

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

«ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»

для студентов направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
направленность (профиль) «Технология минеральных удобрений»

Ставрополь, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ	4
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №2. ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ	9
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №3. ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ	13
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №4. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ	18
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №5. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА	26
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №6. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА	33
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №7. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	39
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №8. ХАРАКТЕРИСТИКА НПЗ С УГЛУБЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ	42
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №9. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ	48
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №10. ТЕНДЕНЦИИ УЖЕСТОЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ТРЕБОВАНИЙ К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ	57
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №11. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДОБАВКИ И ПРИСАДКИ К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ	59
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №12. ПУТИ ЭКОЛОГИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ	65
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	68

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины «Технология процессов переработки углеводородного сырья» является формирование набора профессиональных компетенций ПК-5, ПК-6 выпускника магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология направленность (профиль) «Технология минеральных удобрений».

Основные задачи изучения дисциплины:

- заложить основу знаний по теории и практике процессов нефтегазопереработки;
- дать представления о перспективных процессах нефтегазопереработки;
- сформировать научный подход к компоновке технологических схем, подбору оборудования и условий проведения процессов переработки углеводородного сырья.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Направления развития мировой и отечественной нефтепереработки обуславливают следующие важнейшие тенденции: углубление переработки нефти, повышение ее рентабельности и экологической чистоты с одновременным повышением эксплуатационных характеристик нефтепродуктов.

Удельный вес регионов в формировании технологической структуры мировой нефтепереработки приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Производственный потенциал современной мировой нефтепереработки по процессам

Мощности по процессам, млн т	Северная Америка (191)**	Западная Европа (110)**	СНГ и страны Балтии (46)**	Ближний и Средний Восток (52)**
Первичная переработка	970	732	440	301
Каталитический крекинг	326	113,7	26,5	14,5
Гидрокрекинг	84,4	37,2	1,6	27
Термический крекинг и висбрекинг	21,3	91,1	18,2	20,0
Коксование	112,3	18,6	12,0	5,6
Каталитический риформинг	180,7	96,5	46,0	27,6
Гидроочистка	490,0	259,0	145,1	66,0
Гидрооблагораживание	93,0	127,0	6,2	66,0
Алкилирование	48,1	8,9	1,98	1,34
Изомеризация	23,4	16,81	0,5	1,75
Производство масел	13,2	7,9	6,7	1,74
Производство битума	51,5	27,6	14,4	4,4
Производство кокса	33,5	4,0	3,2	1,11

* По данным агентства Инфо ТЭК-КОНСАЛТ.

** Количество НПЗ без учета небольших заводов.

В последние годы нефтеперерабатывающая промышленность в большинстве регионов мира развивается под давлением экологического фактора. Значительные капиталозатраты на создание и развитие производств высококачественных (экологически чистых) нефтепродуктов были связаны именно с реализацией природоохранных проектов. В целом при росте мощностей первичной переработки за последние 10 лет на 7 % мощности процессов гидроочистки нефтепродуктов возросли на 18,3%, гидрокрекинга – на 31%, необходимого для этих процессов производства водорода – на 54 %.

Тенденция роста мощности процессов гидрообессеривания, гидродеароматизации и деазотизации моторных топлив тесно сочетается с углублением переработки нефти. Наряду с гидрокрекингом во многих регионах и странах мира (в том числе в России) наблюдается рост мощностей каталитического крекинга в псевдоожиженном слое подвижного катализатора и висбрекинга (последнего – за исключением США, где широко развито коксование и снижено потребление топочного мазута). Мощности каталитического крекинга в составе мировой нефтепереработки за 5 лет возросли на 124 млн т, или более чем на 20 %, а по висбрекингу – на 45,7 млн т, или на 28 % по отношению к 1993 г.

В связи с переходом большинства стран мира на производство реформулированных автобензинов в структуре мировой нефтепереработки значительно увеличены мощности процессов изомеризации – на 8,6 млн т, или на 21 %, и производства кислородсодержащих ВОК (высокооктановых компонентов) – на 30,4 % в пересчете на МТБЭ. Развитие процесса риформинга при этом осуществлялось преимущественно благодаря использованию установок низкого давления с непрерывной схемой регенерации катализатора.

Продолжается наметившаяся ранее в мировой нефтепереработке тенденция укрупнения нефтеперерабатывающих заводов.

Во многих странах, где развита и быстро развивается экономика, существенно возрастает потребление качественных нефтепродуктов и наблюдается значительный сдвиг в

структуре вторичных процессов, углубляющих нефтепереработку и улучшающих потребительские свойства продукции (таблица 2).

Таблица 2 – Структура физико-химических технологических процессов зарубежной и российской нефтепереработки, % от объема первичной переработки нефти

Основные процессы	Россия	США	Западная Европа
Каталитический крекинг	6,3	36	15,5
Гидрокрекинг	2,9	9	5,1
Термо- и висбрекинг	5,4	0,6	12,5
Коксование	2,1	13,5	2,5
Риформинг:			
всего	11,3	19,4	13,2
в том числе с непрерывной регенерацией	0,7	5,6	4
Гидроочистка и гидрооблагораживание:			
дизтоплив и керосинов	21,9	22,4	22,5
сырья каталитического крекинга	2,2	9,9	3,3
тяжелого газойля	—	2,2	4,6
нефтяных остатков	—	1,9	0,8
Алкилирование	0,09	5,7	1,2
Изомеризация	0,2	2,7	2,3
Производство МТБЭ и других ВОК	0,06	0,7	0,3
Производство масел	1,5	1,4	1,1
Производство битума	3,8	5,2	3,8
Процессы, углубляющие нефтепереработку	19,5	65,7	40,5
Процессы, повышающие качество нефтепродуктов	35,8	66,9	48,2
Итого	55,2	132,6	88,7

Выбор схем развития НПЗ в Америке и других регионах мира ориентирован на требования рынка.

Наиболее технологически развитой, экологически и экономически совершенной считается нефтеперерабатывающая промышленность Северной Америки, в частности Соединенных Штатов. НПЗ США имеют самый высокий коэффициент развития технологий: общая мощность основных вторичных процессов относительно мощности первичной переработки нефти составляет более 130% (в Японии – 110, в Западной Европе – около 90, в России – 55 %).

Основная тенденция последних лет в нефтепереработке США – развитие производств экологически чистых автобензинов, керосинов и дизельных топлив. По мере расширения использования в теплоэнергетике США природного газа падает спрос на котельное топливо. Важнейший приоритетный продукт нефтепереработки – автобензин. Рост автопарка увеличивает потребность в высокооктановых экологически чистых автобензинах на 1-1,2 % в год.

В Западной Европе преимущественным стимулом развития нефтепереработки является увеличение рыночного спроса на экологически чистое дизтопливо (примерно на 2% в год), на неэтилированный высокооктановый автобензин АИ-95-98, а также на малосернистое печное и котельное топливо.

В Азиатско-Тихоокеанском регионе наблюдаются в целом высокие темпы роста потребления всех видов нефтепродуктов и соответствующий рост мощностей первичной переработки и необходимых вторичных процессов. Высокими темпами развивается нефтепереработка Южной Кореи, а также Китая.

Несмотря на различия в конкретной ориентировке региональных рынков, развитие нефтепереработки во всех странах мира идет в условиях значительного ужесточения требований экологического законодательства, начатого в США, продолженного в Японии и странах Западной Европы и воспринятого в настоящее время в других регионах и в России.

Многие европейские фирмы полагают, что вместо развития сложной дорогостоящей цепочки мощностей вакуумной дистилляции мазута, гидроочистки вакуумного газойля, каталитического крекинга, коксования и висбрекинга адрана с учетом новых достижений в гидропроцессах целесообразнее (во всяком случае, энергетически) без вакуумной перегонки

непосредственно мазут подвергать гидроочистке и последующему каталитическому крекингу (мазут → гидроочистка → ККФ → продукты).

Ни в одной стране мира нет такого бурного развития процессов алкилирования и изомеризации в производстве автобензинов, как в США. Также, как и развития процесса гидрокрекинга, для производства дизельных, реактивных топлив и масел. В последние годы лишь в нефтепереработке Японии произошло принципиально важное и существенное развитие процессов гидроочистки (в частности, вторичных дизельных фракций, печных топлив и нефтяных остатков). По этим процессам в удельном отношении к мощности переработки нефти Япония превысила достижения США, уступая им в два раза по общей мощности.

Гидрооблагораживание и гидрообессеривание тяжелых газойлей и мазутов (в использовании этих процессов лидирует Япония) в последнее десятилетие применяют и развивают наряду с США ряд других стран.

Кроме того, если нефтепереработка США и Японии располагает более чем достаточными мощностями для производства ЭЧ (экологически чистых) дизельных топлив (содержание серы менее 0,05, «ароматики» менее 15 %), то некоторым странам Западной Европы и России предстоит еще существенно развивать гидроочистку средних дистиллятов как прямогонного, так и вторичного происхождения, в особенности для гидродеароматизации последних.

Важное значение для нефтепереработки России имеет также развитие процесса гидрокрекинга, позволяющего обеспечить выработку ЭЧ- реактивных и дизельных топлив, бензина для дальнейшей переработки в совмещенных процессах каталитического риформинга с изомеризацией, бессернистого остатка для печных и котельных топлив, и все это — без привлечения дополнительных ресурсов нефти.

Технический прогресс в производстве смазочных масел связан с растущим спросом на высококачественные универсальные базовые масла с высоким (выше 110) индексом вязкости, низкой испаряемостью при заданном уровне вязкости и хорошей приемистостью к присадкам. Этим требованиям в полной мере соответствуют базовые масла, получаемые в процессе гидрокрекинга (изокрекинга) и гидродепарафинизации (изодепарафинизации — гидроочистки) нефтяного сырья из любых нефтей. Для нефтей среднего качества и тем более высококачественных нефтей (содержащих в потенциале углеводороды с ИВ выше 110) для производства требуемой универсальной базовой масляной основы достаточно применения перед экстракцией процесса гидрооблагораживания сырья (при давлении не ниже 8 и в пределах до 12 МПа в зависимости от качества исходного сырья).

Наиболее серьезным недостатком существующих в России технологических схем по производству высокоиндексных базовых масел является их зависимость от качества исходных нефтей. Решение этой проблемы целесообразно осуществлять в два этапа. Первый этап — качественная подготовка сырья к экстракции (за счет сужения фракционного состава дистиллятного и остаточного сырья) и комбинирование ее с процессом гидрооблагораживания. Для этого достаточно дооборудовать действующие маслблоку головной установкой гидрооблагораживания вакуумного газойля (или смеси масляных погонов) глубокого отбора от гудрона, скомбинированной в единый блок с вакуумной подготовкой узких масляных фракций из гидрооблагороженного при 8-12 МПа масляного сырья. Гидрированный остаток от получения гидровакуумных дистиллятов узкого фракционного состава, выкипающий выше 490 °С, целесообразно направить на смешение с гудроном, обеспечивая подготовку высокопотенциального сырья для процесса деасфальтизации пропаном. Это приводит к увеличению выхода базовых масел и их индекса вязкости, а также производительности установок по всей технологической цепи производства. На втором этапе необходимо применение процессов гидро- и изокрекинга при высоких давлениях: 15-25 МПа. Создание таких процессов и оборудования необходимо для перспективного развития производства смазочных масел в России.

Одной из явно выраженных тенденций развития мировой нефтепереработки, присущей большинству регионов и стран мира, становится все более тесная кооперация нефтепереработки с промышленностью нефтехимии и органического синтеза.

Непосредственно в нефтепереработке в производстве моторных топлив наиболее явно наметилась тенденция обеспечения в технологиях новых требований экологического законодательства в сочетании их с требованиями эксплуатационных характеристик топлив (реформулированные высокооктановые автобензины, экологически дизельные и котельные топлива).

Нефтеперерабатывающая промышленность России состоит сегодня из 26 крупных нефтеперерабатывающих заводов, входящих в состав более 10 вертикально интегрированных нефтяных компаний; 6 специализированных нефтемаслозаводов по выпуску смазок, присадок и спец- масел, 2 предприятий по переработке сланцев, 7 специализированных заводов по производству катализаторов для нефтепереработки.

