменьшать его склонность к образованию отложений и осадков, а также снижать коррозионную активность.

Гидроочистка керосиновых дистиллятов для получения реактивного топлива в большинстве случаев осуществляется на алюмокобальтмолибденовом и алюмоникельмолибденовом катализаторах при сравнительно мягких условиях – температуре около 350 °С, общем давлении до 70 атм и высоких удельных объемных скоростях подачи сырья. Так, для получения топлива ТС-1 гидроочистку проводят на алюмоникельмолибденовом катализаторе при давлении 35 атм, температуре 350 °С, удельной объемной скорости подачи сырья 4,5 ч⁻¹ и подаче циркулирующего газа 300 м³/м³ сырья. Исходное сырье – фракция прямой перегонки, выкипающая в пределах 144-240 °С, содержала 0,23 вес. % общей серы, в том числе 0,0067% меркаптановой серы. После гидроочистки содержание общей серы снизилось до 0,002 вес. %, а меркаптановой – до 0,00063 вес. %.

Гидроочистка дизельного топлива. Гидроочистка занимает важное место в производстве малосернистого дизельного топлива, вырабатываемого из сернистых керосино-газойлевых дистиллятов. Для облагораживания дизельного топлива используют около 30% мировой мощности установок гидроочистки. Наиболее широко применяют алюмокобальтмолибденовый катализатор.

Гидроочистку прямогонных дизельных фракций проводят лишь для

удаления сернистых соединений. Для достижения глубины обессеривания 80-90% достаточно поддерживать парциальное давление водорода до 30 атм. Остальные условия процесса – температура 350-400 °С, удельная объемная скорость подачи сырья 2-5,0 ч⁻¹, удельная циркуляция газа 300-600 м³/м³ сырья – устанавливают в зависимости от характеристики исходного сырья и требуемой глубины обессеривания. Углеводородный состав топлива незначительно изменяется при гидрообессеривании и цетановое число продукта возрастает на 1-2.

Путем гидроочистки дистиллятов вторичного происхождения – газойлей каталитического крекинга и коксования – достигается глубина обессеривания, равная 90%, при парциальном давлении водорода около 20-30 атм. Однако эти продукты имеют низкие цетановые числа. Для получения дизельного топлива с цетановым числом не менее 45 требуется изменение условий гидроочистки и в первую очередь величины парциального давления водорода, т.е. необходимо усиление процесса гидрирования.

Гидроочистка смазочных масел и парафинов

Гидроочистку смазочных масел проводят для улучшения их цвета и повышения стабильности против окисления. Процесс гидроочистки дис-

тиллятных масел осуществляют при 280-310 °С, остаточных – при 300-325 °С, под давлением 3,5-6 МПа. Концентрация водорода в циркулирующем газе должна быть не менее 75%, объемная скорость подачи сырья 1,5-3 ч⁻¹, объемное отношение водородсодержащий газ: сырье при очистке дистиллятных продуктов составляет 300-500, остаточных – 600-800 нм³/м³. В качестве катализатора чаще всего используют алюмомолибденовый или алюмокобальтмолибденовый катализатор.

Гидроочистка практически вытеснила старые методы очистки глиной смазочных масел. В результате гидроочистки улучшается цвет масел, повышается стабильность цвета, стойкость к окислению, снижается кислотное число, уменьшается содержание серы, азота и кислорода и несколько возрастает индекс вязкости.

Процесс гидрооблагораживания как заключительная стадия очистки может использоваться также для различных парафинов, полученных в результате депарафинизации масел. Фильтрация через слой неподвижного адсорбента, а также контактная очистка отбеливающей глиной в ряде случаев не обеспечивают достаточной степени очистки парафинов.

После гидрогенизационного облагораживания в парафинах снижается

содержание смолистых веществ, серы и непредельных углеводородов, что способствует значительному улучшению цвета продукта. Нормальные парафиновые углеводороды при этом не претерпевают гидроизомеризации и гидрокрекинга. Очищенный парафин представляет собой кристаллическую массу без запаха, устойчивую к воздействию дневного света.

Гидроочистку парафинов осуществляют в присутствии промышленного алюмокобальтмолибденового катализатора при следующих условиях: общее давление 40-50 атм, температура 200-350 °С, удельная объемная скорость подачи сырья 0,5-1,0 ч⁻¹ и удельная кратность циркуляции водородсодержащего газа 600-800 м³/м³ сырья.

8.4.6. Процессы гидрокрекинга

Гидрокрекинг в отличие от гидроочистки нефтяных дистиллятов проходит со значительной деструкцией молекул сырья, позволяющей получать из более тяжелых углеводородов более легкие. Например, из вакуумного дистиллята можно получать компоненты автомобильного бензина, керосина и дизельного топлива. Гидрокрекинг позволяет также обессеривать остаточные продукты переработки нефти или получать из них светлые нефтепродукты.

Процесс гидрокрекинга осуществляют в одну или две ступени. На установках с одной ступенью обычно совмещают гидроочистку, гидрирование и гидрокрекинг в одной реакционной системе. Такие установки применяют в тех случаях, когда нужно получить средний дистиллят (типа дизельных фракций) с максимальным выходом, а также сжиженный нефтяной газ или бензин из легкого сырья с низким содержанием азота. Установки с двумя ступенями применяют при необходимости проводить гидроочистку и гидрирование сырья отдельно от гидрокрекинга; для глубокой конверсии в бензин или реактивное топливо сырья с высокой температурой кипения и большим содержанием азота. При этом в качестве катализатора на первой ступени применяют окислы или сульфиды никеля, кобальта, вольфрама, а на второй ступени – цеолитсодержащие с платиной или другим благородным металлом. Имеются сведения об осуществлении процесса и в три ступени.

На промышленных установках гидрокрекинга дистиллятного и остаточного сырья процесс происходит в среде водорода (расход от 1,2 до 4% масс.) при давлении до 32 МПа, объемной скорости подачи сырья до 1,5 ч⁻¹, кратности циркуляции до 1800 м³/м³ сырья, температуре до

430 °С на первой ступени и до 480 °С – на второй.

Промышленное внедрение гидрокрекинга очень сильно влияет на дальнейшее развитие нефтепереработки. Большая эксплуатационная гибкость процесса – возможность работы на различном сырье и с различным выходом как светлых, так и темных нефтепродуктов – делает его одним из ведущих в схемах нефтеперерабатывающих заводов. Широкое применение гидрокрекинга может решить проблему сезонного колебания в спросе на нефтепродукты (весной и летом требуется больше светлых, а осенью и зимой – темных нефтепродуктов). Вместе с тем строительство и эксплуатация установок гидрокрекинга требуют больших затрат и поэтому оправданы только при осуществлении на НПЗ глубокой переработки сырья.

Гидрокрекинг используют и для получения высокоиндексных масел (ИВ до 140) из сырья со значительным содержанием парафиновых углеводородов (парафина, гача, фракций высокопарафинистой нефти). В этом случае основной реакцией процесса является гидроизомеризация, особенно усиливающаяся при 380–430 °С на алюмосиликатном платиновом катализаторе при 5–15 МПа и циркуляции водородсодержащего газа до 2000

нм³/м³ сырья. Это – новое и перспективное направление в производстве высококачественных масел.

Гидрокрекинг с получением топлива

Гидрокрекинг осуществляется двумя методами: на стационарном катализаторе с периодической его регенерацией (процессы фирм «Esso», «Gulf», «Uoy Izomax», FIN и др.) и на циркулирующем катализаторе с непрерывной его регенерацией или выводом части из системы (процессы Эйч-Ойл, ВНИИНП и др.).

Наиболее широко применяются процессы гидрокрекинга со стационарными катализаторами. Эти модификации гидрокрекинга осуществляются по одно- и двухступенчатому вариантам. Технологические схемы этих модификаций весьма сходны; отличие их главным образом в применяемых катализаторах. В зависимости от вида сырья и целенаправленности процесса используют одно- или двухступенчатый вариант. Если требуется получение легких топливных продуктов за счет глубокого превращения сырья, часто используют двухступенчатый вариант процесса. В этом случае на первой ступени происходит гидрогенизационное облагораживание исходного сырья, а основные реакции распада и изомеризации проводят на второй

Условия работы промышленных систем гидрокрекинга

Показатели	«Изомакс»	«Изокрекинг»	«Юникрекинг»	Французский институт нефти (ФИН)	ВНИИП	
					двухступенчатый	одноступенчатый
Температура реакции, °С	260-370	204-370	315-427	300-450	375-425	400-425
Давление, атм	105	35-140	35-140	50-150	150	50-150
Удельная объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	Примерно 0,3	Примерно 0,7	-	0,5-0,6	0,5-1,0	0,5-1,2
Удельная циркуляция газа, м ³ /м ³ сырья	-	1160	-	500-2000	1000	500-1000
Расход водорода (на обеих ступенях), вес. % на сырье	2,6-3,2	-	3,2	4,2	До 4	1,0-2,5
Сырье	Средние фракции	Тяжелый газойль, лигроин	Средние фракции	Тяжелый газойль	Тяжелый газойль	Прямогонный тяжелый вакуумный газойль
Целевой продукт	Бензин и реактивное топливо	Реактивное топливо	Бензин	Дизельное топливо или бензин	Бензин, реактивное и дизельное топливо	Дизельное топливо

– главной ступени. При преимущественном производстве дизельного топлива из прямогонного сырья обычно используют одноступенчатый вариант с рециркуляцией остатка.

В табл. 8.9 приведены имеющиеся в литературе сведения об условиях работы промышленных систем гидрокрекинга со стационарными катализаторами при переработке различного сырья.

На рис. 8.15 приведена принципиальная схема двухступенчатой установки «Изомакс», являющейся наиболее типичной из всех современных систем гидрокрекинга в США.

На первой ступени свежее сырье смешивается с циркулирующим водородом, нагревается до требуемой температуры, и двухфазная смесь проходит сверху вниз через многослойный реактор первой ступени 2. Выходя из реактора, смесь охлаждается, затем в нее впрыскивают деаэрированный водяной конденсат для поглощения аммиака и сероводорода, образовавшихся при гидрировании азотистых и сернистых соединений сырья. После этого весь поток поступает в газосепаратор высокого давления 3. С верха газосепаратора уходит циркулирующий газ; с низа непрерывно выводят отработанную воду, содержащую растворенные сульфиды аммония и сероводород. Жидкие углеводороды поступают в отдувоч-

ную колонну 5, где с помощью дистилятного газа второй ступени отдувают растворенный водород, метан, остатки аммиака и сероводорода. Этот отходящий газ используют как топливо. Продукты с низа отдувочной колонны 5 направляют на вторую ступень процесса.

Продукт с первой ступени, объединившись с рециркулятом из колонны 10 и водородом (свежим и рециркулирующим), после подогрева поступает также нисходящим потоком в реакторы второй ступени 6. Обычно степень превращения рабочего сырья за проход составляет около 60%. Для поддержания заданной степени превращения температуру процесса в течение рабочего цикла понемногу повышают. После теплообменника и холодильника продукт проходит в газосепаратор высокого давления второй ступени 3. Газовую фазу, выходящую из этого сепаратора, компримируют и возвращают в процесс. Жидкость направляют в сепаратор низкого давления 8, где из нее дополнительно отделяют углеводородный газ. Часть этого газа используют для продувки гидрогенизата первой ступени процесса, находящегося в колонне 5. Жидкую фазу из сепаратора низкого давления охлаждают и направляют в стабилизационную колонну 9. Стабилизированный продукт ректифицируют в бензиновой колонне 10. Легкий бензин уходит с верха колонны, тя-

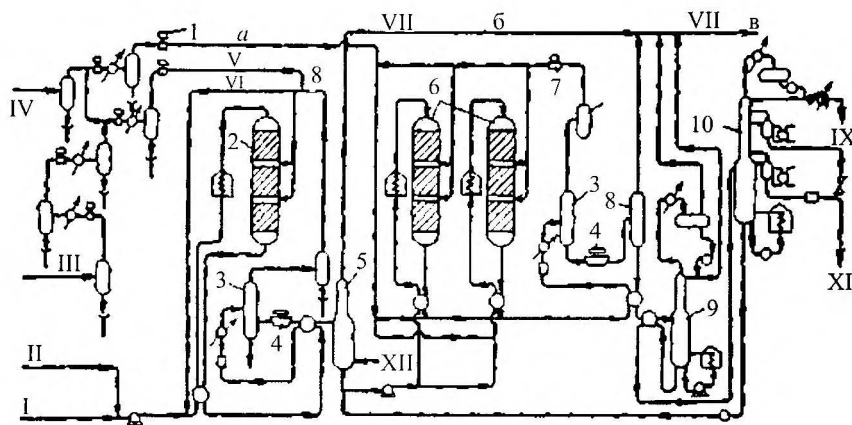


Рис. 8.15. Принципиальная технологическая схема установки гидрокрекинга «Изомакс»: а – секция гидрогенизационной подготовки сырья (первая ступень); б – секция гидрокрекинга (вторая ступень); в – секция фракционирования продуктов. 1 – компрессор добавочного водорода; 2 – реактор первой ступени; 3 – газосепаратор высокого давления; 4 – рекуперативная турбина; 5 – отдувочная колонна; 6 – реакторы второй ступени; 7 – центробежный компрессор; 8 – газосепаратор низкого давления; 9 – стабилизационная колонна; 10 – бензиновая колонна. I и II – сырье; III – водород с установки паровой конверсии; IV – водород с установки каталитического риформинга; V – добавочный водород; VI – циркулирующий газ; VII – легкие углеводороды, аммиак и сероводород; VIII – фракция до C₄; IX – легкий бензин; X – тяжелый бензин; XI – компонент реактивного топлива; XII – газ в отдувочную колонну

желый бензин выводится в качестве бокового погона. Остаток колонны 10 подвергается рециркуляции до полной переработки, если установка работает по бензиновому варианту. При получении реактивного и дизельного топлива соответствующие фракции выводят как боковые погоны, а остаток из колонны идет на повторный гидрокрекинг или же на каталитический крекинг. Боковые погоны перед выводом с установки проходят отпарные секции.

Водород для процесса гидрокрекинга подают с установки риформинга, со специальной водородной установки или с обеих установок одновременно. Перед поступлением на дожимные компрессоры установки «изомакс» водород очищают от примесей воды и аммиака на молекулярных ситах 4А или 5А.