По возрастной структуре из 26 НПЗ 8 введено в действие до 1950 г., 13 – в 50-60-е гг., 3 – в 60-70-е гг., 1 – в 1983 г., 1 — в 1987 г. Единичная мощность заводов находится в диапазоне от 1,5 до 19,5 млн т в год.

Глубина переработки нефти на предприятиях России в 2006 г. составила около 71,3 % при объемах переработки 217 млн т.

В развитых странах глубина переработки нефти достигает 85-90 %. Такое различие показателей объясняется низкой долей мощностей углубляющих процессов на отечественных заводах, которая не превышает 13% от мощностей по переработке нефти (55% - на заводах США). Вследствие этого на российских заводах ограничена возможность выработки моторных топлив, в то время как производство топочного мазута составляет более 30 % от объема перерабатываемой нефти. Количество вырабатываемых российскими нефтяными компаниями нефтепродуктов также не в полной мере отвечает современным мировым требованиям. Выход светлых нефтепродуктов составляет: 15,6% автобензина, 28,3% дизтоплива (соответственно в ЕЭС более 20 и 35 %).

Повышение эффективности экспорта жидкого топлива, а также задачи оздоровления экологической обстановки в России требуют резкого улучшения качества производимых топлив и гармонизации российских стандартов с европейскими. Значительно ужесточены европейские требования по содержанию серы: в автобензине до 150 и 50 ppm (российские ГОСТы 0,1 и 0,05 %, или 1000 и 500 ppm), в дизельном топливе до 350 ppm (российский ГОСТ 0,5 и 0,2 %, или 5000 и 2000 ppm).

Главным направлением развития нефтепереработки остается коренная реконструкция и модернизация НПЗ с опережающим строительством мощностей по углублению переработки нефти, повышению качества нефтепродуктов, производству катализаторов.

Целевой задачей отрасли является также обеспечение сырьем нефтехимической промышленности (прямогонный бензин, ароматические углеводороды, мономеры, сырье для сажи и др.).

Решение поставленных задач осуществляется благодаря опережающему строительству и модернизации технологических комплексов по углублению переработки нефти (каталитический крекинг, гидрокрекинг, коксование остатков, висбрекинг, производство битума). Кроме этого в области повышения качества нефтепродуктов предусматривается внедрение современных технологий по каталитическому риформированию бензинов, гидроочистке дизельных топлив и топлив для реактивных двигателей, изомеризации, алкилированию, гидродепарафинизации и деароматизации, получению кислородсодержащих высокооктановых добавок.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Перечислите основные направления развития нефтепереработки в мире.
2. Производственные мощности каких процессов наращиваются особенно интенсивно? С чем это связано?

3. В чем различие путей развития нефтеперерабатывающей промышленности в США и Западной Европе?
4. Дайте характеристику состоянию нефтепереработки в Азиатско-Тихоокеанском регионе.
5. Охарактеризуйте состояние нефтепереработки в России. Каковы основные проблемы отрасли?
6. Каковы средние значения глубины переработки нефти и индекс Нельсона на российских НПЗ?
7. Какие процессы необходимо вводить на российских НПЗ с целью повышения выхода светлых нефтепродуктов?
8. Строительство каких установок позволит улучшить качество продукции на российских НПЗ?
9. Перечислите глобальные задачи, стоящие перед отечественной нефтепереработкой.
10. Каким образом можно решить проблему углубления переработки нефти на российских НПЗ?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ

Возрастающее потребление автомобильных бензинов вместе с постоянным ужесточением требований к их качеству обуславливает необходимость совершенствования и увеличения мощностей технологических процессов получения основных компонентов современных автобензинов. Российский рынок бензина отличается от мирового более медленным ростом внутреннего спроса и низкими требованиями к качеству бензина. Для российских бензинов характерно относительно высокое содержание прямогонного бензина и риформата и низкое содержание бензинов каталитического крекинга, изомеризата и алкилата. Также в отечественных бензинах невысока доля оксигенатов и моющих, противоизносных и антикоррозионных присадок.

В феврале 2008 г. в России утвержден специальный технический регламент, «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», в котором устанавливаются сроки производства и требования к автомобильным бензинам экологических классов Евро-2, 3, 4, 5. Последовательное введение норм по токсичности отработавших газов требует повышения качества автобензинов путем ограничения содержания серы и аренов.

В целом требования к бензинам в России соответствуют требованиям к бензинам в Западной Европе, кроме требований по давлению насыщенных паров. Более высокие значения давлений насыщенных паров в России объясняются более холодными климатическими условиями и необходимостью запуска двигателей при низких температурах.

Основными компонентами автомобильных бензинов являются продукты процессов каталитического крекинга, термического крекинга, каталитического риформинга, ароматизации и т. д.

Бензины каталитического риформинга характеризуются низким содержанием серы, их составе практически отсутствуют олефины, поэтому они высокостабильны при хранении. Однако повышенное содержание в них ароматических углеводородов (60–70 %) с экологической точки зрения является лимитирующим фактом их применения (таблица 1).

К недостаткам бензинов каталитического риформинга также относится неравномерное распределение октановых чисел по фракциям, например, фракция н.к. – 85°C имеет октановое число около 70 пунктов, а 130°C – к.к. – более 100 пунктов.

Основным же недостатком детонационной стойкости бензинов каталитического крекинга является большая разность октановых чисел по исследовательскому и моторному методам, составляющая 11–13 пунктов, поэтому даже бензины, полученные в наиболее жестких условиях с октановым числом 92–93 пункта по исследовательскому методу, имеют октановое число по моторному методу всего 78–81. Совершенствование каталитического крекинга увеличивает выход бензина и уменьшает производственные затраты, но не улучшает октановые характеристики бензина.

Таблица 1 – Требования к характеристикам автомобильного бензина согласно требованиям технического регламента

Характеристики	Единица измерения	Нормы в отношении экологических классов			
		2	3	4	5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Объемная доля бензола, не более	процентов	5	1	1	1
Концентрация, не более: железа марганца свинца	мг/дм ³	отсутствие			

Массовая доля кислорода, не более	процентов	-	2,7	2,7	2,7
Объемная доля углеводородов, не более:	процентов				
ароматических		-	42	35	35
олефиновых		-	18	18	18
Октановое число, не менее:	-				
по исследовательскому методу		92	95	95	95
по моторному методу		83	85	85	85

Процессы алкилирования и полимеризации базируются на газах C_3 – C_4 нефтепереработки и нефтехимии. Если в сумме газов молярное отношение (изобутан : олефины) больше единицы, то процесс алкилирования позволяет из имеющегося олефинового сырья получить примерно в два раза больше бензина, чем при полимеризации.

Алкилат, состоящий в основном из изопарафиновых углеводородов, имеет высокое октановое число (до 96 пунктов по моторному методу) и по комплексу эксплуатационных свойств является наиболее качественным, но и одним из самых дорогих компонентов автомобильных бензинов. Кроме того, ограниченными являются ресурсы сырья для его производства.

Для производства высокооктановых бензинов в нефтепереработке также используется изомеризация парафиновых углеводородов C_5 – C_6 на бифункциональных, в основном алюмоплатиновых катализаторах. Процесс изомеризации имеет более обширную и надежную сырьевую базу, чем алкилирование и полимеризация.

Кислородсодержащие соединения, преимущественно сложные эфиры, также являются перспективными компонентами автомобильных бензинов. Наибольшее распространение из них получили метил-третбутиловый эфир (МТБЭ) и его смесь с трет-бутиловым спиртом (фэтерол). Введение МТБЭ в бензин позволяет повысить полноту его сгорания и равномерность распределения октановых чисел по фракциям. МТБЭ, в отличие от спиртов, не образует с углеводородами азеотропные смеси и не вызывает расслаивания фаз.

Использование такой добавки, как МТБЭ, способствовало выпуску высокооктановых неэтилированных бензинов АИ-95 и АИ-98.

Максимально допустимая концентрация МТБЭ в бензинах составляет 15% из-за его относительно низкой теплоты сгорания и высокой агрессивности по отношению к резинам. Главными недостатками процесса производства МТБЭ являются высокая себестоимость продукта и ограниченные ресурсы сырья – изобутена.

В последнее время на ряде нефтеперерабатывающих заводов для замены тетраэтилсвинца применяют N-метиланилин в виде добавок АДА и ДАКС. Это соединение обладает хорошими антидетонационными свойствами. Допустимая концентрация его в бензинах не должна превышать 1,3%, так как при больших концентрациях отмечается повышенный износ деталей цилиндропоршневой группы, отложений в топливной системе, а также увеличение содержания окислов азота в отработавших газах.

При компаундировании бензинов в России используется 13,3% прямогонных бензинов и 4,9% бензинов термических процессов. Кроме того, в состав бензинов входят 5,7% бутанов.

Однако вовлечение вторичных бензинов, особенно от термических процессов, в общий фонд товарных бензинов приводит к снижению качества продукции (из-за присутствия серы, нестабильных олефиновых углеводородов и значительного количества низкооктановых компонентов), а при их облагораживании вызывает полимеризацию в теплообменной и реакционной аппаратуре, а также дезактивацию дорогостоящих катализаторов.

Компонентный состав бензина зависит, в основном, от его марки и определяется набором технологических установок на нефтеперерабатывающем заводе, поэтому переход на производство бензинов, отвечающих экологическим требованиям, требует значительных капиталовложений в нефтеперерабатывающую промышленность.

Как показывает опыт зарубежных стран, необходимо осуществить экономическое стимулирование производителей – производить, а потребителей – использовать бензины высокого качества на современных автомобилях, оборудованных системами нейтрализации отработавших газов путем применения дифференцированных ставок акцизного налога.

В России для снижения негативного влияния автотранспорта на окружающую среду и улучшения экологических характеристик бензинов в композициях перспективных топлив необходимо:

- снизить содержание ароматических углеводородов <30, в том числе бензола <1;
- включить в состав бензинов кислородсодержащие соединения до 5% масс. в пересчете на кислород.

Для решения этих задач необходимо заменять избыточные ароматические на высокооктановые изопарафиновые углеводороды, ввести в состав бензинов кислородсодержащие добавки.

Надо отметить, что автомобильные бензины, выпускаемые в разных странах, существенно различаются по своему составу, что объясняется не только отличиями в национальных стандартах, но и соотношением мощностей нефтепереработки по производству тех или иных компонентов бензинов. Переход к выпуску автомобильных бензинов с улучшенными экологическими показателями в России затруднен структурой нефтеперерабатывающей промышленности, существенно отличающейся от США и Европы (таблица 3).

Таблица 3 – Компонентный состав автомобильных бензинов России, США и Западной Европы

Показатели	Россия	США	Европа
Общий объем бензинового фонда, млн т. в год	24	330	130
Компонентный состав, % об.			
Бутаны	5.7	7	5
Риформат	54.1	34	48.2
Фр. Кат. крекинга	20	35.5	27
Изомеризат	1.5	5	5
Алкилат	0.3	11.2	5
Оксигенаты	0.2	3.6	2
Фр. прямой перегонки гидрокрекинга	13.3	3.1	7.3
Фр. термических процессов	4.9	0.6	0.5
Содержание АУ (общее), % об.	42	31	39

Мощности по производству бензинов в различных регионах в 2005 г. составляли: по каталитическому риформингу и алкилированию в США – 45.2%, в странах Евросоюза – 53.2%, в Азиатско-Тихоокеанском регионе – 21% на перерабатываемую нефть, а по каталитическому крекингу и гидрокрекингу 38,6, 34,3 и 20,5 % соответственно.

В состав бензинов, выпускаемых в Российской Федерации, входит наибольшее количество бензинов каталитического риформинга – 54,1% об. Доля бензинов каталитического крекинга составляет всего 20%, доли изомеризата, алкилата и оксигенатов также значительно ниже, чем в странах Запада и составляют 1,5, 0,3 и 0,2 %. Таким образом, для производства современных бензинов с улучшенными экологическими характеристиками в России необходимо увеличивать мощности процессов алкилирования, изомеризации и каталитического крекинга, что, в свою очередь, позволит уменьшать содержание

ароматических углеводородов, сохраняя высокие октановые характеристики бензинов. Важным направлением совершенствования бензинового производства России является модернизация и расширение производства высокоэффективных отечественных присадок и добавок к бензинам.

Однако даже эти мероприятия не решают проблему выпуска автомобильных бензинов. Поэтому необходимо внедрять на производствах новые процессы переработки продуктов каталитического риформинга. Один из путей снижения содержания бензола в риформате – это подготовка сырья, заключающаяся в удалении из него так называемых предшественников бензола. Для этого в качестве сырья установок риформинга обычно используется утяжеленное сырье, с началом кипения 82–85°C. Так, компания Ultramar (США) ввела установку фракционирования сырья риформинга с целью извлечения из него фракции предшественников бензола, которая затем направляется на смешение, минуя риформинг.

Это позволило снизить содержание бензола в риформате с 5 до 1 % об., однако при этом снижается общее октановое число бензина из-за разбавления риформата довольно-таки низкооктановой фракцией н.к. – 85°C.

Фирмой UOP предложен вариант, когда легкая фракция, содержащая бензол и его предшественники, подвергается изомеризации на установке «Пенекс-Р» или «Пенекс-Плас» для снижения содержания бензола, с одновременным повышением октанового числа. Тяжелая фракция C₇+ подвергается риформингу на установке низкого давления, где количество образовавшегося бензола определяется только реакциями деалкилирования, которые при низком давлении протекают слабо.

Таким образом, в данном процессе получается дополнительное количество высокооктанового неароматического компонента.

В условиях отечественной нефтепереработки предварительное фракционирование сырья не дает таких хороших результатов, так как большинство отечественных установок риформинга работают в жестком режиме при давлениях около 2 мПа, при этом количество бензола, образующегося в результате реакций деалкилирования, много больше.

Перспективными являются процессы гидроизомеризации бензола. Так, например, фирмой UOP предложен способ, включающий в себя как предварительное удаление из сырья риформинга фракции н.к.–85°C с ее последующей гидроизомеризацией, так и выделение и гидроизомеризацию бензолсодержащей фракции риформата.

Внедрение таких и аналогичных процессов на нефтеперерабатывающих предприятиях, расширение разработки и освоение производства автомобильных бензинов, удовлетворяющих современным экологическим требованиям – путь решения в производстве автомобильных бензинов с улучшенными экологическими показателями.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какой основной документ в настоящее время регламентирует качество бензинов?
2. Какие требования, предъявляются к топливам, отвечающим современным требованиям?
3. Сравните компонентный состав автомобильных бензинов в России, США и Западной Европы.
4. Мощности каких процессов необходимо наращивать на российских НПЗ с целью улучшения экологических характеристик?
5. Каким образом можно снизить содержание бензола в риформате?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №3. ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

В связи с увеличением отечественного парка автомобилей, работающих на дизельном топливе, потребность в последнем неуклонно растет. Объем производства дизельного топлива, прежде всего, зависит от набора технологических процессов и глубины переработки нефти. Так в 2013 году, по данным Росстата, объем первичной переработки нефти в России увеличился на 2,7 % по сравнению с 2012 годом и составил 278,2 млн. т. нефти (3-е место в мире). Общий объем производства дизельного топлива составил 71,2 млн. т., что на 4,6 % выше показателя 2012 года, при этом на внутренний рынок было поставлено 35,3 млн. т. (что выше значения 2012 года на 1,1 %). Таким образом, потребность в дизельном топливе на внутреннем рынке постоянно растет в среднем на 2-3 % в год и в первую очередь из-за увеличения числа техники работающей на дизельном топливе.

Согласно данным Московского нефтегазового центра ЕУ, в течение ближайших семи лет среднегодовой рост спроса на дизельное топливо будет увеличиваться, и составлять 2,8 %, на автомобильный бензин – около 2,4 % при прогнозируемом росте ВВП в среднем на уровне 3,1 %. Динамика изменения приведена на рисунке 1.

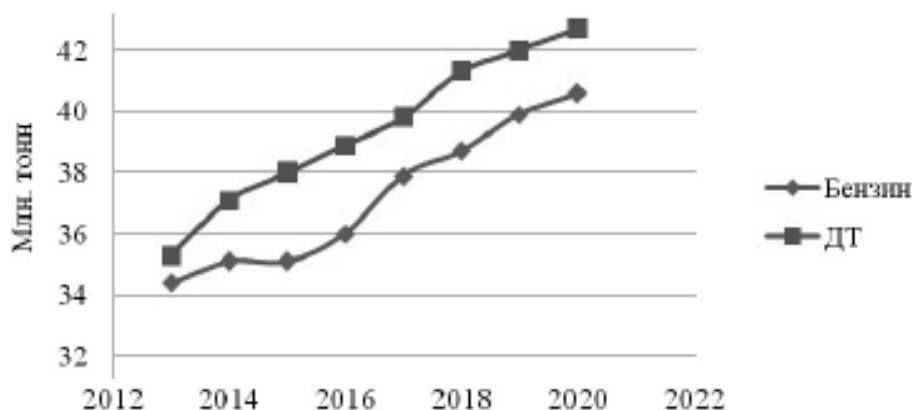


Рисунок 1 – Прогноз внутреннего потребления видов моторного топлива в России до 2020 года

Тенденция изменения указывает на то, что потребление бензина и дизельного топлива в России к 2020 году составит 40,6 млн. т. и 42,7 млн. т. в год соответственно (таблица 1).

Таблица 1 – Баланс видов моторного топлива в России

		2013 (млн. т.)	2020П* (млн. т.)	Прирост (млн.т.)
Автомобильный бензин	Производство	38,7	50,3	11,5
	Внутреннее потребление	34,4	40,6	6,1
	Экспорт	4,3	9,7	5,4
Дизельное топливо	Производство	71,2	94,1	22,9
	Внутреннее потребление	35,3	42,7	7,4
	Экспорт	35,9	51,4	15,5

П* – прогноз

В последнее время в мировой практике можно наблюдать резкое ужесточение требований, предъявляемых к качеству дизельных топлив. Так, например, на территории Российской Федерации в 2008 году введен новый топливный технический регламент, согласно которому все основные показатели качества топлив, в частности дизельного, были существенно изменены в сторону ужесточения требований, по сравнению с ГОСТ. В таблице 2 приведены некоторые требования из нового Технического регламента.

Таблица 2 – Требования к характеристикам дизельного топлива согласно Техническому регламенту №118

№ п/п	Характеристика дизельного топлива	Единица измерения	Нормы в отношении			
			Класс 2	Класс 3	Класс 4	Класс 5
1.	Массовая доля серы, не более	Мг/кг (ppm)	500	350	50	10
2.	Массовая доля полициклических ароматических УВ, не более	%	-	11	11	11
3.	Цетановое число, не менее	-	45	51	51	51
4.	Цетановое число для холодного и арктического климата, не менее	-	-	47	47	47
5.	Предельная температура фильтруемости, не выше	Для холодного климата	°C	-20	-20	-20
		Для арктического климата		-38	-38	-38
6.	Смазывающая способность, (диаметр пятна износа) не более	мм	460	460	460	460

На основании данных, представленных в таблице 2, видно, что для выпуска дизельного топлива класса 3 и выше его цетановое число (ЦЧ) должно быть не менее 51 единицы, а содержание серы резко снижено до 50 и 10 ppm для классов 4 и 5 соответственно. Во многом данный регламент построен по принципу ужесточения показателей качества дизельного топлива с учетом требований Европейских стандартов, в частности EN. В соответствии с Техническим регламентом с 1-го января 2015 года в России планируется отказ от производства топлив класса 3, а с 1-го января 2016 ожидается полный переход на выпуск топлив стандарта класса 5.

В связи с ужесточением требований к качеству товарных дизельных топлив необходимо применение новых эффективных присадок и добавок для улучшения его технических и эксплуатационных характеристик. Выполнение европейских норм Евро-4 и Евро-5 невозможно без применения присадок, которые существенно изменяют

эксплуатационные свойства дизельного топлива.

Экологический стандарт Евро-6 должен вступить в силу в странах Евросоюза с сентября 2015 года. Евро-6 – экологический стандарт, который регламентирует содержание вредных веществ в выхлопных газах автомобилей, в большей степени направленный на дизельные двигатели, существенно ограничивая содержание выбросов твердых частиц (сажи) и оксидов азота. Уровень содержания NO_x , по новому стандарту, снизится со 180 мг/км до 80 мг/км, при этом требование для бензиновых моторов (60 мг/км) осталось прежним.

Для получения топлив с высокими эксплуатационными показателями, требуются, в первую очередь, подбор высококачественного сырья и усовершенствование технологии его производства. Однако коренное решение проблемы невозможно без применения присадок. В настоящее время наибольшее распространение получили: промоторы воспламенения (цетаноповышающие присадки), противоизносные (смазывающие) присадки, присадки, улучшающие низкотемпературные характеристики дизельных топлив (депрессорно-диспергирующие) и многофункциональные моющие присадки. Применение различных присадок к топливам улучшает целый ряд его характеристик, таких как процесс сгорания, сохранение начальных свойств топлива при хранении, транспортировке и использовании, снижение вредного воздействия топлива на механизмы и аппаратуру, облегчают применение топлива при низких температурах и ряд других.

Необходимо также отметить, что для России, особенно её северных регионов, немаловажной и порой основной характеристикой дизельного топлива являются его низкотемпературные свойства, но, несмотря на это, нефтеперерабатывающие заводы вырабатывают в основном летнее дизельное топливо – 89 % от общего объема производства, зимнее – 10%, арктическое – 1%.

Немаловажным фактором является увеличение доли парафинистых и высокопарафинистых нефтей в общем балансе добычи. Данное явление обуславливает ухудшение низкотемпературных свойств, как самой нефти, так и продуктов ее переработки, что в свою очередь сказывается на дефиците низкозастывающих дизельных топлив, потребление которых неуклонно растет.

В общем случае обеспечить нормируемые низкотемпературные свойства дизельных топлив можно путем:

- введения в их состав депрессорных присадок;
- уменьшения содержания высокомолекулярных n -алканов в целевых фракциях.

Использование депрессорных присадок позволяет снизить допустимую температуру применения дизельных топлив примерно на 10°C . При введении в топливо присадка препятствует кристаллизации n -парафинов, либо сорбируется на поверхности кристаллов, что предотвращает их дальнейший рост. Как правило, депрессоры в большей мере понижают температуру застывания, чем температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости. В качестве депрессоров запатентованы вещества, которые можно отнести к двум типам: сополимеры этилена с винилацетатом и полимеры акрилатов.

Существенное влияние на эффективность действия депрессорных присадок оказывает состав дизельной фракции, в первую очередь, содержание n -алканов и углеводородов других классов, молекулярно-массовое распределение n -алканов. Показано, что депрессоры не действуют на дизельные фракции, выделенные из высокопарафинистых нефтей, содержащих до 28–30% масс. n -парафинов.

Дизельное топливо с депрессорными присадками в условиях длительного хранения при температурах ниже температуры помутнения расслаивается на два слоя: прозрачный верхний (~80% об.) и мутный нижний (20% об.). Явление связано с модификацией кристаллов парафина: в присутствии присадок они становятся мелкими и проходят через фильтры грубой и тонкой очистки. В этой связи совместно с депрессорами в топлива дополнительно вводят диспергаторы парафинов. Диспергатор, кристаллизуясь раньше депрессорной присадки, создает дополнительные центры кристаллизации, в результате чего

размер кристаллов парафина уменьшается в несколько раз, они остаются во взвешенном состоянии, и предельная температура фильтруемости снижается. Оптимальная концентрация депрессорно-диспергирующих присадок в дизельном топливе обычно составляет 0,03–0,05% масс.

Введение депрессорно-диспергирующих присадок заметно увеличивает себестоимость дизельных топлив. Кроме того, проблемой является отсутствие в России производства эффективных присадок, разрешенных к применению. Работы по синтезу и исследованию отечественных депрессорно-диспергирующих присадок ведутся довольно интенсивно, но пока практически весь необходимый объем приходится импортировать. Широко применяются присадки марок Dodiflow (фирмы Clariant), Keroflux (BASF) и Infineum (Infineum).

Снизить содержание в дизельной фракции длинноцепочных *n*-алканов можно облегчением фракционного состава, разбавлением основного компонента более легким продуктом, путем их полного или частичного выделения из сырья или химическим превращением в *n*-парафины меньшей молекулярной массы и/или изопарафины.