Изменяя технологический режим процесса и условия ректификации жидких продуктов гидрокрекинга, можно на одной и той же установке

гидрокрекинга осуществлять процесс с различной направленностью – получать преимущественно бензин, реактивное или дизельное топливо.

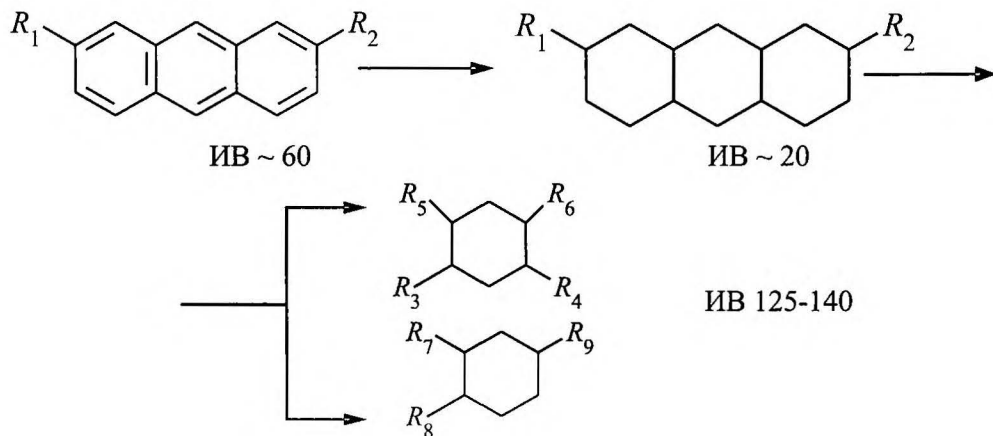
Производство масел гидрокрекингом и гидроизомеризацией

Преимущество гидрогенизационных методов производства масел по сравнению с методами их селективной или адсорбционной очистки заключается в более высоком индексе вязкости и большем выходе масел.

Гидрокрекинг для производства смазочных масел осуществляется под давлением 10-25 МПа, при температуре 350-420 °С и объемной скорости подачи сырья 0,4-1,5 ч⁻¹; объемное соотношение водородсодержащий газ: сырье составляет 800-2000, расход водорода 0,8-2% масс. на сырье. Обычно гидрокрекингу подвергают

дистиллятные фракции с температурой конца кипения 500-550 °С, деасфальтизаты или их смеси. В отличие от процессов гидроочистки масел при гидрокрекинге изменяются их структура и молекулярная масса. В результате реакций расщепления колец, изомеризации и гидрирования значительно повышается их индекс вязкости. Выход масел с заданными свойствами зависит от природы сырья и жесткости гидрокрекинга и составляет 30-70% масс. на сырье.

В условиях гидрокрекинга полициклические ароматические углеводороды сырья вследствие гидрирования и последующего раскрытия колец превращаются в нафтеновые или ароматические углеводороды с меньшим числом колец в молекуле. Увеличение индекса вязкости (ИВ) углеводородов сырья, наблюдаемое в результате этих реакций, представляет следующая схема:



В процессе гидрокрекинга практически полностью гидрируются гетероциклические соединения и непредельные углеводороды. Это повышает стабильность получаемых масел.

Одной из важных реакций, протекающих при гидрокрекинге и позволяющих улучшить качество получаемых продуктов, является изомеризация парафиновых углеводородов.

Для осуществления реакций раскрытия ароматического и нафтенового колец и изомеризации твердых высших парафинов требуются довольно жесткие условия процесса, что неизбежно приводит к образованию более низкокипящих продуктов. Увеличение глубины разложения сырья сопровождается улучшением качества получаемых масел: существенно повышаются их индекс вязкости (до 115-125) и термоокислительная стабильность. В маслах увеличивается содержание изопарафиновых углеводородов и снижается концентрация полициклических ароматических углеводородов.

Технологические схемы процессов гидрокрекинга для получения масел принципиально не отличаются от схем процессов чисто топливного направления; изменяется лишь схема переработки продуктов гидрокрекинга. Поскольку одновременно с маслами неизбежно получается определенное количество топлив-

ных продуктов, целесообразно сочетать производство топлива и высококачественных масел и изменять, при необходимости, их долю в общей выработке продукции.

В простейшем варианте гидрокрекинг с целью получения масел осуществляют однократным пропуском сырья через реакционную зону с последующим выделением из продукта фракции необходимой вязкости. Для получения масла продукт разгоняют и целевые фракции подвергают депарафинизации. Депарафинированное масло может быть дополнительно обработано, например, путем гидроочистки в мягких условиях или адсорбционной очистки в жидкой фазе. При этом термоокислительная и химическая стабильность масла, а также его цвет улучшаются.

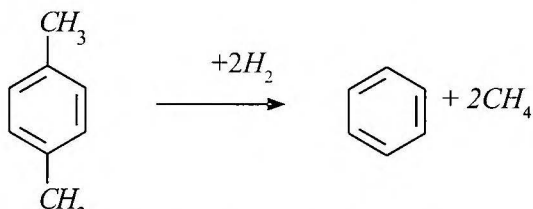
8.4.7. Процессы гидродеалкилирования и гидрирования

Важнейшие ароматические углеводороды – бензол и нафталин – в широком масштабе производят путем гидродеалкилирования нефтяных продуктов. Циклогексан – сырье для получения адипиновой кислоты, капролактама и гексанола – производят гидрированием бензола. Гидрированием нафталина получают также технически важные продукты, как тетралин и декалин.

Получение ароматических углеводородов гидродеалкилированием

Бензол производят главным образом из толуола, поскольку при гидродеалкилировании более высококипящих моноциклических ароматических углеводородов резко возрастает расход водорода.

Сырьем для получения нафталина служат высокоароматизированные



В промышленности применяют два метода гидродеалкилирования: каталитическое и термическое.

Каталитическое гидродеалкилирование. Находят применение различные типы катализаторов: никель на кремнеземе и алюмосиликате, никель-алюмохромовые, алюмосиликатные, алюмомолибденовые и др. Схема промышленной установки каталитического гидродеалкилирования толуола приведена на рис. 8.16.

Газосепаратор высокого давления 5 одновременно является упрощенным одноступенчатым абсорбером. В верхнюю зону аппарата подают абсорбент-дистиллят гидродеалкилирования после дегазации его в

фракции, выделенные из продуктов каталитического риформинга и каталитического крекинга и содержащие в основном бициклические ароматические углеводороды.

В условиях гидродеалкилирования протекают многочисленные реакции, в подавляющем большинстве случаев – сильно экзотермические. Важнейшая реакция – отщепление боковой алкильной цепи от ароматического кольца, например:

сепараторе низкого давления 6. Из газосепаратора высокого давления газовая фаза поступает на прием циркуляционного компрессора 4.

Выделяющийся в газосепараторе низкого давления 6 сбрасываемый газ (IX) выводят с установки, и рециркулирующую часть катализата вновь направляют в газосепаратор (абсорбер) 5. Балансовый избыток катализата выводят на ректификацию. При такой схеме потери водорода в процессе зависят в основном от его растворимости в жидких продуктах газосепаратора низкого давления.

Процесс гидродеалкилирования обычно проводят при температуре 550-600 °С и парциальном давлении

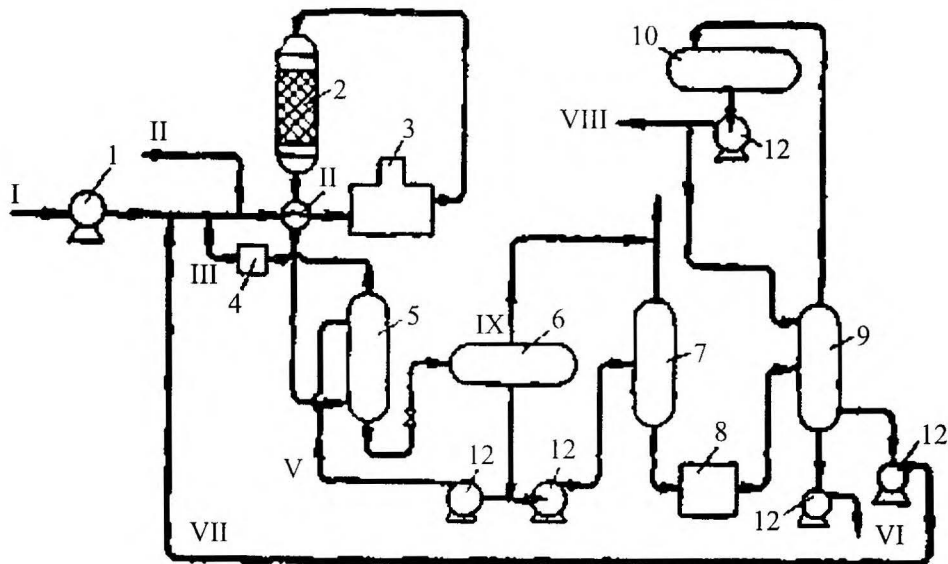


Рис. 8.16. Схема промышленной установки каталитического гидродеалкилирования толуола: 1 – сырьевой насос; 2 – реактор; 3 – печь для нагрева сырья и циркулирующего газа; 4 – компрессор для циркуляции водородсодержащего газа; 5 – газосепаратор высокого давления (абсорбер); 6 – газосепаратор низкого давления; 7 – стабилизационная колонна; 8 – адсорбционная очистка бензола глиной; 9 – ректификационная колонна; 10 – емкость для орошения; II – теплообменник; 12 – насосы. I – сырье; II – свежий водородсодержащий газ; III – циркулирующий водородсодержащий газ; IV – сбрасываемый газ; V – дегазированный дистиллят, используемый в качестве абсорбента; VI – полициклические ароматические углеводороды; VII – толуол на рециркуляцию; VIII – бензол; IX – сбрасываемый газ из газосепаратора низкого давления

водорода около 30 атм. Глубина превращения толуола за один проход около 50%. Выход бензола при работе с рециркуляцией не превращенного толуола 96,9 мол.%. Материальный баланс каталитического процесса, осуществляемого с возвратом не превращенного толуола, приведен в табл. 8.10.

Термическое гидродеалкилирование. Термическое (гомогенное) гидродеалкилирование алкилароматических углеводородов начинает протекать достаточно интенсивно при температуре выше 600 °С и давлениях водорода около 40 атм. В этих условиях наиболее устойчивы бензол и нафталин; алкилзамещенные аро-

Таблица 8.10

Материальные балансы (в вес. %) гидродеалкилирования толуола

	Каталитический процесс				Термический процесс	
	исходное сырье – толуол	подаваемый газ	жидкие продукты реакции	сбрасываемый газ	исходное сырье – толуол и водород	продукты реакции
Водород	-	4,20	-	1,19	2,5	-
Метан	-	1,10	-	21,90	-	18,6
Этан	-	1,07	-	1,21	-	0,4
Пропан	-	0,46	-	0,93	-	0,6
Бутан	-	0,24	-	-	-	-
Пентаны и высшие	0,51	0,73	-	-	-	0,6
Бензол	-	-	80,52	0,70	-	82,0
Толуол	93,79	-	-	0,25	100	-
Ароматические углеводороды C ₈ ..	5,70	-	-	-	-	-
Полимеры	-	-	1,10	-	-	0,3
Итого.	100,0	7,8	81,62	26,18	102,5	102,5

матические углеводороды деалкилируются, парафиновые, нефтяные и непредельные углеводороды подвергаются глубокому гидрокрекингу с образованием в основном метана и этана.

Схема промышленной установки термического гидродеалкилирования толуола показана на рис. 8.17. Концентрацию водорода на необходимом уровне поддерживают сбрасыванием части водородсодержащего газа из системы и дополнительным введением свежего водородсодержащего газа. Жидкая фаза из газосепаратора высокого давления 6, пройдя газосе-

паратор низкого давления 7, поступает на адсорбционную очистку от непредельных углеводородов с помощью отбеливающей глины в колонне 8 и фракционируется в колонне 9. Нижний погон колонны 9 – непревращенный толуол с небольшим количеством образовавшегося дифенила – используется в качестве циркулирующего потока. Процесс проводят при температуре около 750 °С и давлении 40-50 атм. Глубина превращения толуола за один проход, как правило, составляет около 50%. Материальный баланс процесса гидродеалкилирования представлен в табл. 8.10.

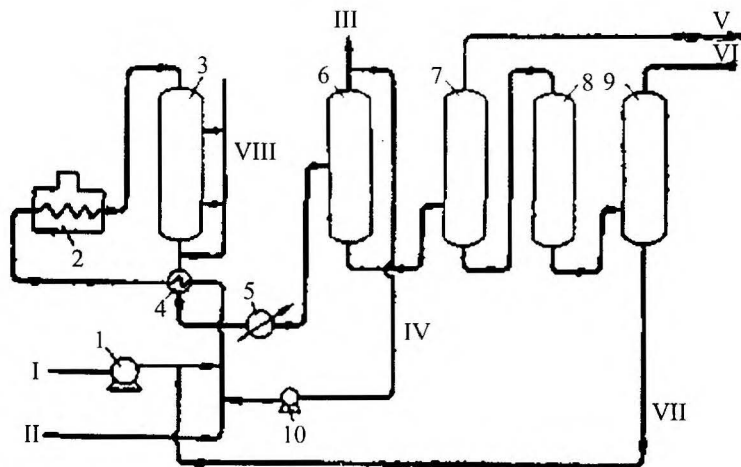


Рис. 8.17. *Схема промышленной установки термического гидродеалкилирования толуола: 1 – сырьевой насос; 2 – печь для нагрева сырья и циркулирующего газа; 3 – реактор; 4 – теплообменник; 5 – холодильник; 6 – газосепаратор высокого давления; 7 – газосепаратор низкого давления – стабилизатор; 8 – колонна адсорбционной очистки; 9 – фракционирующая колонна; 10 – компрессор для циркуляции водородсодержащего газа. I – исходное сырье; II – свежий водородсодержащий газ; III – отдуваемый водородсодержащий газ; IV – циркулирующий водородсодержащий газ; V – топливный газ; VI – бензол; VII – непревращенное сырье на циркуляцию; VIII – поддув холодного водородсодержащего газа*

Гидрирование ароматических углеводородов

Гидрирование бензола. Гидрированием бензола получают циклогексан, применяемый для производства адипиновой кислоты и циклогексанола. В присутствии селективных гидрирующих катализаторов в процессе гидрирования бензола почти не образуются побочных продуктов и тем самым обеспечивается высокая чистота получаемого циклогексана.