До настоящего времени в отечественной нефтепереработке значительную долю низкозастывающих дизельных топлив получают облегчением фракционного состава. Например, понижение температуры начала кипения дизельного топлива на каждые 10°C уменьшает его температуру застывания на 1,5–2°C и увеличивает выход на 2–2,5% масс. Однако такое понижение температуры начала кипения часто невозможно из-за одновременного снижения на 3–4°C температуры вспышки. С другой стороны, понижение температуры конца кипения дизельного топлива на каждые 10°C снижает на 3–5°C температуры застывания и помутнения. Такой прием также часто нецелесообразен, так как одновременно на 1,5–2% масс. уменьшается отбор дизельного топлива. Кроме того, облегчение фракционного состава приводит к снижению вязкости дизельных топлив, которая может стать ниже требований нормативно-технической документации.

Большая часть *n*-алканов C₁₉–C₂₅ концентрируется в тяжелой дизельной фракции, выкипающей выше 320°C, поэтому низкотемпературные свойства интенсивнее улучшаются по мере понижения температуры конца кипения дизельного топлива. Например, зимнее дизельное топливо марки «З» минус 35 по ГОСТ 305 получают снижением температуры конца кипения целевой дизельной фракции до 320°C, зимнее дизельное топливо марки «З» минус 45 – до 300°C, а арктическое дизельное топливо – до 280°C. Неполный отбор тяжелой дизельной фракции не требует дополнительных затрат и позволяет получать прямогонное дизельное топливо с требуемыми низкотемпературными характеристиками. Однако при этом потеря выхода в зависимости от перерабатываемой нефти может достигать 10–25% масс. Причем чем больше *n*-парафинов содержится в исходной широкой дизельной фракции, тем ниже должна быть температура конца кипения отобранного дизельного топлива и, соответственно, меньше выход.

Доступным способом улучшения низкотемпературных характеристик без потери выхода является компаундирование некондиционного топлива с фракцией, имеющей избыток нормируемых свойств. Смешение, для которого не требуется специальное оборудование, преимущественно производят на местах хранения и использования топлив. При компаундировании нужно отрабатывать рецептуру, поскольку добавка легкого компонента может отрицательно повлиять на такие нормируемые характеристики дизельного топлива, как температура вспышки, вязкость и цетановое число. Кроме того, при разбавлении летнего дизельного топлива легкокипящим компонентом температуры застывания и помутнения изменяются неаддитивно, отклоняются в большую сторону, поэтому приходится вводить в смесь значительное количество разбавителя. Норма по содержанию остаточной серы в дизельных топливах не более 350 мг/кг ограничивает объем керосина, который можно добавлять при компаундировании.

С целью расширения ресурсов сырья для производства дизельных топлив с требуемыми низкотемпературными свойствами прибегают к депарафинизации

среднедистиллятных парафинистых фракций. При этом при выработке дизельных топлив для умеренной климатической зоны депарафинизацию проводят неглубоко, лишь в той мере, в какой это требуется для доведения до нормируемых значений температур их помутнения или предельной фильтруемости. Излишне глубокая депарафинизация резко снижает цетановые числа дизельных фракций.

Выделить концентрат н-парафинов из сырья в неизменном виде и тем самым снизить их содержание в дизельной фракции позволяют физико-химические процессы криогенной депарафинизации, электродепарафинизации, карбамидной депарафинизации, адсорбционной депарафинизации.

Превратить высокомолекулярные н-парафины в парафины с меньшей длиной цепи или изопарафины позволяют проводимые под давлением водорода процессы легкого гидрокрекинга, каталитической депарафинизации, селективной гидроизомеризации с применением цеолитсодержащих катализаторов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Каковы прогнозы потребления дизельного топлива?
2. Каковы требования, предъявляемые к дизельным топливам в Европе?
3. Какие требования предъявляют к дизельным топливам в России?
4. Какие присадки применяются в современных дизельных топливах?
5. Охарактеризуйте способы обеспечения нормируемых низкотемпературных свойств дизельных топлив.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №4. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

Среди термодеструктивных процессов в настоящее время наиболее широкое распространение получил процесс замедленного коксования. Рассмотрим технологию процесса коксования *ConocoPhillips*, которая имеет защищенные патентами особенности, повышающие выход жидких продуктов и улучшающие эксплуатационные качества установки замедленного коксования. Процесс коксования в целом состоит из трех участков: 1) печей и колонны фракционирования; 2) коксовых камер, а также оборудования выгрузки и транспортировки кокса; 3) замкнутой системы продувки. Фактическая схема зависит от стратегии проектирования и существующих технологических возможностей.

На рисунке 1 показана упрощенная технологическая схема секции печи и колонны фракционирования установки с двумя коксовыми камерами.

Сырьем процесса коксования может быть смесь компонентов одного или нескольких типов, таких как вакуумные и атмосферные остатки. Свежая исходная смесь поступает на установку коксования из резервуара или непосредственно с других технологических установок. Сырьё перед поступлением в теплообменники обычно смешивается с легким или тяжелым рециркулирующим дистиллятом. Если рециркулят принадлежит интервалу кипения бензиновых фракций, то его необходимо смешивать с сырьем после печных насосов, чтобы избежать испарения в нижней части фракционирующей колонны. Для новых установок *ConocoPhillips* обычно рекомендуют скорость рециркуляции, составляющую 15-20% от объемной скорости подачи сырья. В зависимости от целевой номенклатуры продуктов для рециркуляции могут использоваться бензиновые фракции, дистиллят или газойль. Например, если для рециркуляции отбирается газойль, структура выхода установки больше смещается в сторону дизельного продукта, чем в случае рециркуляции дизельной фракции. Гибкость в рециркуляции дистиллята позволяет извлекать выгоду из сезонных изменений рыночного спроса и предстоящих задач расширения производства.

Смесь свежего сырья и рециркулята проходит через теплообменники, где нагревается циркулирующим газойлем колонны фракционирования и товарным газойлем из эвапорационной зоны колонны. Проходя через теплообменники, сырьё нагревается до 280-315 °С. Затем подогретое сырьё подается в нижнюю часть колонны фракционирования (непосредственно под зону испарения), которая играет роль уравнительного аккумулятора и обеспечивает равномерный отбор сырья печными насосами.

Печи новых установок коксования имеют современную конструкцию с двухсторонним обогревом, горизонтальным расположением трубных змеевиков и подогревом воздуха. Работа горелок регулируется так, чтобы температура на выходе змеевиков составляла 493-507 °С. В змеевики печи для поддержания оптимальной скорости потока и времени пребывания смеси в трубах подается пар высокого давления или питательная вода котла. Высокая скорость потока и малое время пребывания способствуют предотвращению закоксовывания труб. Подогрев воздуха улучшает общую эффективность печи. Воздух для горелок подогревается теплообменом с дымовыми газами, затем через теплоизолированные воздуховоды распределяется по горелкам. Конструкция с двухсторонним обогревом предпочтительнее, чем с односторонним, поскольку в ней выше плотность теплового потока и короче время пребывания сырьевой смеси в трубах, что при переработке тяжелого сырья способствует продлению цикла работы печи.

По мере того как с течением времени в трубах нарастают отложения кокса, для поддержания той же температуры сырья на выходе печь должна греть сильнее. В конечном счете накопление кокса в трубах вызывает либо большой перепад давлений, требующий снижения скорости подачи сырья, либо повышение наружной температуры труб до значений, близких к предельной безопасной температуре эксплуатации печи. В этих условиях необходима очистка труб от кокса.

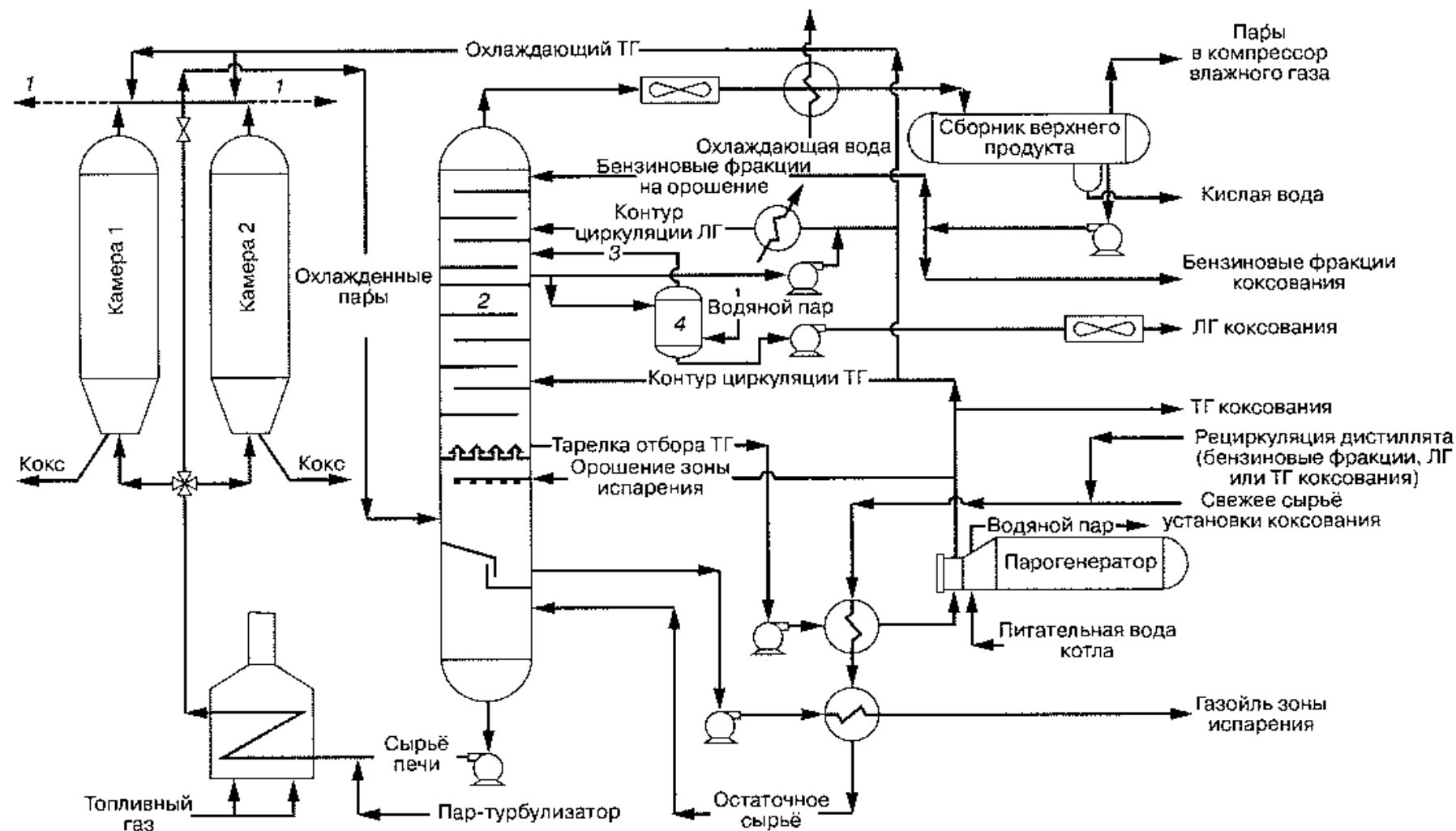


Рис. 12.1.4. Технологическая схема секции печи и колонны фракционирования типичной установки замедленного коксования: 1 — в замкнутую систему продувки; 2 — колонна фракционирования; 3 — отдувка паров и легких фракций; 4 — секция отпарки ЛГ

Максимально допустимая наружная температура труб определяется металлом трубы, толщиной стенки тела труб и ретурбентов (U-образных возвратных колен), а также применяемым методом очистки от кокса. Известны три способа удаления кокса из труб: паровоздушный, путем механической очистки скребками и оперативной очистки термическим растрескиванием.

Поток из печи поступает в коксовую камеру, где под воздействием факторов времени, температуры и давления происходит превращение сырья в кокс и пары углеводородов. Коксовые камеры новых конструкций работают обычно при давлении 1-1,75 кг/см² и температуре 438-452 °С наверху камеры. Чем меньше давление и чем выше температура наверху камеры, тем меньше выход кокса из данного сырья. Применение патентованной технологии и эксплуатационного опыта *ConocoPhillips* значительно улучшает показатели процесса, позволяя эксплуатировать установку при большей температуре в коксовых камерах и меньшей температуре на выходе печи.

Пары углеводородов покидают камеру через линию отбора верхнего продукта. Для остановки реакции и замедления нарастания кокса в линии пары охлаждаются. После охлаждения температура паров должна составлять от 421-432 °С. Охлажденные пары поступают в зону испарения в нижней части колонны фракционирования (выше тарелки отбора газойля зоны испарения). В верх зоны испарения подается орошение, способствующее охлаждению и конденсации наиболее тяжелых углеводородов, а также вымыванию унесенных мелких частиц кокса и тяжелых жидкостей из восходящего потока паров.

Тарелка специально разработанной и защищенной патентом конструкции отбирает из зоны испарения наиболее тяжелую часть газойля, предотвращая его проваливание в низ колонны и смешивание со свежим сырьем. Установки коксования обычной конструкции используют газойль зоны испарения (или естественную рециркуляцию) для улучшения процесса в печи. Однако рециркуляция тяжелого газойля через печь увеличивает выход кокса и снижает выход более ценных жидких продуктов. Применение технологии рециркуляции дистиллята может исключить необходимость естественной рециркуляции для улучшения работоспособности печи.

Интервал кипения газойля зоны испарения подходит для применения его в качестве как сырья установок *FCC* и вакуумных колонн, так и компонента котельного топлива. Очищенный газойль становится пригодным для переработки на установке гидроочистки, что еще более увеличивает выход ценных продуктов. Выведение газойля зоны испарения из колонны в целях его использования для естественной рециркуляции дает возможность осуществлять непрерывное удаление мелких частиц кокса, позволяя точно определить истинную скорость естественной рециркуляции. В некоторых установках коксования внизу колонны фракционирования предусмотрен фильтр для улавливания частиц кокса. Предотвращение накопления мелких частиц кокса в колонне фракционирования критически важно для продления цикла работы установки между остановками.

Выше зоны испарения происходит охлаждение и конденсация паров с образованием влажного газа и жидких продуктов трех типов. Границы разделения бензиновых фракций коксования, легкого и тяжелого газойля определяют температуры наверху колонны и на тарелках отбора. С точки зрения проектирования целесообразнее отвести как можно больше теплоты из секции ТГ, так как здесь больше температурный напор для передачи тепла остаточному сырью. На новых установках можно предусмотреть боковые отпарные секции как для легких, так и для тяжелых продуктов коксования. Основная задача боковых отпарных секций – удалить из газойля самые легкие компоненты в целях контроля температуры вспышки. Это может помочь достижению требуемой упругости паров, улучшению работы установок гидроочистки и других установок последующей переработки, а также повышению гибкости путем направления промежуточных продуктов при необходимости сразу в резервуары.

Колонны фракционирования установок коксования в двух отношениях существенно отличаются от других ректификационных колонн НПЗ. Во-первых, отсутствует ребойлер внизу колонны. Вся необходимая теплота подводится в колонну из коксовых камер, причем

практически всё сырьё колонны подается в паровой фазе. Во-вторых, так как процесс замедленного коксования является полунепрерывным, колонна фракционирования работает безостановочно, испытывая при этом периодические колебания скорости подачи сырья вследствие цикличности работы коксовых камер.

Коксовые камеры выполняют две задачи – обеспечивают время для завершения реакций коксования и собирают образующийся твердый кокс. Накапливаясь в камере, кокс образует плотный, упакованный слой. При достижении определенного уровня кокса в камере четырехходовой кран перенаправляет поток из печи в другую камеру, которая к этому времени предварительно прогревается. Пока одна камера заполняется в течение определенного времени цикла, другую охлаждают, выгружают из нее кокс и подготавливают к следующему циклу заполнения. Полный цикл работы камер в процессе коксования и выгрузки кокса показан на рисунке 2.

Кокс выгружают путем гидравлического резания. Высокопроизводительный насос высокого давления подает в сопла инструмента воду, струи которой разрушают кокс и полностью удаляют его со стенок камеры. На большинстве установок коксования применяется комбинированный инструмент – гидрорезак, способный работать в двух режимах. Вначале высверливается направляющая скважина, затем гидрорезак переключают в режим гидравлической резки и удаляют из камеры остаток кокса. Вода гидрорезки и кокс выходят через нижнюю горловину камеры и поступают на участок механической обработки и транспортировки кокса.

ConocoPhillips обычно рекомендует заказчикам начинать эксплуатацию установок топливного и анодного кокса с 16-18-часовым циклом заполнения. Некоторые из установок коксования *ConocoPhillips* (как двухкамерные, так и четырехкамерные) длительное время работают при 10-часовом цикле заполнения, используя специальные способы эксплуатации и методы вырезания кокса. Сокращение времени цикла позволяет увеличить пропускную способность и доходность установки коксования.

Новые установки обычно превосходят старые по величине коксовых камер. Современные коксовые камеры имеют диаметр до 9,15 м и высоту цилиндрической части от 25,9 до 29,3 м. Для создания оптимальной конструкции установки коксования также важна долговечность коксовых камер.

Существует несколько схем систем механической обработки и транспортировки кокса, выбор которых определяется проектными предпочтениями и используемым способом транспортировки (водный, автомобильный либо железнодорожный транспорт, а также доставка непосредственно на установку прокаливания). *ConocoPhillips* включила в свои системы механической обработки и транспортировки кокса несколько уникальных особенностей, отличающих их от систем других поставщиков установок коксования. Один из ключевых пунктов этих инноваций – принцип проектирования, гласящий, что система механической обработки и транспортировки кокса ни при каких обстоятельствах не должна тормозить работу установки замедленного коксования.

Для достижения этой цели для новых установок необходима система с амбаром, площадкой обезвоживания и дробилкой. Затраты на сооружение и обслуживание такой системы ниже, чем на другие системы механической обработки кокса, существующие на рынке. На рисунке 2 изображена система механической обработки и транспортировки кокса спроектированной *ConocoPhillips* установки коксования.

Кокс и вода гидрорезки выходят через горловину камеры и поступают в амбар. На установках конструкции *ConocoPhillips* кокс и вода поступают в амбар не по закрытому скату, а по длинным бетонным направляющим. Широкий проем и наклонные стенки исключают скапливание кокса вблизи горловины камеры. Тем самым предотвращается закупорка направляющих, а кокс выгружается в амбар на достаточном удалении от камер, так что персонал может безопасно заниматься перемещением кокса в амбаре. Необходимо, чтобы амбар находился на минимальном расстоянии от юбки камеры: это снижает общую высоту установки и уменьшает затраты на ее сооружение.

Цикл работы камеры коксования

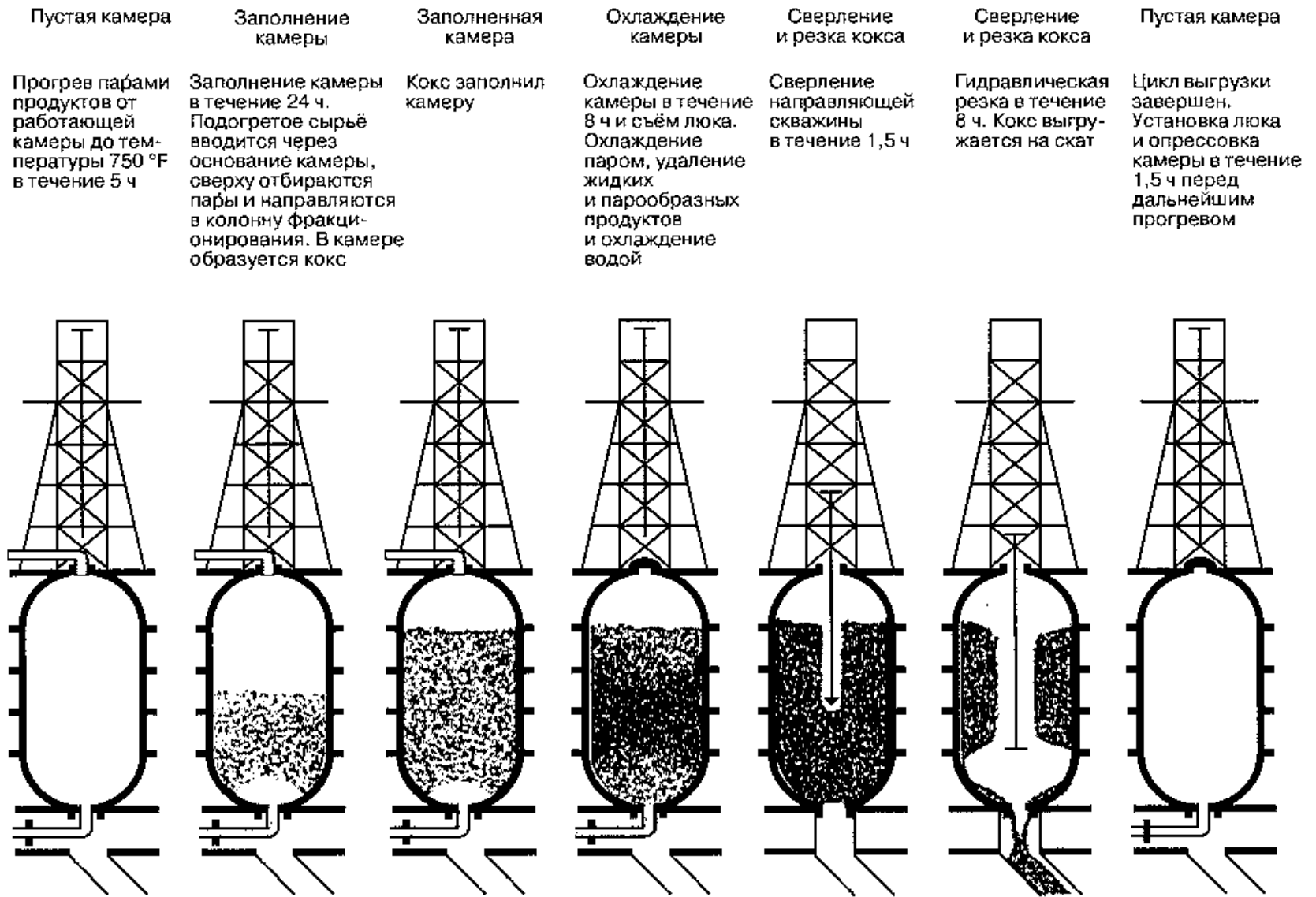


Рис. 12.1.7. Полный цикл работы камеры коксования при 24-часовой продолжительности заполнения

Вода из амбара проходит через щелевой фильтр и поступает в отстойник мелких частиц. Отстоявшаяся вода возвращается в резервуар и повторно используется для гидрорезки кокса. Для перемещения кокса из амбара на площадку обезвоживания применяется козловой ковшовый кран. Краны предпочтительны по соображениям безопасности персонала. Во время выгрузки кокса из камер находиться в амбаре небезопасно. На установке с четырьмя коксовыми камерами выгрузка начинается через каждые 5 ч.

Влажный кокс укладывают на площадку обезвоживания, чтобы отделить его от только что выгруженного кокса. После стекания воды с кокса ковшовый кран загружает его в дробилку, которая разбивает кокс на куски размерами не более заданного. Тип дробилки зависит от типа производимого кокса, а также от требований, предъявляемых установкой прокаливания. С помощью ковшового крана осуществляется и периодическое вычерпывание осажденных частиц кокса из отстойника.

Дробилка загружает кокс на ленточные транспортеры (рисунок 3), которые доставляют его в хранилище, оборудованное передвижным стреловым укладчиком с мостовым загрузчиком для погрузки на транспорт. На некоторых предприятиях сооружаются хранилища бункерного типа, позволяющие подавать кокс непосредственно в грузовые автомобили или железнодорожные погрузчики.

Амбар и площадка обезвоживания являются уникальной особенностью процесса коксования *ConocoPhillips*. Ключевой принцип проектирования состоит в получении установки, которую можно эффективно эксплуатировать и обслуживать так, чтобы никогда не приходилось останавливать ее или снижать скорость переработки из-за проблем, связанных с механической обработкой кокса. Это достигается применением передовых норм проектирования, учитывающих опыт эксплуатации. Ниже приводятся основные из них.