Одно из условий достаточной селективности процесса – соблюдение необходимого температурного режима. Так как процесс сильно экзотермичен, при разработке технологических схем заводских установок большое внимание уделяется способам отвода тепла реакции. Выбор основных параметров процесса (давления, температуры) определяется главным образом содержанием в исходном сырье сернистых соединений. Бензол, почти свободный от сернистых

соединений (менее 0,01 вес. %), гидрируют над низкотемпературными катализаторами при небольшом давлении водорода. Сернистый бензол без предварительной очистки гидрируют над серостойкими катализаторами при повышенных температуре и давлении.

Гидрирование бензола при низком давлении в промышленных условиях проводят в жидкой и паровой фазах. Для жидкофазного гидрирования (рис. 8.18) используют обычно никелевый катализатор Реня. Процесс осуществляют при температуре 200 °С и давлении около 40 атм, (парциальное давление водорода около 30 атм.) в двух последовательно работающих реакторах. Водород подают в нижнюю часть первого реактора, бар-

ботируя через слой жидкости, он способствует поддержанию в этой жидкости катализатора во взвешенном (суспензированном) состоянии. Тепло реакции отводится за счет испарения некоторого количества реакционной смеси и рециркуляцию части жидкости вместе с катализатором через теплообменник. Из первого реактора содержащая около 5 вес. % бензола парогазовая смесь поступает для завершения реакции во второй реактор, заполненный стационарным катализатором.

При использовании в качестве исходного сырья бензола с температурой кристаллизации 5,4 °С получается циклогексан, практически не содержащий бензола, чистотой 99,97%.

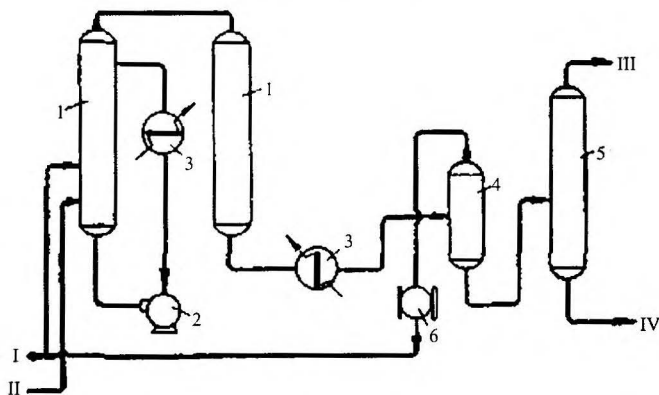


Рис. 8.18. *Схема промышленной установки гидрирования бензола в жидкой фазе: 1 – реакторы; 2 – насос для циркуляции субсидированного катализатора; 3 – холодильники; 4 – газосепаратор; 5 – стабилизационная колонна; 6 – компрессор для циркуляции водородсодержащего газа. I – водород; II – бензол; III – отходящий газ; IV – циклогексан*

Гидрирование нафталина. Гидрирование нафталина в тетралин сопровождается реакцией, приводящей к образованию цис- и трансдекалинов. Тетралин используется в производстве β -нафтола. Декалин применяют при синтезе ряда лекарственных препаратов и как высокоэффективный растворитель.

При осуществлении процесса получения тетралина из нафталина над алюмокобальтмолибденовым катализатором под давлением водорода

40 атм. при температуре 350 °С и скорости подачи сырья 0,3 кг/л степень превращения нафталина составляет 67-81%. Получаемые при этом гидрогенизаты содержат 53-61 вес. % тетралина; из них 50-60% можно выделить в виде продукта 97-98%-ной чистоты. При полном превращении содержащегося во фракции нафталина выход тетралина достигает 75-80 вес. % от исходного сырья; одновременно образуется 10-12 вес. % декалина.

ГЛАВА 9. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКООКТАНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНОГО ТОПЛИВА

Для получения высококачественных бензинов с октановым числом 93-98 (АИ-93 и АИ-98) прямогонный, крекинг- и риформингбензины компаундируют с разветвленными алканами, которые получают в процессах изомеризации и алкилирования алканов и полимеризации алкенов. Все эти процессы в промышленности осуществляют с использованием катализаторов. Значение каталитических синтезов алканов разветвленной структуры как компонентов товарного бензина возрастает в связи с жесткими нормами на качество и безвредность.

9.1. Изомеризация алканов C_4-C_6

Реакции изомеризации широко используются в нефтеперерабатывающей промышленности. Как видно из вышеизложенных материалов, они имеют место в процессах каталитического крекинга и риформинга; кроме того, реакции изомеризации имеют самостоятельное промышленное значение и используются для повышения октановых чисел моторного топлива и получения изобутана. Последний применяется в процессе ка-

талитического алкилирования для получения 2,2,4-триметилпентана (изоктана). Сырьем для производства изобутана служит бутан, выделяемый из газов нефтепереработки.

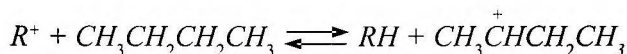
Путем изомеризации наиболее легкой части бензина прямой перегонки – фракции C_5-C_6 , получают высокооктановый компонент бензина. Сущностью процесса изомеризации является каталитическое превращение легких нормальных алканов, имеющих низшие октановые числа, в соответствующие углеводороды изостроения с более высокими октановыми числами. Изомеризация высших алканов не дает существенного повышения октанового числа, поэтому в промышленности не применяется.

Термодинамика, кинетика и механизм реакции. Каталитическая изомеризация протекает обычно как реакция первого порядка с кажущейся энергией активации ≈ 40 кДж/моль.

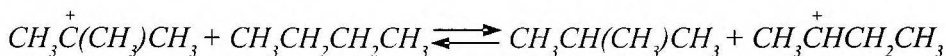
Термодинамическое равновесие в смеси нормальных и разветвленных алканов с повышением температуры смещается в сторону неразветвленных и малоразветвленных структур.

Изомеризация алканов – реакция экзотермическая, но количество выделяющегося тепла невелико – 6–8 кДж/моль. В присутствии кислотных катализаторов изомеризация

протекает по цепному карбокатионному механизму. Первая стадия процесса – образование карбениевого иона R^+ – определяется катализатором. Затем наступает стадия передачи цепи:



Следующие две стадии представляют собой звено цепи:

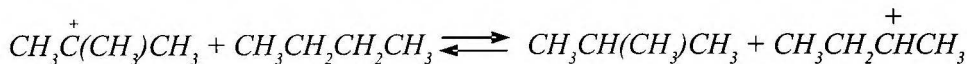
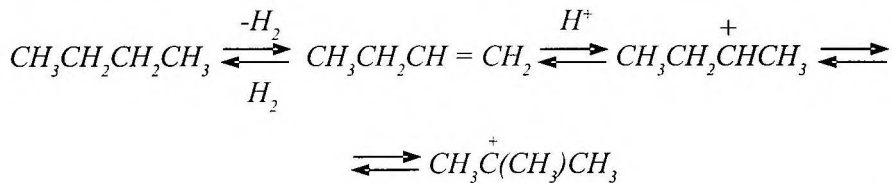


Повторением этого звена осуществляется развитие цепи.

Обрыв цепи происходит вследствие переноса протона от карбокатиона к катализатору.

Механизм изомеризации на бифункциональном катализаторе можно представить схемой: вначале проис-

ходит дегидрирование нормального алкана на активном центре металлического катализатора, затем на кислотном центре образовавшийся алкен превращается в карбокатион, изомеризуется и, наконец, после отрыва гидрид-иона от исходного алкана выделяется разветвленный алкан:



Катализаторы изомеризации. Наиболее активны в реакциях изомеризации кислотные катализаторы. Их можно разделить на следующие группы в порядке убывания активности:

1) кислые галогениды ($AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , $FeCl_3$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$) с промоторами, в качестве которых обычно используются олефины и алкилгалогениды;

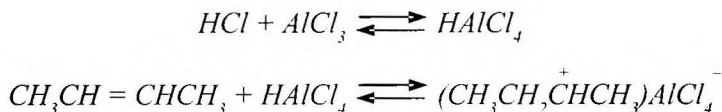
2) водородные кислоты: хлорсульфоновая ($ClSO_3H$), фторсульфоновая (FSO_3H), *p*-толуолосульфоновая, фосфорная, серная и др;

3) кислые окислы (Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , MoO_3 , ThO_3) и сульфиды (MoS_2 , MoS_3 , CoS).

Достаточно высокой изомеризирующей активностью обладают некоторые бифункциональные катализаторы, полученные сочетанием переходных металлов или их окислов (Co , Ni ,

Pt или MoO_3 , WO_3) и кислых окислов. Эти катализаторы могут быть отнесены к катализаторам кислотного-электрохимического типа.

В ранних модификациях промышленного процесса изомеризация осуществлялась на $AlCl_3$ или $AlBr_3$ с использованием в качестве промоторов небольшого количества алкена и сухого хлористого водорода. Ионы карбения, по-видимому, образовывались по схеме:



Процесс проводился при относительно низкой температуре 90-120 °С, когда равновесие реакции сдвинуто в сторону разветвленных алканов. Недостатки этого процесса: высокая коррозионная агрессивность катализатора, трудность отделения углеводородов от катализатора; низкая селективность процесса из-за образования большого количества побочных продуктов; большие потери катализатора в результате его гидролиза и растворимости в углеводородах – около 1% масс.

В усовершенствованном процессе в качестве катализатора использовали раствор 3-8% $AlCl_3$ в хлориде сурьмы (III), активированный безводным хлористым водородом около 5% масс. Температуру поддерживали на

уровне 65-100 °С. Для осуществления процесса в жидкой фазе применяли давление 2 МПа. Хотя потери хлорида алюминия несколько снизились, расход катализатора оставался достаточно высоким: 1-2,5 кг $AlCl_3$ и 0,15 кг $SbCl_3$ на 1 м³ жидкого изомеризата. Усовершенствованный катализатор также вызывал коррозию оборудования.

Многочисленные недостатки, усложняющие технологию процесса и эксплуатацию установки, привели к тому, что изомеризация на хлориде алюминия теряет значение и вытесняется изомеризацией на бифункциональных катализаторах. Бифункциональные катализаторы изомеризации относятся к типу катализаторов риформинга. Они представляют собой

металлы восьмой группы (*Pt*, *Pd*), нанесенные в количестве 0,2-1% на окись алюминия или цеолит CaY, HY. Эти катализаторы обладают достаточной селективностью для изомеризации алканов C_5 - C_6 , но активность их невысока. Поэтому процесс проводят при 350-400 °С. Для предотвращения закоксовывания катализатора в системе поддерживают давление водорода 1,4-4,0 МПа.

Высокая температура снижает термодинамически возможную степень изомеризации. Активность бифункционального катализатора может быть повышена, а рабочие температуры снижены, если повысить кислотность носителя. Платиновый или палладиевый катализатор на окиси алюминия с введением в нее 7-10% галогена позволяет проводить процесс при 100-130 °С.

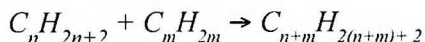
Необходимым условием низкотемпературной изомеризации, как и каталитического риформинга, является глубокая очистка сырья и водородсодержащего газа от примесей влаги, серы, азота, кислорода, отравляющих

катализатор. Для восполнения потерь галогена на катализаторе в сырье вводят небольшое количество (порядка десятитысячных долей процента) галогенорганических соединений.

9.2. Алкилирование разветвленных алканов алкенами

Высокооктановый компонент бензина – алкилбензин (алкилатбензин) – получают алкилированием разветвленных алканов алкенами. В промышленных условиях реакцию проводят в присутствии серной или фтористоводородной кислот. В качестве алканового сырья используют изобутан, из алкенов наибольшее значение имеют нормальные бутилены. Основными продуктами алкилирования изобутана бутиленами являются триметилпентаны. Октановое число 2,2,4-триметилпентана (изооктана) принято за 100.

Термодинамика, кинетика и механизм реакции. Алкилирование разветвленных алканов алкенами в общем виде описывается уравнением:



Реакция идет с выделением теплоты, поэтому предпочтительно проводить процесс при низкой температуре. Механизм алкилирования в при

сутствии кислотных катализаторов – карбокатионный цепной. На первой стадии алкен реагирует с протоном катализатора:

алкенов с катализатором (кислотой) с образованием сложных эфиров.

Деструктивное алкилирование происходит в результате β -распада промежуточных карбкатионов и приводит к образованию углеводородов C_5 - C_7 . Роль этого процесса возрастает с температурой. Полимеризация алкенов дает продукты большей молекулярной массы, чем C_8 . Процессы полимеризации подавляются избытком изобутана. Взаимодействие алкенов с катализатором снижает концентрацию и активность катализатора.

Катализаторы алкилирования.

Катализаторы алкилирования можно разбить на следующие группы: на основе $AlCl_3$; на основе минеральных кислот (H_2SO_4 , HF , H_3PO_4); ионообменные смолы и цеолитсодержащие катализаторы.

Катализаторы на основе $AlCl_3$ не получили широкого распространения в промышленности из-за активного инициирования побочных реакций (полимеризации, деструктивного алкилирования и пр.), а также специфических недостатков хлорида алюминия (гигроскопичность, коррозия аппаратуры и др.). Основное значение в данном процессе нефтеперерабатывающей промышленности имеют серная и фтористоводородная кислоты.

Алкилирование – процесс гетерогенный. Химическая реакция протекает в кислотной фазе. Скорость

процесса лимитируется диффузией реагентов из углеводородной фазы в кислотную, поэтому важную роль играет интенсивное перемешивание, необходимое для создания однородной эмульсии.

Серная кислота, используемая в качестве катализатора, обычно имеет концентрацию 96-98%. Более высокая концентрация кислоты способствует реакциям окисления и сульфирования углеводородов. Снижение концентрации кислоты ведет к увеличению скорости реакции полимеризации алкенов, а также взаимодействия их с серной кислотой с образованием алкилсульфатов; кроме того, создается опасность коррозии оборудования. Общий расход серной кислоты в побочных реакциях составляет 100-160 кг на 1 т алкилата.

В присутствии фтористого водорода, в отличие от реакции с серной кислотой, алкилирование протекает практически без побочных реакций даже при некотором повышении температуры (до 20-40 °С). Это позволяет проводить процесс без применения внешнего охлаждения. К преимуществам HF перед H_2SO_4 относятся большая легкость образования эмульсий с углеводородами и значительно более высокая растворимость в ней изобутана, что и обуславливает снижение роли побочных реакций.