На случай отказа ковшового крана или другого погрузочно-выгрузочного оборудования амбар должен иметь емкость, позволяющую выгрузить в него кокс из нескольких коксовых камер.

Производительность ковшового крана должна быть достаточной для того, чтобы успеть переработать объем кокса, скопившийся за время ежедневного планово-предупредительного обслуживания.

Размеры и организация работы площадки обезвоживания должны позволять накапливать на ней кокс за несколько суток работы установки, не теряя возможности разделять влажный и сухой кокс.

Проекты типичных площадок обезвоживания предусматривают один мостовой ковшовый кран и дополнительное пространство для установки фронтального погрузчика на случай ремонта ковшового крана.

Конструкции систем транспортировки кокса ленточными конвейерами до места выгрузки должны предусматривать определенные механические средства для повышения надежности.

Участок механической обработки кокса фактически начинается с выходной горловины коксовых камер. Конструкция коксовых камер *ConocoPhillips* достаточно гибка для применения предпочтительного для заказчика способа снятия люков камер. Ввиду опасностей, связанных с операцией снятия крышек, на многих установках используют для этого автоматизированные системы. Кроме обеспечения повышенной безопасности ввиду удаления персонала из опасной зоны вблизи камер, эти системы обладают тем преимуществом, что они уменьшают общую высоту установки и облегчают механическую обработку дробьевидного кокса, так называемого «кокса-ореха».

На установках применяется замкнутые системы продувки, цель которых максимально удалить из камер углеводороды и воду, обеспечить охлаждение коксовых камер и до минимума снизить загрязнение воздуха.

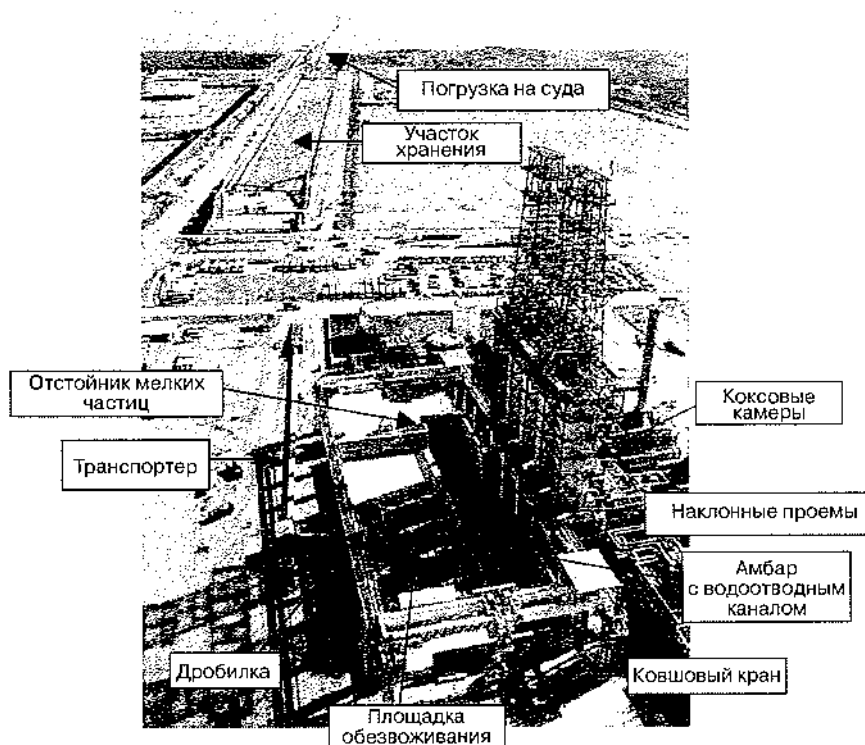


Рис. 12.1.8. Фотография находящейся на стадии сооружения системы механической обработки и транспортировки кокса на заводе компании *Petrozuata* в Хосе, Венесуэла

На первом этапе охлаждения коксовой камеры в нее подается водяной пар, вытесняющий пары углеводородов в колонну фракционирования. Через заданное время водяной пар и пары углеводородов, выходящие из камеры, перенаправляют в башенный охладитель системы продувки. Углеводородные пары из коксовых камер поступают в башенный охладитель также на этапе прогрева перед загрузкой и в аварийных ситуациях.

В башенном охладителе горячие углеводородные пары орошаются рециркулирующим некондиционным продуктом с конденсацией наиболее тяжелой его части. Часть тяжелого некондиционного продукта возвращается на вход башенного охладителя и в орошающий коллектор башни, а оставшаяся часть перерабатывается в колонне фракционирования или в последующих установках. Несконденсировавшаяся часть паров выходит через верх башни и охлаждается в конденсаторах.

Сконденсированная вода и легкие углеводороды разделяются в отстойнике. Влажный газ направляется в систему сбора паров углеводородов для их последующего извлечения. В новых конструкциях он возвращается в сборник верхнего продукта колонны фракционирования. Легкий некондиционный продукт часто перерабатывают на последующих установках. Вода поступает в резервуар хранения воды охлаждения либо направляется на установку отпарки кислой воды.

В резервуар для поддержания уровня постоянно добавляется свежая вода. Вода из резервуара используется для охлаждения коксовых камер, для гидрорезки кокса и очистки коксовых камер, а также для подавления пыли на отвалах сухого кокса.

Еще одно преимущество процесса *ConocoPhillips* – ее опыт внедрения автоматического управления процессом на установках замедленного коксования. Выгоды от применения автоматического управления процессом на УЗК заключаются в продлении цикла эксплуатации печей, улучшении управления при незапланированных остановках, уменьшении влияния циклического переключения камер на колонну фракционирования и циркуляционные системы, улучшении управления свойствами продуктов, возможности эксплуатации оборудования близко к технологическим пределам и повышении пропускной способности установки.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Недостатки и перспективы развития термодеструктивных процессов в составе НПЗ.
2. Современные процессы замедленного коксования с целью получения электродного кокса.
3. Опишите схему полного цикла работы камеры коксования при 24-часовой продолжительности заполнения.
4. Особенности непрерывных процессов коксования для переработки тяжелых нефтяных остатков.
5. Дайте характеристику процессу газификации.
6. В чем особенности гидротермических процессов и перспективы их применения?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №5. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Подготовка сырья каталитического крекинга

Перерабатывать каталитическим крекингом нефтяное остаточное сырье можно двумя путями – в чистом виде или после его предварительной подготовки. Непосредственное крекирование тяжелых видов сырья является наиболее простым в техническом отношении способом. Однако присутствие в сырье примесей, которые дезактивируют катализатор, способствует интенсивному коксообразованию, снижает селективность процесса и ухудшает качество вырабатываемых продуктов. Предварительная подготовка остаточного сырья, повышает выход и качество продуктов каталитического крекинга, но удорожает процесс.

В соответствии с классификацией, принятой за рубежом, остаточное сырье ККФ подразделяется на 4 типа:

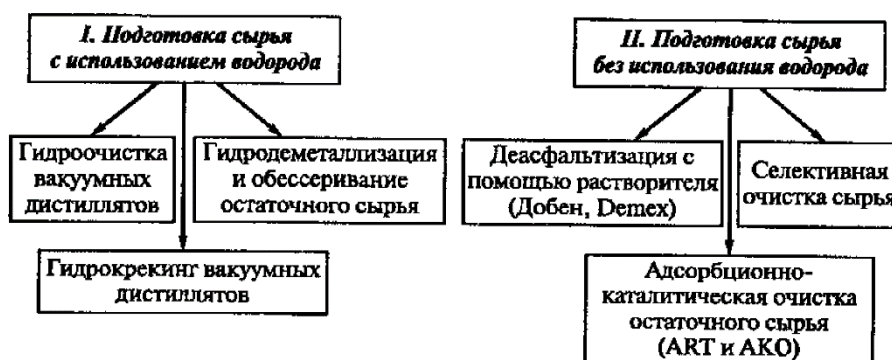
I – высококачественное сырье, пригодное для переработки на модернизированных установках ККФ без предварительной подготовки. Для переработки такого сырья необходимы высокоактивный катализатор, пассивация металлов, низкое давление и малое время контакта в реакторе, отвод избытка тепла из регенератора;

II – сырье среднего качества, пригодное для переработки на реконструированных или новых установках без предварительной подготовки, но при повышенной догрузке катализатора, в том числе металлостойкого. При этом необходима пассивация металлов и монтаж паровых змеевиков в регенераторе для отвода тепла, а также увеличение объема регенератора и изменение его конструкции;

III и IV – сырье низкого качества, требующее обязательной предварительной подготовки, создание специального реакторного блока и использование металлостойкого катализатора.

Показатель	Тип сырья			
	I	II	III	IV
Плотность при 20°C, кг/м ³	Менее 930	930–970	Более 970	—
Содержание металлов (ванадий + никель), г/т	Менее 10	10–30	30–150	Более 1
Коксуемость по Конрадеону, % мас	Менее 5	5–10	10–20	Более 1
Содержание серы, % мас	0,2–1,5	1,5–3,0	1,3–4,1	—
Ориентировочный максимальный выход на неочищенном/гидроочищенном сырье:				
бензина, % об.	63,6/—	57,8/—	52,6/65,0	—
кокса, % мас	7,0–8,0/—	11,0/—	12,4/8,0	—

Существует достаточно много процессов подготовки сырья для каталитического крекинга, которые можно разделить на процессы с использованием или без использования водорода. К первым относятся гидроочистка, различные виды гидрокрекинга. К процессам без использования водорода – висбрекинг, различные виды коксования, деасфальтизация и селективная очистка с помощью растворителей. Выбор того или иного процесса подготовки сырья каталитического крекинга зависит от качества сырья, необходимой глубины его очистки и определяется технико-экономическими показателями.



ART-процесс. Американские фирмы «Engelhard» и «M. C. Kellogg» для подготовки остаточного сырья с целью переработки его на установках каталитического крекинга и гидрокрекинга разработали процесс, получивший название ART-процесс (AsphaltResidualTreating).

ART представляет собой процесс очистки мазутов и других видов остаточного сырья от металлов, кокса и серы, заключающийся в контактировании сырья с горячим мелкодисперсным адсорбентом-теплоносителем, который называется ARTCAT.

Адсорбент-теплоноситель имеет очень низкую, по сравнению с обычными катализаторами крекинга поверхность и активность, но большой диаметр пор. Удельная поверхность должна составлять 10-100 м²/г (лучше 10-15 м²/г), активность 10-20%, диаметр пор 100-600 Å. Адсорбент готовят на основе каолиновых глин, он относительно дешев и выдерживает отложения металлов до 35000 мг/кг. Отработанный адсорбент сбрасывается в отвал, однако, его можно регенерировать, извлекая при этом Ni и V.

Схема реакторного блока установки ART приведена на рисунке 1. Реакторный блок установки ART аналогичен реакторному блоку каталитического крекинга с лифт-реактором (FCC). Основное отличие заключается в охлаждении продуктов на выходе из реактора подачей холодного газойля (квенча) для прекращения термических процессов.

В лифт-реакторе при температуре 480-590°C и очень коротком времени контакта сырья с горячим адсорбентом (0,1-5,0 с) более легкая часть сырья испаряется, а смолисто-асфальтеновые вещества и гетеросоединения - основные источники кокса и металлов - сорбируются на адсорбенте. Испаренную и очищенную часть сырья можно непосредственно направлять на каталитический крекинг, так как она содержит мало кокса и металлов. Закоксованный адсорбент регенерируют путем выжига кокса.

Удаление металлов в процессе ART составляет свыше 95%, серы и азота от 50 до 85%, а асфальтенов почти 100%. При этом крекинг протекает в минимальной степени, так как адсорбент не обладает крекирующей активностью. Выход целевых фракций, которые можно использовать в качестве сырья ККФ и ГК (смесь легкого и тяжелого газойля), около 70%, а кокса около 7-12%.

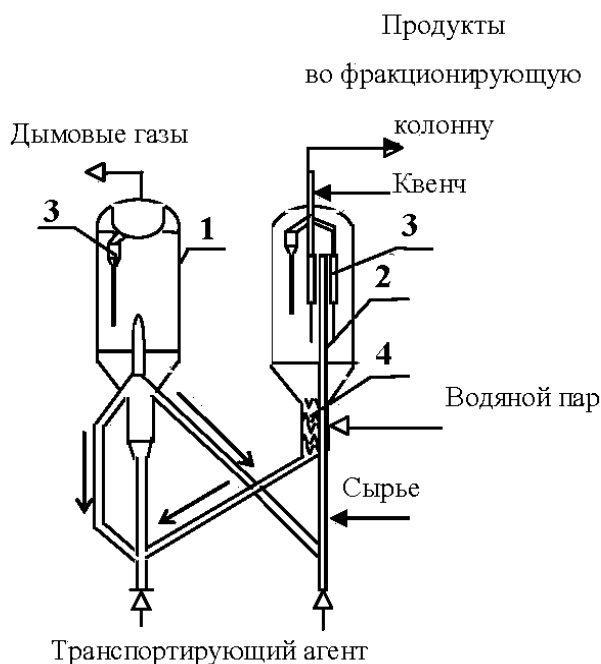


Рисунок 1 – Схема реакторного блока установки ART:

1 – регенератор; 2 – лифт реактор; 3 – циклонные сепараторы; 4 – отпарная секция

В России во ВНИИНП разработан аналогичный процесс адсорбционно-каталитической очистки остаточного сырья АКО.

Процесс 3Д (селективная деструктивная дистилляция) является одним из последних достижений фирмы UOP и предназначен для облагораживания нефтяных остатков путем жесткого термического контакта с ультракоротким временем контакта циркулирующего адсорбента с нагретым диспергированным сырьем. В отличие от ART в процессе 3Д вместо лифт-реактора используется реактор нового поколения, в котором осуществляется исключительно малое время контакта адсорбентом на коротком участке горизонтальной трубы на входе в сепаратор циклонного типа. В результате применения технологии быстрого разделения продуктов и теплоносителя нежелательный вторичный крекинг сырья сведен к минимуму, что приводит к более высокому выходу газойлевых дистиллятов и меньшему выходу кокса.

Японские процессы НОТ и ККИ – термоконттактные процессы, предназначенные для облагораживания нефтяных остатков с использованием в качестве адсорбента дробленой железной руды. По аппаратному оформлению они близки к процессам типа флюидкокинг, но дооборудованы десульфуризаторами для отработанного адсорбента: в процессе НОТ используется аппарат с кипящим слоем, а в ККИ – вращающаяся барабанная печь.

Деасфальтизация сырья с помощью растворителей. Процесс используют в большинстве случаев для облагораживания остаточных видов сырья (мазуты, гудроны). В результате получают дистиллят (деасфальтизат) и остаток (асфальтит). Деасфальтизат используют в качестве сырья каталитического крекинга. Типичный углеводородный растворитель – пропан.

Разработан ряд процессов деасфальтизации (фирм Kerr-McGee, Lummus, FIN-BASF, UOP), в которых в качестве растворителя наряду с пропаном используются бутаны, пентаны и их смеси. В зависимости от природы сырья и растворителя, соотношения растворитель:сырья и других условий выход и свойства деасфальтизатов могут изменяться в широких пределах.

В отличие от обычных процессов деасфальтизации растворителями в процессах ROSE (разработка «Kerr-McGee», 1995 г. права приобретены KBR) и Demex (UOP) отделение растворителя от деасфальтизата осуществляется при сверхкритической температуре, что позволяет значительно уменьшить энергоемкость процесса.

Процесс ROSE (Residuum Oil Supercritical Extraction) – это современный процесс извлечения высококачественного деасфальтизата из мазутов, гудронов и другого сырья. В процессе ROSE деасфальтизат экстрагируется из сырья легким растворителем, таким как н-бутан или н-пентан. Получаемый деасфальтизат (в зависимости от выбранного растворителя) представляет собой отличное сырье для КК, ГК или приготовления смазочных масел. В качестве побочного продукта получают асфальтит, который часто подмешивается в котельное топливо, но может применяться и в качестве компонента битума, твердых или эмульсионных топлив. Другой возможный вариант – использование в качестве сырья для процессов коксования и легкого крекинга.

В процессе «Demex» в качестве растворителя используется пентан. Процесс осуществляется при давлении 3,3 МПа и температуре около 200°C (работает более 10 установок).

Достаточно хорошие результаты дает процесс «Добен» (БашНИИНП), где в качестве растворителя используется бензин, а деасфальтизат требует дополнительной гидроочистки.

Перспективные процессы глубокого каталитического крекинга,
производство легких олефинов

В последнее десятилетие резко возросла потребность в пропилене как нефтехимического сырья, что привело к его дефициту. Одновременно значительно возросла потребность самих НПЗ в легких олефинах C₃, C₄, C₅ в связи с расширением их использования для производства алкилатов, полимеризатов, высококачественных бензинов новых поколений. Дефицит пропилена продолжает расти. В тоже время в ряде регионов, в частности в Европе, появился избыток мощностей по бензинам, в связи с тенденцией к дизелизации автотранспорта. Это привело к созданию новых модификаций с повышенным выходом пропилена:

- жесткий крекинг в сочетании с дополнительным паровым крекингом за пределами лифтбокса;
- крекинг в нисходящих потоках сырья и катализатора;
- крекинг с рециклом части науглероженного катализатора и др.

Кроме того, за последние годы широкое распространение получили специальные присадки к катализаторам, способствующие повышению выхода легких олефинов в результате вторичных реакций крекинга олефинов бензиновых фракций на бутилены и пропилены.

DCC – процесс каталитического крекинга в псевдооживленном слое для избирательного крекинга различного сырья до легких олефинов. Применяется традиционная конструкция с реактором и регенератором; катализаторы процесса по физическим свойствам во многом схожи с катализаторами FCC. Установки DCC могут работать в двух режимах: максимального выхода пропилена (тип I) и максимального выхода изоолефинов (тип II). Рабочие условия режимов отличаются друг от друга, и для каждого режима применяется свой тип катализатора. Продуктами реакций DCC являются легкие олефины, высокооктановый бензин, ЛГ, сухой газ и кокс. Возможен также выход небольших количеств шлама.

На установке DCC, предназначенной для работы в режиме максимального выхода пропилена (тип I), осуществляется последовательный крекинг в райзере и в слое при жестких условиях. На установке с максимальным выходом изоолефинов (тип II) применяется, как и в современных установках FCC, крекинг в райзере при несколько более умеренных условиях. На рисунке 2 показана технологическая схема установки DCC типа I, используемая при описании процесса. (Единственное отличие конструкции установки типа I от конструкции установки типа II заключается в большей высоте райзера и расположении концевой аппаратуры райзера выше слоя катализатора в реакторе.)

Свежее сырье распыляется паром и через патентованные форсунки компании Stone & Webster впрыскивается в райзер, распределяясь поверх слоя катализатора в плотной фазе. Распыленное сырье смешивается с катализатором и начинает расщепляться до более легких и ценных продуктов. Для установок DCC, как и для FCC, необходима высококачественная система инъекции, обеспечивающая быстрое испарение сырья и правильное протекание реакций избирательного каталитического крекинга.

Через обычные форсунки, расположенные прямо над точкой инъекции сырья, в райзер подаются пар для дополнительного диспергирования сырья и пар для отпарной секции, который нужен для создания оптимального парциального давления углеводородов. (Для работы установок DCC типа II требуется значительно меньше пара, и форсунки для дополнительной подачи пара могут не потребоваться.)

В точке, расположенной над форсунками подачи пара в райзер, подается рециркулят – шлам. Возврат шлама нужен не для увеличения общей глубины превращения сырья, а для оптимизации теплового баланса установки, так как значительную часть продукта этого потока представляет кокс.

В верхней части райзера катализатор, пар и углеводороды проходят через концевую аппаратуру райзера, расположенную под слоем в реакторе. Глубину превращения сырья можно регулировать путем изменения высоты слоя катализатора (среднечасовой скорости потока углеводородов) относительно распределителя райзера или температуры реактора. Высокоэффективные двухступенчатые циклоны реактора удаляют из паров реактора захваченный катализатор. Продукты реакции, инертные газы, пар и небольшое количество катализатора поступают из реактора в нижнюю часть главной фракционирующей колонны, где начинается разделение продуктов.

Затвор на линии возврата регенерированного катализатора управляет температурой в реакторе, регулируя количество горячего катализатора, поступающего в райзер.

В отпарной секции реактора имеются отбойные перегородки, образующие ступени. Пар, поступающий через главное паровое кольцо, аэрирует слой катализатора, вытесняет захваченные углеводороды и выпаривает из катализатора адсорбированные углеводороды. Пар, поступающий через кольцо аэрации, расположенное в основании отпарной секции,

поддерживает катализатор в псевдооживленном состоянии и обеспечивает его равномерное поступление в стояк отработанного катализатора. Альтернатива отпарной секции с отбойными перегородками – секция с насадками, образующими ступени.

Отработанный катализатор покидает отпарную секцию через наклонный стояк. Пар, подаваемый через аэрационные патрубки, распределенные по длине стояка, поддерживает катализатор в аэрированном состоянии и возмещает объем, высвобождаемый компримируемым газом. Затвор, расположенный перед входом стояка в регенератор, регулирует высоту слоя в реакторе, которую оптимизируют относительно глубины превращения сырья и работоспособности установки.

Отработанный катализатор диспергируется внутри регенератора распределителем, расположенным над кольцами подачи воздуха для выжига кокса. Кольца равномерно распределяют воздух по слою катализатора, обеспечивая аэрацию слоя и выжиг кокса. Регенератор работает в режиме полного сжигания при 2%-ном избытке кислорода по объему. Дымовые газы регенератора проходят через высокоэффективные двухступенчатые циклоны, удаляющие из газа захваченный катализатор. Типичная температура в регенераторе – около 700 °С. Затвор дымового газа регулирует перепад давлений между регенератором и реактором.

Горячий регенерированный катализатор отбирается в точке, расположенной немного ниже уровня слоя в регенераторе, и поступает в приемник катализатора, где деаэрируется до плотности в стояке, прежде чем пройти в него. Воздух для аэрации подается в приемник катализатора через воздушное кольцо. Через аэрационные патрубки, распределенные по длине стояка, подается воздух для возмещения объема, высвобождаемого при компримировании газа. Затем катализатор проходит через затвор, который, регулируя скорость его подачи, может управлять температурой в реакторе. Короткая вертикальная секция, расположенная под форсунками подачи сырья, стабилизирует поток катализатора, а также выполняет функцию обратного затвора, предотвращая попадание сырья в регенератор.

В секции улавливания газа применяется фракционирующая колонна с низким перепадом давлений и конденсаторами орошения для конденсации больших количеств паров, поступающих из конвертера. Из-за больших объемов сухого и сжиженного нефтяного газа (СНГ) применяется более производительный компрессор влажного газа, чем на установках FCC. Абсорбер и отгонная колонна, расположенные после компрессора влажного газа, проектируются в расчете на повышенный выход СЗ и сравнительно низкий выход бензина. Для производства пропилена – сырья полимеризации – необходимы деэтанализатор и разделитель углеводородов СЗ, располагаемые после дебутанизатора и депропанизатора. Для извлечения этилена, и в особенности полного извлечения пропилена на установках DCC, работающих на нефтехимические заводы, может представлять интерес установка криогенного извлечения этилена, в которой используется технология AdvancedRecoverySystem (ARS) компании Stone&Webster. Систему извлечения газа на новых нефтехимических заводах можно оптимизировать, применяя технологию максимального извлечения олефинов Stone&Webster, что дает существенную экономию капитальных затрат.