Используемая в процессе фтористоводородная кислота имеет концен-

трацию 80-90% и содержит менее 1% воды. Фтористый водород легко отделяется от воды перегонкой. Расход HF составляет примерно 0,7 кг на 1 т алкилата.

Перспективными катализаторами являются комплексы трифторида бора $BF_3 \cdot H_2O \cdot HF$ и $BF_3 \cdot H_2SO_4$, а также цеолитсодержащие катализаторы.

Сернокислотное алкилирование в промышленности. В присутствии H_2SO_4 алкилирование проводят при 5-10 °С, давлении 0,6-1,0 МПа, концентрации H_2SO_4 96-98%, соотношениях кислота: углеводороды 1,0-1,5 и изобутан: бутилены от 6:1 до 15:1.

Применение низкой температуры обусловлено увеличением равновесного выхода разветвленных алканов и снижением роли побочных реакций β -расщепления промежуточных ионов, сульфирования и окисления. Повышенное давление необходимо для поддержания реакционной смеси в жидком состоянии. При соотношении кислота: углеводороды 1,0-1,5 достигается полное увлечение углеводородной фазы в эмульсию. Избыток изобутана способствует подавлению процессов полимеризации и увеличению выхода алкилата.

Сырьем процесса алкилирования в промышленности служит бутан-бутиленовая фракция, содержащая 80-85% углеводородов C_4 и 15-20% углеводородов C_3 и C_5 , которую получают

с термокаталитических установок. Алканы нормального строения C_3 - C_5 в реакцию алкилирования не вступают, поэтому их присутствие в сырье нежелательно. Из разветвленных алканов наибольшее значение имеет изобутан. Применение в качестве сырья для алкилирования изопентана нецелесообразно из-за того, что он является ценным высокооктановым компонентом бензина.

Существенное влияние на показатели процесса оказывают также состав и количество в сырье алкенов. Этилен практически не алкилирует изобутан, а главным образом полимеризуется и реагирует с кислотой с образованием этилсульфата. Пропилен вступает в реакцию с изобутаном, но октановое число алкилата меньше, чем при использовании бутиленов. Высшие олефины (C_5 и выше) в процессе реакции образуют ионы большой молекулярной массы, склонные к расщеплению, что увеличивает выход низкомолекулярных продуктов. Таким образом, из алкенов C_2 - C_5 для алкилирования наиболее подходят бутилены.

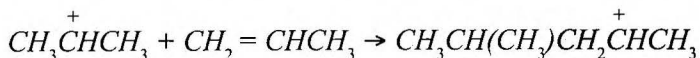
Кроме жидкого продукта (алкилата) в процессе получают сухой газ, отработанную бутан-бутиленовую фракцию и серную кислоту. Углеводороды используются в других процессах, а отработанная серная кислота подвергается регенерации или используется для очистки других продуктов.

9.3. Полимеризация алкенов

Процесс полимеризации используется в нефтеперерабатывающей промышленности в основном для совместной переработки пропилена и бутилена в полимербензин, представляющий собой главным образом смесь ди-, три- и тетрамеров с октановым числом ≈ 80 .

Полимеризацией бутилена и последующим гидрированием димера (изо- C_8H_{16}) производят технический изооктан, который также используется в качестве компонента бензина для повышения октанового числа. Полиизобутилен применяется в производстве синтетических каучуков и загустителей масел. Полимеризацией пропилена получают три- и тетрамеры, используемые в качестве сырья для получения моющих веществ.

Процесс осуществляют термическим и термокаталитическим путем. Термическую полимеризацию проводят при 480-550 °С и 10,0-13,5 МПа. Ее недостаток – низкая селективность и крекинг образующихся продуктов. Термический способ применяется для полимеризации алкенов C_2-C_3 .



Гексильный ион может далее присоединить последовательно еще несколько молекул алкена с образованием ионов C_9 и C_{12} .

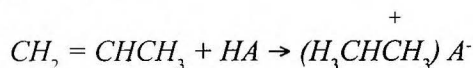
Каталитическую полимеризацию ведут при 160-250 °С и 2,5-8,0 МПа. Катализаторы готовят на основе фосфорной кислоты. Процесс селективен, крекинг не наблюдается.

Термодинамика и механизм процесса. Полимеризация алкенов термодинамически возможна (значение свободной энергии Гиббса отрицательно) при температуре не выше 500-550 К.

Реакция экзотермична. Тепловой эффект составляет 71 ± 8 кДж/моль полимеризовавшегося олефина. Равновесная степень полимеризации возрастает с увеличением давления и снижением температуры.

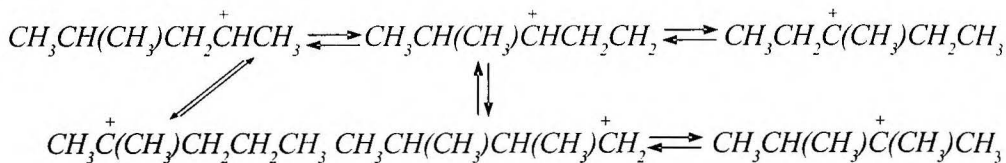
Каталитическая полимеризация протекает по карбокатионному механизму, состоящему из следующих стадий (на примере пропилена).

1. Протонирование алкена на катализаторе:



2. Присоединение образовавшегося иона к молекуле алкена по π -связи:

3. Изомеризация ионов – вторичные карбокатионы превращаются в более устойчивые третичные:



Ионы C_9 и C_{12} также подвергаются изомеризации, однако затем они легко распадаются. Распад ионов C_9 и C_{12} приводит к образованию продуктов с числом атомов углерода, не кратным трем.

4. Реакция заканчивается передачей протона от карбокатиона катализатору или исходному алкену; возможен также отрыв гидрид-иона от исходного алкена карбокатионом. В последнем случае образуется алкенильный ион, дальнейшие превращения которого ведут к образованию высоконасыщенных продуктов, прочно связанных с поверхностью катализатора.

Катализаторы полимеризации. Полимеризация алкенов C_3 - C_4 с получением смеси разветвленных алкенов, перегоняющихся в пределах температур кипения бензинов, катализируется разнообразными катализаторами катионной полимеризации. Практическое применение имеют главным образом два катализатора на основе фосфорной кислоты. **Твердая фосфорная кислота** готовится пропиткой порошка кизельгура раствором H_3PO_4 с последующим формованием таблеток и прокаливанием при 300-400 °С. Приблизительный состав

катализатора $P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$. Фосфорная кислота частично химически связана с окисью кремния, а частично физически адсорбирована. **Жидкая фосфорная кислота на кварце** представляет собой кварцевый песок, на который нанесена пленка кислоты. По сравнению с катализатором первого типа такой катализатор легче регенерируется промывкой водой и пропиткой свежей кислотой. Его недостаток – механический унос кислоты с поверхности кварца.

Активны также некоторые цеолит-содержащие катализаторы.

Макрокинетика процесса. В промышленных условиях полимеризации алкен находится в газовой фазе, а реакция протекает на поверхности катализатора. Скорость реакции лимитируется массопередачей. Кажущаяся энергия активации составляет всего 21-31 кДж/моль. Порядок реакции близок к 1, и ее скорость, таким образом, прямо пропорциональна парциальному давлению алкена.

Температура проведения процесса не должна быть слишком низкой, так как уже при 130 °С вместо полимеризации идет образование фосфорнокислых эфиров. Нельзя допус-

кать также чрезмерного повышения температуры, так как выше 220 °С увеличивается вероятность распада полимерных карбкатионов. Кроме того, при высокой температуре интенсифицируется реакция отрыва гидрид-иона от исходного алкена, в результате чего увеличивается выход смолообразных ненасыщенных продуктов, блокирующих поверхность катализатора. Выше 270 °С полимеризация становится термодинамически невозможной.

Повышение давления не только ускоряет процесс, но и увеличивает **срок жизни** катализатора, так как удерживает в жидкой фазе олигомерные продукты, которые смывают с поверхности катализатора смолистые отложения. Давление не способствует утяжелению полимербензина, так как при используемых температурах полимерные карбкатионы с высокой молекулярной массой быстро распадаются.

В целях предотвращения побочных реакций процесс до полного использования алкенов не ведут, а обеспечивают примерно 90%-ную конверсию. Конверсия определяется температурой, давлением, активностью катализатора. В зависимости от этих факторов объемная скорость составляет 1,7-4,0 ч⁻¹.

Получение полимербензина в промышленности. Полимеризацию

алкенов с целью получения полимербензина в промышленных условиях осуществляют при 175-245°С и давлении ≈6 МПа в присутствии фосфорнокислых катализаторов. Сырьем для получения полимербензина служат обычно не чистые алкены, а углеводородные фракции, получаемые в результате термокаталитических процессов, пиролиза и дегидрирования. Широко используются пропанпропиленовая и фракция C₃-C₄. Содержание алкенов в сырье должно быть не ниже 20% и не выше 40% во избежание сильного разогрева вследствие экзотермичности процесса.

По склонности к полимеризации алкены можно расположить в ряд:

Изобутилен > бутилен >
> пропилен > этилен

Полимербензин представляет собой смесь олигомеров относительно невысокой молекулярной массы, перегоняющуюся в интервале температур 200-250 °С. В его состав входят 94% алкенов, 5% алканов и циклоалканов и 1% аренов.

Полимербензин обычно имеет октановое число 82-84 и очень хорошие смешительные характеристики: в смеси с другими бензинами он ведет себя как продукт с октановым числом 90-95 в зависимости от природы компонентов, с которыми его смешивают.

ГЛАВА 10. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ

Нефтяные минеральные масла самого разного назначения получают из остатков атмосферной перегонки – мазута. Процесс производства любых масел состоит из 3 этапов:

1) подготовка сырья – получение исходных масляных фракций;

2) получение компонентов из исходных масляных фракций;

3) смешение компонентов (компаундирование) и «сдабривание» их присадками для получения товарных марок масел.

Подготовка сырья заключается в разгонке мазута под вакуумом. Фракции, используемые для производства масел, по способу получения делят на две группы: дистиллятные – выделяемые в виде погонов при вакуумной разгонке мазута (300-400, 360-420 и 420-450 °С), и остаточные – остаток вакуумной перегонки мазута (выше 500 °С), т.е. гудрон. Соответственно, масла, полученные при переработке дистиллятных масляных фракций, называют дистиллятными, масла, полученные из гудрона, – остаточными.

Производство компонентов из исходных масляных фракций – слож-

ный, многоступенчатый процесс. Основное назначение каждой ступени – полное или частичное удаление определенных групп соединений, отрицательно влияющих на эксплуатационные свойства масел. Из нефтяных фракций необходимо удалять все кислые соединения, непредельные углеводороды, частично сернистые и смолистые соединения, полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями, твердые парафины.

В основу производства компонентов масел из исходных масляных фракций положены методы избирательного удаления указанных выше нежелательных компонентов. Эти методы могут быть физическими – экстракция растворителями, осаждение из раствора при понижении температуры; физико-химическими – адсорбция; химическими – взаимодействие с серной кислотой, гидроочистка.

Производство остаточных масел сложнее, чем дистиллятных из-за высокого содержания смолисто-асфальтеновых веществ в гудронах. Полученный при вакуумной разгонке гудрон подвергают прежде всего де-

асфальтизации – удаляют смолисто-асфальтеновые вещества. Деасфальтизат направляют на очистку избирательными растворителями (селективную очистку) фенолом или фурфуролом. Цель селективной очистки – извлечение остаточных смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями (вместо деасфальтизации и селективной очистки можно применить очистку парными растворителями).

Из рафината селективной очистки осаждают твердые парафины при помощи таких избирательных растворителей, как ацетон, дихлорэтан и др. Продукт депарафинизации окончательно доводят до кондиции путем адсорбционной или гидроочистки.

Дистиллятные масляные фракции, как правило, в деасфальтизации не нуждаются. В остальном общие схемы производства дистиллятных и остаточных масел совпадают.

Внедрение в нефтеперерабатывающую промышленность процессов гидрокрекинга и гидроизомеризации несколько изменит схему получения дистиллятных масел. Продукт гидрокрекинга вакуумного газойля фракция 350 °С – к.к. представляет собой ценное сырье для производства масел и нуждается только в депарафинизации.

Высококачественные масла можно получать также при гидроизомеризации парафинов и гачей – побочных продуктов депарафинизации масел.

В результате очистки масляных фракций от смолистых веществ цвет масел изменяется – они становятся светлее. Удаление смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями способствует снижению коксуемости и повышению индекса вязкости масел. Удаление смолистых веществ и непредельных углеводородов значительно увеличивает термоокислительную стабильность. Очистка от кислых соединений снижает коррозионную активность, а выделение из состава масел твердых углеводородов приводит к понижению температуры застывания. Эффективность технологических процессов производства масел характеризуется достижением необходимых качественных показателей масел, а также выходом целевого продукта.

Масла товарных марок приготавливают смешением отдельных компонентов (компаундированием) с добавлением присадок. Например, четыре марки товарных масел можно получить из трех компонентов, характеристика которых приводится ниже:

	1-й компонент (350-420 °С)	2-й компонент (420-500 °С)	3-й компонент (выше 500 °С)
Вязкость, мм ² /с при 50 °С	14,4	42,1	-
при 100 °С	4	7,5-8,1	22-24
Индекс вязкости	87	83	84
Температура застывания, °С	-30	-30	-23

Товарные масла, полученные из этих компонентов, имеют следующий состав [в % масс.]:

	1-й компонент (350-420 °С)	2-й компонент (420-500 °С)	3-й компонент (выше 500 °С)
Автотракторное масло			
АС-6	42	68	-
АС-10	-	70	30
Авиамасло МС-20	-	12	88
Веретенное 2	100	-	-

Приготовление товарных масел осуществляется на установке компаундирования. Если имеются легкие, средние и тяжелые дистиллятные, а также остаточные компоненты, то можно приготовить масла почти любых сортов. Соотношение компонентов устанавливают по номограм-

мам для определения вязкости смесей нефтепродуктов в зависимости от вязкости компонентов и конечной вязкости товарного масла. В каждом отдельном случае соотношение компонентов уточняется в соответствии с лабораторными анализами готового масла.

ГЛАВА 11. ПРОИЗВОДСТВО ПАРАФИНОВ, ЦЕРЕЗИНОВ, ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК, КИСЛОТ И СУЛЬФОКИСЛОТ ИЗ НЕФТИ

11.1. Твердые парафины и церезины

Большую часть товарных парафинов производят на нефтеперерабатывающих заводах при переработке дизельных и масляных фракций парафинистой нефти. Твердые парафины получают при депарафинизации дистиллятных масел, церезины – при депарафинизации остаточных масел. Кроме того, церезины получают при переработке озокерита путем выплавления органической части, отгонки легкой части и очистки от смолистых веществ твердого остатка. Парафины (кроме марок парафина для синтеза и спичечного) представляют собой массу белого цвета без запаха. Для разных марок парафинов допускается содержание масла от 0,5 до 5%. Для пищевых парафинов исключается присутствие бензпирена.

Парафиновые углеводороды выделяют из нефтяных фракций:

- непосредственным охлаждением;
- охлаждением с применением избирательных растворителей.

Для получения парафина первым способом дистиллятную масляную

фракцию, содержащую 20-30% парафиновых углеводородов, с вязкостью при 50 °С не более 9-11 мм²/с, охлаждают в холодильниках и кристаллизаторах, как правило, в две ступени. Предварительно нагретый дистиллят охлаждают в первой ступени до 12-16 °С, выделившиеся твердые углеводороды отделяют фильтрованием; во второй ступени охлаждают до 2 °С фильтрат первой ступени и снова отделяют твердые углеводороды. Твердый продукт с обеих ступеней объединяют. Он представляет собой неочищенный парафин, нуждающийся в дальнейшей переработке, и носит название *гач*.

Полученный при депарафинизации масляных дистиллятов продукт также называется гачем и служит сырьем для производства парафина. Продукт, выделенный из остаточных масел и получивший название *петролатума*, является сырьем для производства церезина.

Гач и петролатум содержат значительное количество масла, поэтому для получения товарного парафина и церезина их необходимо подвергнуть обезмасливанию. Процесс обезмас-

ливания можно вести способом потения, либо с применением избирательных растворителей.

Обезмасливание парафина способом потения. Потение – периодический процесс, который проводится в специальных теплоизолированных камерах, имеющих по стенам паровые змеевики. Внутри камер устанавливают аппараты для потения, которые состоят из неглубоких прямоугольных железных тарелок размером 12х3х0,2 м, установленных одна над другой. Дно каждой тарелки представляет обращенную вниз пирамиду, из вершины которой выходит сливная труба. Все сливные трубы собираются в общий коллектор. В тарелке установлена горизонтальная металлическая решетка, на которую

укладывают сетку и водяной змеевик. Под сеткой имеется паровой змеевик. Общий вид этажерки, составленной из 10 тарелок, показан на рис. 11.1.

Перед началом процесса потения тарелки наполняют водой до решетки. На воду наливают слой в 15 см расплавленного гача, подают в водяной змеевик воду и охлаждают парафин до температуры на 5-6 °С ниже температуры полного затвердевания. Воду из тарелок спускают. Полученный тонкий слой парафина удерживается сеткой. Камеру плотно закрывают и начинают нагревать со скоростью 1 °С/ч при помощи змеевиков, расположенных на стенах камеры, примерно до 40 °С (в зависимости от температуры плавления парафина). При этом из гача вытекает смесь мас-

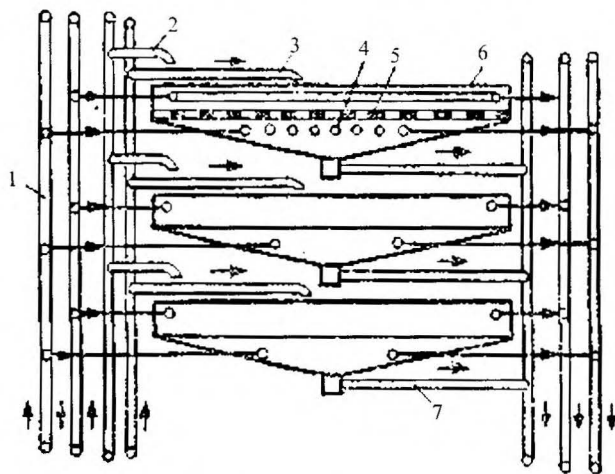


Рис. 11.1. Этажерка для потения парафина:

1 – подвод пара; 2 – трубы для подвода расплавленного парафина; 3 – трубы для подвода воды; 4 – паровой змеевик; 5 – решетка; 6 – тарелки; 7 – отвод масла

ла и низкоплавкого парафина. Этот продукт получил название отека. Отек возвращают в дистиллят перед первой ступенью охлаждения, масло полностью удаляется вместе с низкоплавкими парафинами. Оставшийся высокоплавкий парафин расплавляют, подавая водяной пар в паровой змеевик, и собирают в специальный обогреваемый резервуар. Из 100% гача получается примерно 50% парафина-сырца.

Обезмасливание парафина с применением избирательных растворителей. Непрерывный процесс обезмасливания гачей и петролатумов с применением избирательных растворителей аналогичен процессу депарафинизации масел.

Различие состоит в температурном режиме. Ниже приводится режим работы установки обезмасливания парафина производительностью 260 т/сут.:

Соотношение	
	растворитель: сырье перед фильтром.....(4,5÷5) : 1
	растворитель: парафин на I ступени..... 4:1
Температура, °С	
	раствора.....80
Фильтрования	
	на I ступени.....0-1
	на II ступени.....5-6
Давление раствора, МПа.....	1,2

**Материальный баланс установки обезмасливания гача
[в % масс.]**

<i>Поступило</i>		<i>Получено</i>	
Гач.....	100	Раствор парафина	
Растворитель.....	500	парафин неочищенный	56
		растворитель.....	132
<hr/>		Раствор масла	
<i>Итого:</i>	600	отходы масла.....	44
		растворитель.....	368
		<hr/>	
		<i>Итого:</i>	600

Процесс депарафинизации масел и обезмасливания гача нередко совмещают на одной установке. Вслед за получением гача в фильтре I ступени установки депарафинизации масел его подвергают обезмасливанию в фильтрах II и III ступеней. Комбинирование процессов депарафинизации масел и обезмасливания гачей позволяет иметь одно отделение регенерации растворителя, сократить количество оборудования и обслуживающего персонала.

Обезмасленный парафин-сырец по цвету, запаху, содержанию ароматических углеводородов и смолистых веществ не удовлетворяет требованиям ГОСТа, поэтому его следует дополнительно очищать одним из следующих способов:

1) сернокислотная очистка с последующей доочисткой отбеливающими землями методом перколяции;

2) непрерывная адсорбционная очистка на крошке алюмосиликатного катализатора;

3) гидроочистка на алюмокобальт-молибденовом катализаторе при давлении 4 МПа и температуре 330 °С.

В целях улучшения качества товарного парафина применяют присадки, например, полиэтиленовый воск.

Готовый парафин (жидкий, спичечный) транспортируется в железнодорожных цистернах или в бумажных мешках после отливки в плиты

на специальных формовочных машинах.

11.2. Пластичные смазки

В течение многих лет для уменьшения трения и износа в машинах и механизмах, а также для защиты металлов от коррозии применяют пластичные смазки. Установлено, что загущенные смазки использовались еще в древнем Египте за 3400 лет до нашей эры. Однако только в последние годы началось бурное развитие производства пластичных смазок и значительное расширение их ассортимента, а мировое производство и потребление их возросло в 2-3 раза, достигнув миллиона тонн. Это в значительной мере объясняется развитием техники и появлением ее новых отраслей.

Особый интерес к пластичным смазкам стимулируется возможностью получения смазочных композиций с весьма разнообразными свойствами, пригодных для работы в сложных эксплуатационных условиях, где смазочные масла оказываются неработоспособными. К таким случаям следует отнести механизмы с высокой динамической нагрузкой (зубчатые и цепные передачи) или большой скоростью вращения, когда масла не удерживаются в узле трения, коррозионные среды, вакуум, а также, когда смазка должна обеспечить работу

механизмов, к которым трудно подвести смазывающее масло.

Пластичные смазки – мазеобразные продукты, не обладающие текучестью при обычных температурах, представляющие собой особый класс смазочных материалов, изготавливаемых путем введения в смазочные масла специальных, главным образом твердых мелкодисперсных загустителей, ограничивающих текучесть масел. Смазки – это коллоидные системы, имеющие пространственную структуру, образованную частицами загустителя. Жидкая фаза удерживается в полутвердом состоянии благодаря силам притяжения твердых частиц, а также механически включается внутрь кристаллов загустителя. Электронной микрофотографией, а также рентгеноструктурным анализом установлено, что большинство смазок имеет волокнистую структуру. Некоторые вещества (вода и др.), называемые стабилизаторами, повышают прочность коллоидной структуры.

Сырье для изготовления смазок. Для производства смазок в качестве жидкой фазы применяют в основном нефтяные масла, кроме того синтетические масла, а также смеси нефтяных и синтетических масел. Из синтетических масел чаще всего используют сложные эфиры, полиалкиленгликоли, кремнийорганические жидкости. Широкое применение син-

тетических масел ограничивается их дефицитностью и высокой стоимостью. Для бензоупорных смазок жидкой фазой служит касторовое масло.

Свойства пластичных смазок существенно зависят от природы загустителя. По этому признаку смазки подразделяют на три основных типа.

1. Смазки, загустителями в которых служат твердые вещества, растворяющиеся в маслах при температурах, близких к температурам плавления, и образующие с маслами истинные растворы при температуре плавления. К таким загустителям относятся твердые углеводороды: парафин, церезин, петролатум, воск. Эти смазки, применяемые в основном в качестве защитных, имеют сравнительно небольшой предел пластичности, ограниченный температурой плавления загустителя.

2. Смазки, загустителями в которых служат твердые вещества, не взаимодействующие с маслами, но диспергирующиеся в них с образованием коллоида. Такими загустителями являются мыла. К этому типу относятся 85-90% всех изготавливаемых и используемых в настоящее время смазок. В зависимости от катиона мыла различают несколько групп смазок.

К первой группе относятся смазки, изготавливаемые на мылах щелочных металлов (*Na*, *Li*). Эти смазки стабильны даже при небольших [5-

6% масс.] концентрациях загустителя. В зависимости от концентрации загустителя и природы органического радикала мыла (из насыщенных или ненасыщенных жирных кислот, синтетических жирных кислот) эти смазки переходят в текучее состояние при температурах от 100 до 200 °С и даже выше. После расплавления и охлаждения они вновь обретают пластичную структуру, т.е. они как бы термически обратимы. Литиевые смазки морозоустойчивы. Недостатком натриевых смазок является низкая водоупорность.

Ко второй группе относятся смазки, приготовляемые на мылах щелочноземельных металлов (*Ca*, *Ba*). Они вполне устойчивы при содержании мыл 8-10% масс.. Если основным стабилизатором этих смазок является вода, то при нагревании до 100 °С они теряют воду и разрушаются. Примером такой смазки является кальциевая смазка – солидол. Эта смазка водоупорна, ее можно применять во влажной среде.

Смазки на алюминиевых, свинцовых и цинковых мылах применяются значительно реже. Мыльные смазки используются в основном как антифрикционные, но имеют также защитные свойства.

Для улучшения свойств смазок применяют мыла, приготовленные одновременно на катионах щелочных и щелочноземельных металлов (*Na*,

Ca). Могут применяться также комплексные мыла высоко- и низкомолекулярных жирных кислот, содержащие один и тот же катион. Например, комплексную кальциевую смазку (*κCa*) получают загущением минеральных масел кальциевыми мылами стеариновой и уксусной кислот.

3. Смазки, загустителями в которых служат термически устойчивые органические и неорганические тонкоизмельченные вещества. К таким веществам относятся мочевины, сажа, слюда, силикагель, сернистый молибден. Эти смазки в настоящее время значительно дороже мыльных и углеводородных и используются в тех случаях, когда мыльные смазки неприменимы, например, в агрессивных средах.

Качество смазок зависит от свойств и концентрации загустителя, а также от свойств загущаемого масла: его вязкости и химического состава. Стабилизаторы (вода, щелочи, высоко- и низкомолекулярные органические кислоты и их соли, спирты, эфиры) улучшают прочность коллоидной структуры смазок. Для улучшения свойств смазок применяют также присадки.

Эксплуатационные свойства смазок. До недавнего времени о качестве смазок судили по двум показателям: температуре каплепадения и величине пенетрации, т.е. глубине проникновения в смазку конуса специаль-

ного прибора. Первая величина характеризует верхний температурный предел применения смазок, вторая – густоту смазки. Но поскольку обе эти величины весьма приблизительно отражают поведение смазок в условиях эксплуатации, в настоящее время они служат лишь для контроля производства смазок.

Лучшее представление о поведении смазок в рабочих условиях дают структурно-механические свойства: предельное напряжение сдвига, или предел текучести, – усилие, которое нужно приложить, чтобы вызвать пластическую деформацию смазки, ее текучесть. Предельное напряжение сдвига зависит от температуры и при повышенных температурах более точно характеризует верхний предел работоспособности смазок, чем температура каплепадения.

Температура, при которой предел текучести равен нулю, является истинной температурой перехода смазки из твердого состояния в жидкое. При снятии нагрузки коллоидная структура смазки восстанавливается, хотя прочность ее становится меньше первоначальной. Эта способность восстанавливать пластичность отражает тиксотропные свойства смазок.

Устойчивость коллоидной системы – одно из основных условий нормальной работы смазок в узле трения. Различают коллоидную и химическую стабильность смазок.

При низкой коллоидной стабильности вследствие нагрева или длительного хранения смазки проявляют способность к синерезису – разделению фаз. В результате масло вытекает, смазка теряет пластичность, смазывающую способность либо защитные свойства.

Воздействие кислорода воздуха, нагрева и других факторов вызывает окисление и разрушение как загустителя, так и масла. В мыльных смазках менее устойчивым компонентом является мыло, в защитных – масло. В смазках появляются кислоты, оказывающие корродирующее воздействие на металл, а также смолистые и углистые отложения; коллоидная система частично или полностью разрушается.

Технология производства смазок. Процесс производства смазок может быть периодическим или непрерывным. Заводам, выпускающим смазки в большом ассортименте некрупными партиями, более выгодно иметь периодические установки; целесообразно наладить производство крупных партий одного сорта смазки непрерывным.

Периодический процесс (цикл) приготовления или варки антифрикционной мыльной смазки начинается с образования мыльной основы. В варочный котел загружают 15-30% минерального масла и всю порцию жирового компонента. Смесь нагре-

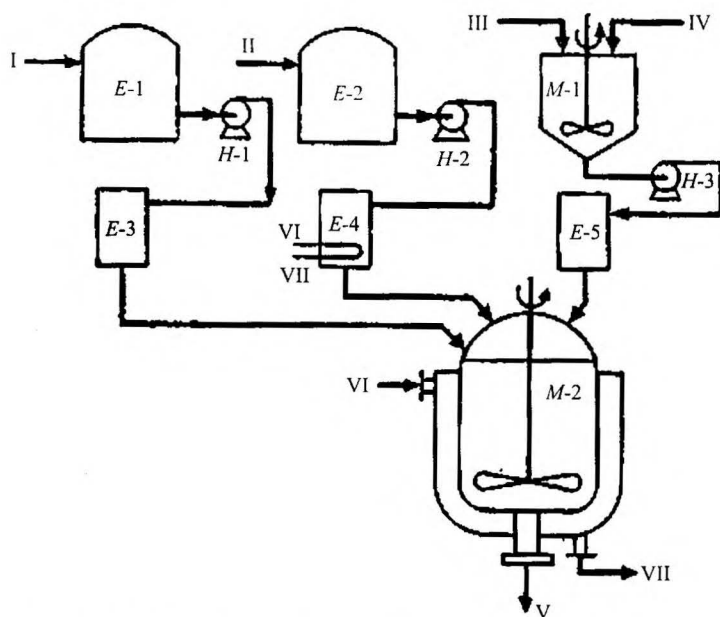


Рис. 11.2. Технологическая схема периодического процесса производства смазок: I – масло; II – жировой компонент; III – вода; IV – суспензия щелочного компонента (известковое молоко); V – готовая смазка; VI – водяной пар; VII – конденсат

вают до 80 °С и добавляют к ней водный раствор щелочи или суспензии щелочного компонента, количество которого рассчитывают заранее. При интенсивном перемешивании и температуре 80-100 °С происходит омыление жиров, после чего температуру повышают до 105-130 °С и выпаривают излишнюю воду. Затем к мыльной основе добавляют остальное количество масла и, тщательно перемешивая, нагревают. Кальциевые мыла необходимо нагревать до 100 °С, натриевые – до 200 °С. После окончания варки смазку охлаждают.

Основная аппаратура для изготовления смазки – варочный котел, снабженный паровой рубашкой и перемешивающим устройством. Применяют разнообразные типы мешалок: рамные, пропеллерные, якорные, планетарные и др. В рубашку котла при нагреве подают теплоносители: водяной пар, горячее масло, дифенильную смесь. По окончании варки в рубашку котла вводят воду. Стадию охлаждения не обязательно проводить в котле, для этого используют специальные холодильные барабаны,

холодильники типа «труба в трубе», снабженные валом со скребками.

Коллоидная стабильность и долговечность смазок улучшается, если после охлаждения подвергнуть смазки гомогенизации и деаэрации. Гомогенизация (создание однородной структуры) состоит в продавливании смазки через узкое кольцевое отверстие под давлением 20-25 МПа. Деаэрация осуществляется при продавливании смазки через щелевые зазоры в полость аппарата, из которого непрерывно откачивается воздух.

Для правильного ведения технологического процесса устанавливают приборы контроля и регулирования температуры и давления, а также приспособления для дозировки компонентов. Технологическая схема процесса приводится на рис. 11.2.

Непрерывный процесс производства пластичных смазок на готовых мылах состоит в следующем. Готовый сухой стеарат лития измельчается в порошок, затем готовится суспензия порошка мыла в половине общего количества синтетического масла. Суспензия нагревается до образования однородного расплава (от 30 до 205 °С) при прохождении через подогреватель типа «труба в трубе», снабженный валом со скребками. На выходе из теплообменника суспензия смешивается с остальным маслом, нагретым в теплообменнике до 80 °С.

Смазка, имеющая после смешения температуру 145 °С, охлаждается водой до 60 °С в холодильнике типа «труба в трубе» с внутренним валом и скребками. Компоненты дозируются специальными насосами.

Технология получения углеводородных смазок намного проще, чем мыльных, и сводится в основном к сплавлению компонентов при перемешивании, выпарке воды и охлаждению готового расплава. Такие расплавленные защитные смазки, как технический вазелин и пушечную смазку, изготавливают на высоковязких маслах. Этот процесс легко можно сделать непрерывным, так как рецептура и технология производства углеводородных смазок несложна.

11.3. Нефтяные битумы

Потребление битумов во всех странах мира непрерывно возрастает. В СНГ потребление битумов распределяется между промышленным и гражданским строительством и строительством дорог примерно как 65: 35. В США и западноевропейских странах более 70% битумов используется для строительства и ремонта дорожных покрытий.

Значение битума в производстве покрытий первостепенно. Такие покрытия обеспечивают прочность, безопасность и в 2-2,5 раза дешевле, чем бетонные.

Битумы представляют собой темные пластичные нефтепродукты, жидкие, полутвердые и твердые, в зависимости от марки и назначения. Битумы имеют наиболее высокую вязкость из всех продуктов нефтепереработки.

С физико-химической точки зрения битумы являются сложной коллоидной системой асфальтенов и ассоциированных высокомолекулярных смол в среде масел и низкомолекулярных смол. Асфальтены могут образовывать в зависимости от количественного соотношения со смолами и маслами или жесткий каркас, или отдельные мицеллы, адсорбирующие и удерживающие смолы. Масла представляют собой среду, в которой смолы растворяются, а асфальтены набухают.

Требования, предъявляемые к битумам, особенно дорожным, весьма разнообразны. Основное назначение дорожных битумов – связывание, склеивание частиц минеральных материалов (щебня, песка), придание им гидрофобных свойств, заполнение пространств между их частицами. Поэтому от качества битумов зависят прочность и долговечность асфальтовых дорожных покрытий.

Дорожные битумы должны:

а) сохранять прочность при повышенных температурах, т.е. быть теплостойкими;

б) сохранять эластичность при отрицательных температурах, т.е. быть морозостойкими;

в) сопротивляться сжатию, удару, разрыву под воздействием движущегося транспорта;

г) обеспечивать хорошее сцепление с сухой и влажной поверхностью минеральных материалов;

д) сохранять в течение длительного времени первоначальную вязкость и прочность. Строительные битумы могут быть менее эластичными, но они должны быть более твердыми.

В условиях эксплуатации под воздействием солнечного света, кислорода воздуха, высоких и низких температур, резких перепадов температур, усиленных динамических нагрузок битумы разрушаются. Разрушается коллоидная структура битума, смолы и асфальтены переходят в карбены и карбоиды, битум теряет способность создавать цельный кроющий слой, становится хрупким, трескается и крошится. Кроме того, битум теряет способность прилипать к минеральным материалам: щебню, камню, песку. Все это ведет к разрушению дорог, толевых кровель, фундаментов, изоляции трубопроводов и пр.

В дорожном строительстве используют быстро-, средне- и медленноустеющие битумы марок БГ, СГ и МГ, а также вязкие улучшенные битумы марок БНД, в гражданском и про-

мышленном строительстве – битумы нефтяные марок БН.

Соотношение компонентов, входящих в состав битума, влияет на его свойства. Чем больше в битуме асфальтенов, тем битум тверже, смолы улучшают эластичность битума и его цементирующие свойства, масла сообщают битумам морозостойкость.

Зависимость эксплуатационных свойств битумов от их химического состава характеризуется величинами отношений содержания асфальтенов к содержанию смол A/C и суммы асфальтенов и смол к содержанию масел $(A + C)/M$. Битумы, сочетающие хорошую тепло- и морозостойкость с высокой прочностью, содержат около 23% смол, 15-18% асфальтенов и 52-54% масел; $A/C = 0,5-0,6$; $(A + C)/M = 0,8-0,9$.

Для улучшения адгезионных свойств битумов применяют присадки, представляющие собой поверхностно-активные вещества (ПАВ).

В качестве ПАВ обычно применяют кубовые остатки разгонки синтетических жирных кислот [1-4% масс.].

Способы получения битумов. Битумы можно получать одним из трех способов:

1) глубокая вакуумная перегонка мазута;

2) окисление остаточных нефтепродуктов воздухом при высокой температуре;

3) компаундирование остаточных и окисленных продуктов.

Качество готовых битумов зависит в первую очередь от качества сырья, а для окисленных битумов еще и от температуры, продолжительности окисления и расхода воздуха.

Наилучшим сырьем для производства битума служат остаточные продукты переработки тяжелых смолисто-асфальтеновых нефтей: гудроны, крекинг-остатки, асфальты и экстракты очистки масел. Чем больше содержание смолисто-асфальтеновых компонентов в нефти, чем выше отношение асфальтены: смолы и чем меньше содержание твердых парафинов, тем выше качество получаемых битумов и проще технология их производства.

Из гудронов, имеющих оптимальные соотношения A/C и $(A + C)/M$, получают битум глубокой вакуумной перегонкой. Высокопарафинистая нефть – наихудшее сырье для получения битума. Высокое содержание парафина в нефти отрицательно сказывается на важнейших эксплуатационных показателях битумов: прочности и прилипаемости к минеральным покрытиям. Нефть, из которой получают битумы, должна быть хорошо обессолена.

При окислении гудронов часть масел превращается в смолы, часть смол переходит в асфальтены. В результате количество смол практиче-

ски остается неизменным, а отношения A/C и $(A+C)/M$ приближаются к оптимальным значениям.

Технология окисления битумов.

Окисленные битумы получают при одновременном воздействии на нефтяные остатки кислорода воздуха и высокой температуры. Чем выше

температура, тем быстрее протекает процесс. Однако, при слишком высокой температуре, ускоряются реакции образования карбенов и карбонидов, что недопустимо.

Окисленные битумы получают как периодическим, так и непрерывным способами. Последний спо-

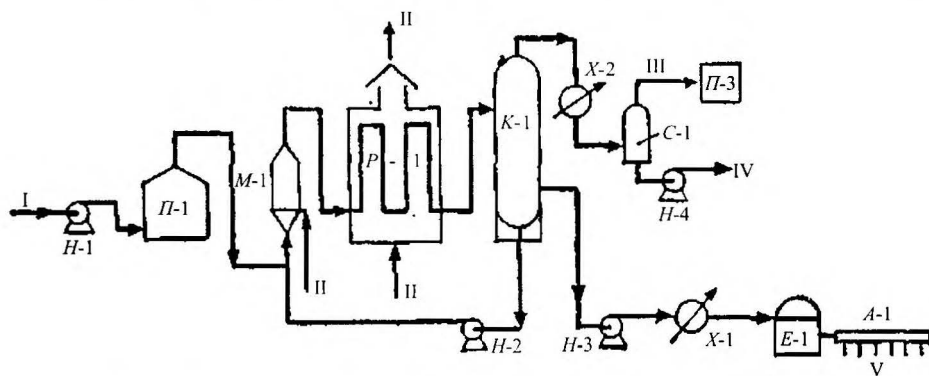


Рис. 11.3. Технологическая схема установки непрерывного производства окисленного битума: I – гудрон; II – воздух; III – газы реакции; IV – отгон; V – готовый битум

соб может быть бескомпрессорным и компрессорным. Периодический процесс малопроизводителен и дает битум низкого качества.

Бескомпрессорный метод осуществляется в горизонтальном аппарате с несколькими реакционными и одной отстойной секциями. Воздух подается в сырье вращающимися диспергаторами, при этом образуется высокодисперсная система, достигается хороший контакт воздуха с жидкой средой, ускоряется процесс окисления. Бескомпрессорный метод

пока не получил широкого распространения из-за сравнительно высоких эксплуатационных затрат.

Основным аппаратом установок непрерывного действия для производства битума с подачей воздуха компрессором служит либо трубчатый реактор, либо окислительная колонна. Окислительные колонны зарекомендовали себя как высокопроизводительные аппараты в производстве дорожных битумов, трубчатые реакторы – в производстве строительных битумов. Отдельные установки

имеют в своем составе оба аппарата. Остальные детали схемы почти полностью совпадают. Установка для получения дорожных и строительных битумов непрерывным окислением в трубчатом реакторе состоит из трех одинаковых параллельных блоков. Она дает возможность одновременно получать две марки строительных битумов и тяжелый компонент дорожного битума.

Дорожные битумы получают компаундированием перекисленного компонента с температурой размягчения 65 °С и разжижителей.

Технологическая схема установки (одного блока) показана на рис. 11.3.

Гудрон насосом *H-1* подается через печь *П-1* в смеситель *M-1*, куда компрессором нагнетается воздух. В смеситель также поступает циркулирующий продукт с низа колонны *K-1*. Из смесителя *M-1* смесь воздуха и продукта входит в реактор *P-1*, окисляется и вводится в верхнюю часть испарителя. Жидкость спускается сверху вниз, в это время от нее отделяются азот, остаток кислорода, газы окисления, пары отгона («черной солянки»). Часть битума с низа колонны *K-1* в качестве рециркулята подкачивается насосом *H-2* в смеситель *M-1*. Из середины колонны *K-1* готовый битум насосом *H-3* через холодильник *X-1* направляется в емкость *E-1*, откуда через специальное разливочное устройство битумом заполняют крафт-мешки.

Пары и газы с верха колонны *K-1* поступают в конденсатор-холодильник *X-2*, а затем сконденсировавшийся жидкий продукт отделяется от газов в сепараторе *C-1*. С низа сепаратора *C-1* отгон отводится с установки. Газы из сепаратора *C-1* дожигаются в печи *П-3*.

11.4. Нефтяные кислоты

Нефтяные кислоты содержатся в керосиновых, дизельных и масляных фракциях. Чем выше температурные пределы выкипания нефтяных фракций, тем больше молекулярная масса сопутствующих им нефтяных кислот. Как правило, нефтяные кислоты содержат в составе молекулы одну карбоксильную группу, поэтому кислотное число с повышением молекулярной массы уменьшается.

Кислотное число (количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации одного грамма кислот) нефтяных кислот керосиновых фракций составляет 270-280 мг КОН/г, дизельных фракций – 220-230 мг КОН/г. Молекулярная масса нефтяных кислот колеблется от 200 до 350 и находится в обратной зависимости от кислотного числа (КЧ):

$$M = \frac{56,1 \cdot 100}{КЧ}$$

Нефтяные кислоты при взаимодействии со щелочами образуют соли,

называемые мылами. Мыла растворяются в водном растворе щелочи лучше, чем в нефтяной фракции, и поэтому концентрируются при щелочной очистке нефтепродуктов в щелочных отходах. В раствор щелочи вместе с мылами переходит часть углеводородов очищаемой фракции, получивших название неомыляемых веществ. Количество увлекаемых углеводородов увеличивается с возрастанием температурных пределов выкипания очищаемых фракций. При очистке керосиновых фракций неомыляемые вещества составляют 5-6% масс. от органической части щелочных отходов, при очистке дизельных фракций эта величина возрастает до 18% масс., а для масляных фракций – даже до 40-60% масс.

Щелочные отходы являются источником для получения мылонафта, асидол-мылонафта, асидола, эмульсола, дистиллированных нефтяных кислот.

Мылонафт – мазеобразное вещество от соломенно-желтого до темно-коричневого цвета. Содержит в своем составе натриевые мыла нефтяных кислот, неомыляемые вещества, минеральные соли и примерно 50% и выше воды. Для выделения мылонафта из щелочного раствора применяют высаливание, т.е. вытеснение мыл из раствора поваренной солью. Поваренная соль лучше растворяется в воде, чем натриевые мыла наф-

теновых кислот, вследствие чего мылонафт всплывает на поверхность раствора. Кроме высаливания применяют также выпаривание воды.

Асидол-мылонафт представляет собой смесь мылонафта и свободных нефтяных кислот (асидола). Асидол-мылонафт содержит около 30% воды и около 70% смеси кислот, мыл и неомыляемых веществ. При обработке щелочных отходов слабой серной кислотой, взятой в недостатке, часть мыл разлагается с выделением свободных нефтяных кислот. Вследствие большой растворимости мыл в кислотах достаточно выделить только часть кислот, чтобы в образовавшийся кислотный слой перешел из щелочного раствора весь остаток нефтяных мыл.

Асидол – маслянистая жидкость, состоящая из свободных нефтяных кислот с растворенными в них углеводородами масла (неомыляемыми) и 5% воды. Получают асидол при обработке щелочных отходов слабой серной кислотой в количестве, достаточном для разложения всех натриевых мыл нефтяных кислот, содержащихся в растворе.

Эмульсол – продукт, применяемый для охлаждения металлорежущих инструментов. Для его изготовления используют щелочные отходы после очистки маловязких масляных фракций. Мыла нефтяных кислот вытесняют (высаливают) из щелочных отходов крепким раствором едкого

натра. Выделенный мылонафт при 60 °С и интенсивном перемешивании образуют веретенным маслом.

Дистиллированные нефтяные кислоты с содержанием неомыляемых компонентов от 1,5 до 5% масс. получают при обезмасливании асидола путем перегонки под вакуумом. Для получения светлых нафтеновых кислот, применяемых в лакокрасочной промышленности для выработки сиккативов и цветных лаков, применяют двухкратную вакуумную перегонку.

11.5. Нефтяные сульфокислоты

Сульфокислоты – продукт обработки нефтяных дистиллятов серной кислотой. В молекуле сульфокислоты содержится сульфо-группа SO_2OH и углеводородный радикал, чаще всего ароматический.

Применение сульфокислот в народном хозяйстве разнообразно. Техническая смесь нефтяных сульфокислот получила название *контакта Петрова*. Контакт Петрова используется для расщепления жиров, при обработке кож, в текстильной промышленности в качестве моющего средства, в производстве пластмасс, присадок к смазочным маслам.

Сырьем для производства контакта Петрова служат керосино-газойлевые фракции, содержащие от 20 до 40% ароматических углеводородов, так как именно ароматические углеводороды наиболее легко сульфиру-

ются с образованием сульфокислот. Как обычно, при сульфировании нефтепродуктов образуется два слоя: верхний – кислое масло, нижний – кислый гудрон. Высокомолекулярные ароматические сульфокислоты, которые и являются целевым продуктом процесса, хорошо растворяются в кислом масле, а затем, после разделения кислого масла и кислого гудрона, экстрагируются из кислого масла пресной водой.

В качестве сульфорирующего агента для ароматических углеводородов обычно применяется газообразный серный ангидрид.

Описание технологической схемы. Технологическая схема непрерывного процесса сульфирования керосино-газойлевой фракции приводится на рис. 11.4.

Обезвоженный керосиновый или газойлевый дистиллят подается насосом *H-1* последовательно в два сульфуратора *M-1* и *M-2*. Для перемешивания продукта в сульфураторы под небольшим давлением нагнетается воздух. К воздуху в количестве 7-8% добавляется газообразный серный ангидрид из баллонов. Температура процесса 40-60 °С; продолжительность сульфирования 4-6 ч.

Из сульфуратора *M-2* продукт самотеком поступает в емкости *E-1*, *E-2* и *E-3* для дополнительного отстаивания кислого гудрона (черного контакта). С низа сульфураторов и отстойников отстоявшийся кислый гудрон отка-

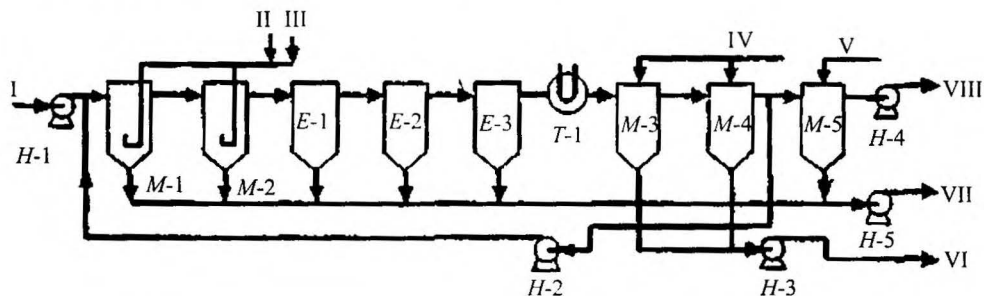


Рис. 11.4. Технологическая схема производства сульфокислот:

I – сырье; *II* – серный ангидрид; *III* – воздух; *IV* – вода;

V – раствор едкого натра; *VI* – раствор контакта; *VII* – кислый гудрон;

VIII – нейтральное масло

чивается с установки насосом *H-5*. Из отстойника *E-3* сульфированный продукт, нагретый до 70 °С в пароподогревателе *T-1*, поступает последовательно в два экстрактора *M-3* и *M-4*, где сульфокислоты вымываются из нефтепродукта пресной водой. Водный раствор сульфокислот (раствор контакта) отводится с установки насосом *H-3*.

Товарный контакт Петрова содержит примерно 50% сульфокислот, остальное составляют неомыляемые продукты. Керосино-газойлевая фракция, из которой выделены сульфокислоты, частично возвращается насосом *H-2* в сульфуратор *M-1* для более полного использования, частично же поступает в мешалку *M-5* для нейтрализации раствором щелочи, после чего откачивается с установки насосом *H-4*.

Основная аппаратура при получении сульфокислот – мешалки и отстойники с коническими днищами. Для защиты аппаратуры от коррозии применяются неметаллические защитные покрытия: диабазовая плитка, фаолит.

Утилизация кислых гудронов. При очистке серной кислотой топливных дистиллятов, дистиллятных и остаточных масел, а также при получении сульфокислот в виде отходов производства образуются кислые гудроны, которые состоят из продуктов реакции, свободной серной кислоты и некоторого количества неомыляемых компонентов. Пути утилизации кислых гудронов различны. Кислый гудрон, полученный при сульфировании керосина, используется для производства грубого моющего средства – пасты РАС. Эта паста применяется для мытья аппаратуры, полов и т.п.

При обработке кислых гудронов водой получают два слоя: нижний, состоящий из серной кислоты крепостью 30-75%, и верхний, содержащий органическую смолистую часть. Слабая серная кислота применяется в производстве минеральных удобрений и стройматериалов, правда, весьма ограниченно. Остаточную смолу смешивают с мазутом и сжигают.

При наличии на НПЗ сернокислотного производства целесообразно применять метод термического расщепления кислого гудрона. В печь для сжигания сероводорода на установке получения серной кислоты подается кислый гудрон с содержанием 71-85% кислоты. Органические примеси сгорают почти полностью и не влия-

ют на качество получаемой серной кислоты. Из кислого гудрона можно также получать битумы. Процесс проводится в реакторе с перемешивающим устройством и заключается в обработке кислого гудрона водяным паром, водой и воздухом. В результате более легкие масляные составляющие концентрируются в верхней части аппарата, кислота осаждается в нижней части, смолисто-асфальтовые вещества – посередине. Более легкие масла удаляются выпариванием. Остаток промывается водой и перегоняется с перегретым водяным паром до получения битума требуемой консистенции. Битум, полученный из кислого гудрона, в чистом виде не применяется.

ГЛАВА 12. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ СОВРЕМЕННЫХ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

По своему профилю нефтеперерабатывающие заводы делятся на топливные, топливно-масляные, заводы с нефтехимическими производствами. Принято также характеризовать заводы по глубине переработки нефти – уровню отбора светлых нефтепродуктов.

Схема переработки по топливному варианту с невысоким уровнем отбора светлых нефтепродуктов. Эта схема (рис. 12.1) применяется в тех случаях, когда велика потребность окружающего района в котельном топливе – мазуте. Заводы с неглубокой переработкой строятся там, где отсутствуют другие источники энергетического топлива (природный газ, уголь).

Нефть сначала обессоливается и обезвоживается, а затем перегоняется на установках АТ с получением бензинового, керосинового и дизельного дистиллятов. Бензиновый дистиллят разделяется на фракции. Одна из фракций подвергается каталитическому риформингу с получением ароматического концентрата, из которого затем выделяют ароматические углеводороды. Другая бензиновая фракция, более тяжелая, также на-

правляется на каталитический риформинг. Катализат этой установки является основным компонентом товарного автомобильного бензина.

Средние дистилляты (керосиновый и дизельный) подвергаются облагораживанию и очистке от серы на установках гидроочистки. Благодаря гидроочистке получают реактивное топливо высокого качества и малосернистое дизельное топливо. Часть очищенного дизельного топлива подвергается депарафинизации с получением жидкого парафина и зимнего дизельного топлива.

Газовые потоки установок первичной перегонки нефти и каталитического риформинга перерабатываются на газофракционирующей установке. При этом получают товарные сжиженные газы: пропан, бутан и изобутан.

Автомобильный бензин, выработка которого на заводе с неглубокой схемой переработки составляет 10-20% (в зависимости от содержания бензиновых фракций в нефти), готовится смешением 2-4-х компонентов. Основным (базовым) компонентом служит катализат установок каталитического риформинга, который со-

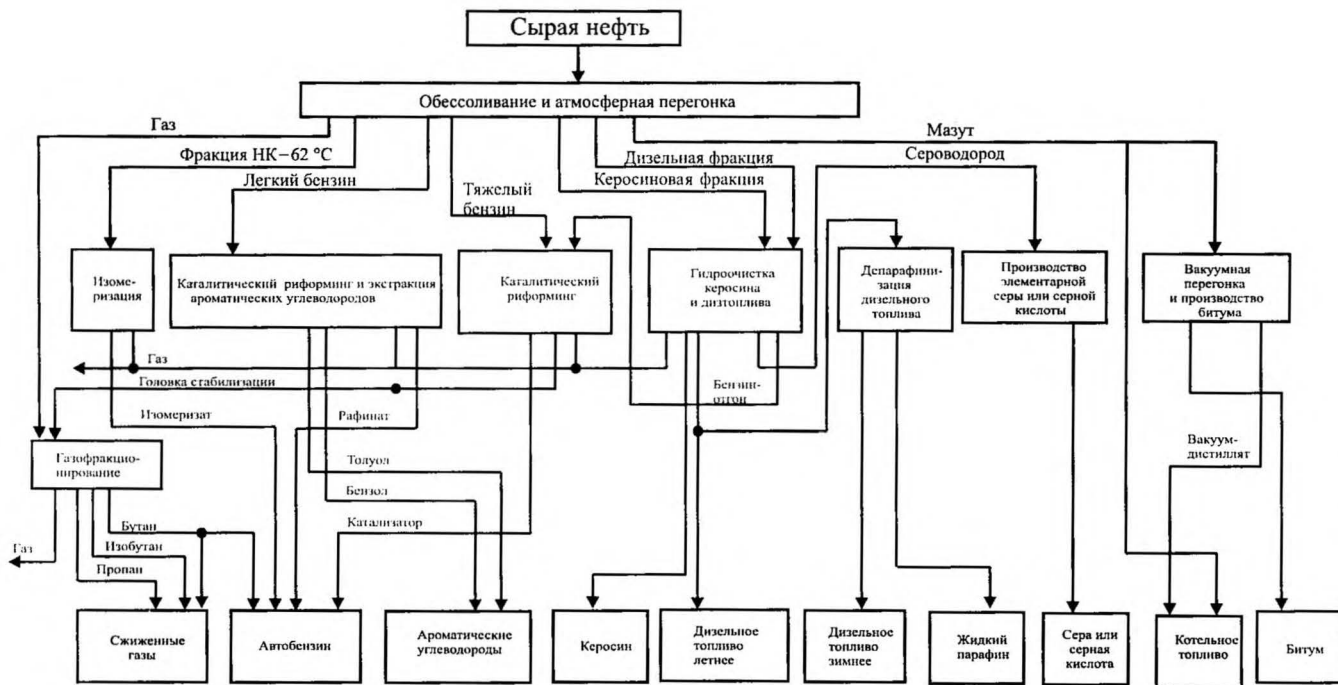


Рис. 12.1. Переработка сернистой нефти по топливному варианту с невысоким уровнем отбора светлых нефтепродуктов

держит большое количество ароматических и изопарафиновых углеводородов и имеет высокое октановое число. Однако катализат риформинга не обладает требуемыми пусковыми свойствами – у него очень высокая температура 10% отгона и низкая упругость паров. Поэтому к катализату добавляют 20-25% легкой прямогонной фракции н.к. – 62 °С и 3-5% бутана. По такой рецептуре можно получить топлива А-72 и А-76. Бензины более высоких марок – АИ-93, АИ-98, – получают добавлением изомер-бензина и алкилатбензина.

На заводах с неглубокой схемой переработки, как и на других нефтеперерабатывающих предприятиях, организуется производство различных марок битума. Битум получают окислением гудрона, который выделяется из мазута на специальном блоке, входящем в состав установки по производству битума. Основное количество мазута отправляется потребителям в качестве котельного топлива.

Сероводород, выделившийся при гидроочистке, утилизируется на установках получения серной кислоты или серы.

Схема переработки по топливному варианту с высоким уровнем отбора светлых нефтепродуктов. Заводы с такой схемой переработки (рис. 12.2) имеют в своем составе установки, на которых с помощью

различных термических и каталитических процессов можно получить дополнительные количества светлых нефтепродуктов.

Первичная перегонка нефти проводится на установке АВТ. Помимо атмосферных дистиллятов, на этой установке получают вакуумный дистиллят – фракцию 350-500 °С и гудрон.

Атмосферные дистилляты, бензиновый, керосиновый и дизельный, перерабатываются так же, как и на заводе с неглубокой переработкой нефти. Вакуумный дистиллят направляется на установку каталитического крекинга. При каталитическом крекинге получают газ, бензин, легкий и тяжелый газойли. Газ направляется на ГФУ, бензин используется как компонент товарного автомобильного бензина, а легкий газойль очищается в смеси с прямогонной дизельной фракцией на установке гидроочистки и затем используется как компонент дизельного топлива. Экстракт, полученный после обработки фенолом или фурфуролом тяжелого газойля, представляет собой превосходное сырье для получения технического углерода.

Наряду с каталитическим крекингом для переработки вакуумных дистиллятов применяется гидрокрекинг. Если при каталитическом крекинге основным продуктом всегда является бензин, то при гидрокрекинге можно

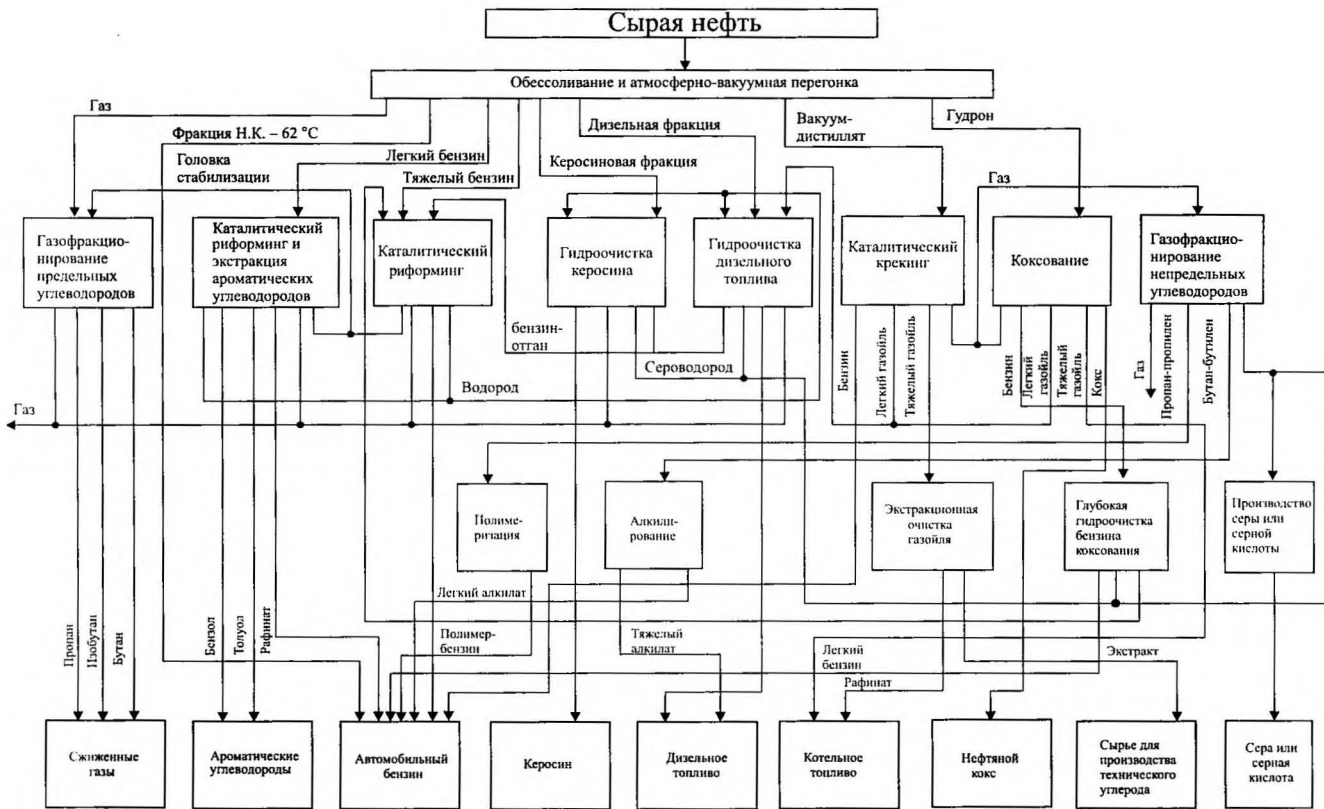


Рис. 12.2. Переработка сернистой нефти по топливному варианту с высоким уровнем отбора светлых нефтепродуктов

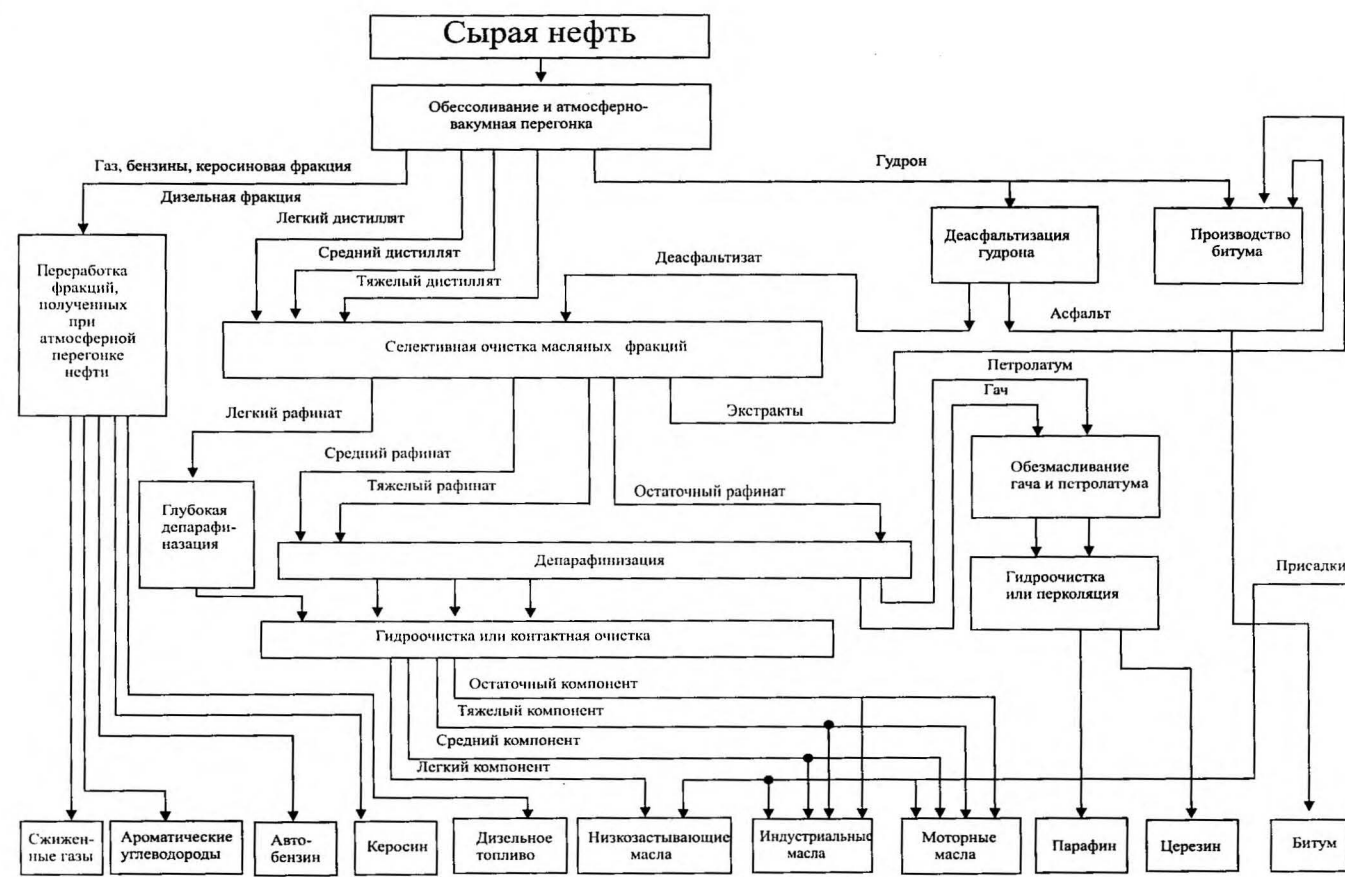


Рис. 12.3. Переработка нефти по топливно-масляному варианту

изменять соотношения получаемых продуктов, увеличивая выход бензина или средних дистиллятов. Это позволяет удовлетворять сезонные изменения в спросе на нефтепродукты.

Гудрон подвергается переработке с применением одного из термических процессов – коксования или термического крекинга. При термической переработке гудрона получают газ и дистилляты, набор которых аналогичен получаемому при каталитическом крекинге. Бензин термических процессов целесообразно перед подачей в товарное автомобильное топливо подвергнуть облагораживанию с применением процессов глубокого гидрирования и каталитического риформинга. Легкий газойль используется как компонент газотурбинного, моторного или печного топлива, после гидроочистки может направляться в дизельное топливо.

Газовые потоки установок коксования и каталитического крекинга содержат непредельные углеводороды и поэтому перерабатываются отдельно от предельных газовых потоков первичной перегонки и риформинга. Выделенные из этих потоков пропанпропиленовая и бутан-бутиленовая фракции используются для получения дополнительных количеств высококачественного бензина методами полимеризации и алкилирования.

Схема переработки нефти по топливно-масляному варианту. По этой

схеме (рис. 12.3) на установках АВТ, помимо светлых дистиллятов (бензинового, керосинового, дизельного), получают несколько вакуумных дистиллятов и гудрон. Затем каждый из дистиллятных погонов проходит:

- а) селективную очистку от смолисто-асфальтовых компонентов;
- б) депарафинизацию;
- в) доочистку отбеливающими глинами или доочистку с применением процесса гидроочистки.

Из гудрона сначала с помощью пропана извлекают асфальтовые вещества. Полученный деасфальтизат далее обрабатывается по той же схеме, что и дистиллятные фракции (селективная очистка, депарафинизация, контактная или гидроочистка).

После доочистки дистиллятные и остаточные компоненты направляются на компаундирование. Изменяя соотношение компонентов и вводя различные присадки, получают необходимые сорта масел.

Существуют и другие схемы масляного производства. При очистке парными растворителями (дуосоль-процесс) на одной установке совмещаются деасфальтизация и избирательная очистка масел.

Побочные продукты масляного производства используются следующим образом. Асфальты и экстракты применяются как сырье для производства битума или направляются в котельное топливо, а из получен-

ных при депарафинизации гача и петролатума выделяют парафин и церезин. Гач и петролатум проходят дополнительную обработку на установках обезмасливания, фильтрования через отбеливающие земли или гидроочистки парафинов. После обработки получают из гача парафин, а из петролатума церезин.

Схема с нефтехимическими производствами. Ассортимент продукции нефтеперерабатывающего завода можно значительно расширить, если включить в состав завода нефтехимические производства, которые комплексно используют различные виды

углеводородного сырья. Сочетание в едином комплексе нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств создает благоприятные условия для кооперирования основных производств и объектов общезаводского хозяйства.

В состав нефтехимического комплекса нефтеперерабатывающих заводов включаются крупнотоннажные производства этилена и пропилена и получаемых на их основе пластических масс (полиэтилена, полипропилена, полистирола), синтетических спиртов, моющих средств и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия / Пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2005. – 496 с.
2. Бендеров Д.И., Походенко Н.Т., Брондз Б.И. Процесс замедленного коксования в необогреваемых камерах. – М.: Химия, 1976. – 176 с.
3. Берг Г.А., Хабибуллин С.Г. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных остатков. – Л.: Химия, 1986. – 189 с.
4. Войцеховский Б.В., Корма А. Каталитический крекинг: Катализаторы, химия, кинетика / Пер. с англ. – М.: Химия, 1990. – 151 с.
5. Гориславец С.П., Тменов Д.Н., Майоров В.И. Пиролиз углеводородного сырья. – Киев: Наукова думка, 1977. – 309 с.
6. Гурвич Я.А. Химия и технология продуктов нефтехимического и основного органического синтеза. – М.: Химия, 1992. – 271 с.
7. Леффлер У.Л. Переработка нефти / Пер. с англ. – М.: ЗАО «Олимп-Бизнес», 2001. – 223 с.
8. Ляпина Н.К. Химия и физико-химия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. – М.: Химия, 1984.
9. Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов глубокой переработки нефти. – М.: Химия, 1992. – 265 с.
10. Переверзев А.Н., Богданов Н.Ф., Рощин Ю.М. Производство парафинов. – М.: Химия, 1973.
11. Суербаев Х.А. Технология нефтехимического синтеза. – Астана: Фолиант, 2011. – 312 с.
12. Химия нефти и газа / Под ред. В.А. Проскуракова, А.Е. Дрabbкина. – Л.: Химия, 1989. – 421 с.

Серия «Высшее образование»

Хаким Абдрахимулы Суербаев

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА**

Учебник

Редактор А. Шаяхметова
Технический редактор Э. Заманбек
Художественный редактор Ж. Казанкапов
Художник-дизайнер Ж. Какенулы
Корректор С. Уралова
Компьютерная верстка А. Скакова

Подписано к печати 20.05.2013.
Формат 70x90^{1/16}. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. п.л. 22,23. Тираж 1000 экз. Заказ №0080.

Издательство «Фолиант»
010000 г. Астана, ул. Ш. Айманова, 13

SBN 978-601-292-721-4



786012927214