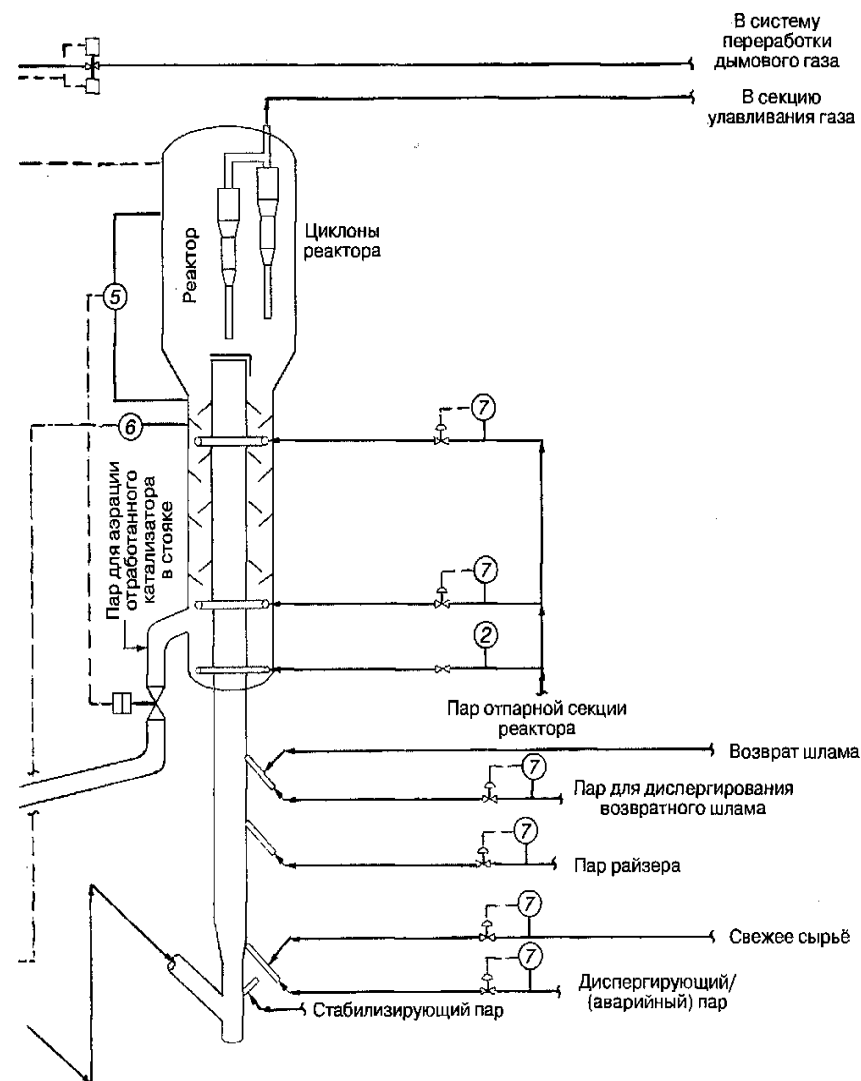
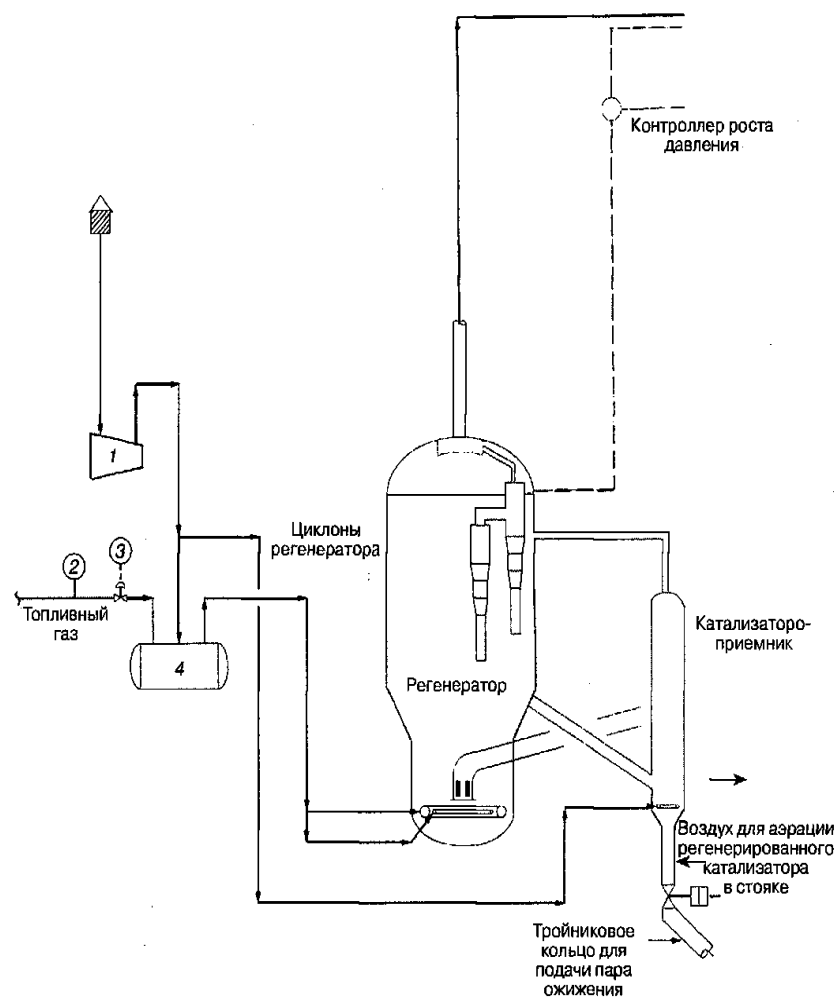


Рис. 2.2. Схема технологического процесса установки DCC с максимальным выходом пропилена (тип I): 1 — воздуходувка; 2 — расходомер; 3 — контроллер теплоты; 4 — подогреватель воздуха; 5 — контроллер уровня; 6 — контроллер температуры; 7 — контроллер расхода

Система переработки дымового газа, расположенная после регенератора DCC, мало чем отличается от аналогичной системы установок FCC. Она состоит из затвора дымового газа, который регулирует перепад давлений между реактором и регенератором, и дросселирующей камеры после затвора. Тепло используется в охладителе дымового газа для производства перегретого пара высокого давления. В зависимости от местных экологических нормативов на выбросы в атмосферу система может включать в себя трехступенчатый циклонный сепаратор перед затвором дымового газа или электростатический фильтр перед входом в дымовую трубу. Схожим образом, локальная регламентация содержания SO_x или NO_x может сделать обязательным наличие скруббера дымового газа, добавки к катализатору для улавливания SO_x и уменьшения его выбросов или установки избирательного каталитического восстановления для удаления NO_x .

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Перспективные процессы глубокого каталитического крекинга с целью производства легких олефинов.
2. Какие режимы работы установки каталитического крекинга существуют? В чем особенности?
3. Опишите схему работы установки каталитического крекинга с целью получения легких олефинов.
4. Какие проблемы возникают при переработке остаточного сырья в процессе каталитического крекинга и пути их решения?
5. Способы подготовки остаточного сырья для процесса каталитического крекинга.
6. В чем особенности применяемых в данных процессах катализаторов?
7. Дайте характеристику процессу RCC компании UOP.
8. Опишите процесс R-2-R для переработки остатков.
9. В чем особенности процесса каталитического крекинга MSCC?
10. Конструктивно-технические тенденции в оборудовании каталитического крекинга.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 6. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Применяемые в настоящее время процессы по технологическим особенностям регенерации катализатора разделяются на три типа:

- полурегенеративные (со стационарным слоем катализатора и его периодической регенерацией с длительными межрегенерационными циклами);
- циклические (со стационарным слоем катализатора и его непрерывной регенерацией с помощью резервного реактора);
- регенеративные (с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией).

Полурегенеративная технология на сегодняшний день является наиболее массовой. Недостатками установок с неподвижным слоем катализатора являются: сложность подготовки реакторов к регенерации, трудность управления процессом выжига кокса вследствие высокой экзотермичности процесса горения кокса, повышенная пожаро- и взрывоопасность реакторов.

Процессы с циклической регенерацией составляют $\approx 25\%$ общей мощности процессов риформинга в США. К числу таких процессов относятся пауэрформинг (существует также полурегенеративный вариант процесса пауэрформинг) и ультраформинг, технологическая схема которого изображена на рисунке 1.

Гидроочищенное сырье в смеси с циркулирующим ВСГ нагревается в теплообменнике и печи, проходит последовательно три реактора риформинга (с межступенчатым перегревом между реакторами), охлаждается, ВСГ сепарируется, избыток его выводится с установки, а основная масса сжимается компрессором и поступает на смешение со свежим сырьем. Катализат с растворенными газами подается в стабилизационную колонну. Отличительная особенность технологической схемы – наличие еще одного циркуляционного контура для регенерации катализатора в резервном реакторе. Циркулирующий инертный газ смешивается с воздухом, нагревается в печи 7 и подается в реактор 8, затем газ охлаждается, избыток его сбрасывается, а основной поток циркуляционным компрессором 9 вновь подается на регенерацию. Безопасность работы установки обеспечивается двойными клапанами на входе и выходе из реакторов, подачей инертного газа между клапанами, системами блокировки, контроля и сигнализации.

На установках ультраформинга вырабатывают бензины с октановым числом 95–103 (ИМ) при 0,9–2,1 МПа, кратности циркуляции ВСГ 270–450 м³/м³. Температура на входе в реакторы 505–550°C.

Достоинство ультраформинга, как и других процессов риформинга с циклической регенерацией, – возможность работы в режиме повышенной жесткости и использования сырья с повышенным содержанием тяжелых фракций.

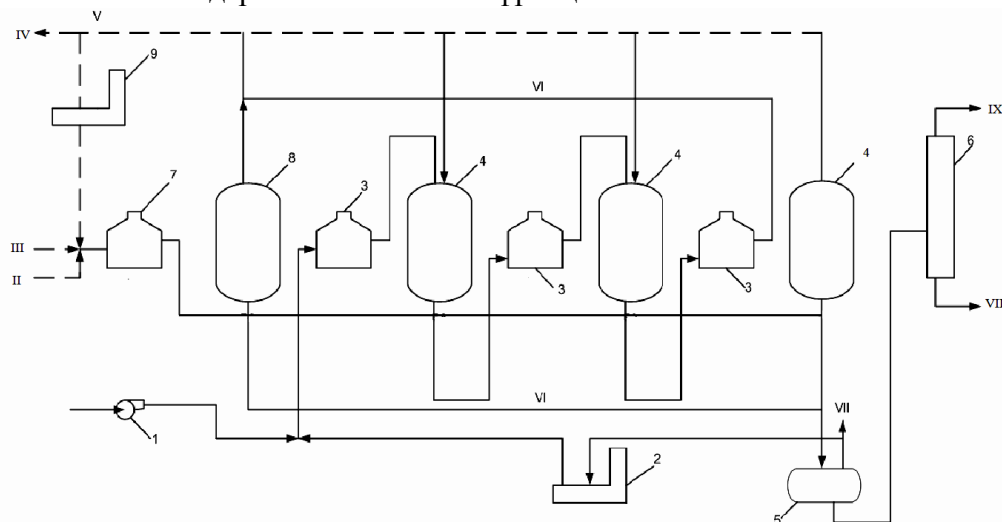


Рисунок 1 – Технологическая схема установки ультраформинг:

1 – сырьевой насос; 2 – циркуляционный компрессор; 3 – трубчатая печь для подогрева газосырьевой смеси; 4 – реакторы; 5 – сепаратор; 6 – стабилизационная колонна; 7 – трубчатая печь для подогрева газов регенерации; 8 – реактор (на регенерации); 9 – компрессор для циркуляции газов регенерации; I – гидроочищенное сырье; II – инертный газ (азот); III – воздух; IV – избыточный газ регенерации; V – линия переключения на регенерацию; VI – линия переключения на реакцию; VII – ВСГ; VIII – стабильный катализат; IX – углеводородный газ.

Отличие установок риформинга с непрерывной регенерацией катализатора заключаются в конструктивном оформлении реакторно-регенераторного блока: для установок CCRUOP характерно расположение четырех реакторов друг над другом, а для процесса Octanizing – параллельное расположение трех-четырех реакторов. Кроме того, существуют варианты модернизации установок риформинга с неподвижным слоем катализатора, которые заключаются в добавлении в схему дополнительного реактора с движущимся слоем катализатора и регенератора.

Преимущества риформинга с движущимся слоем катализатора (рисунок 2) – непрерывность процесса, постоянство выхода и качества получаемого riformата и ВСГ, возможность эксплуатации установок в жестком режиме с глубокой ароматизацией сырья при низком давлении (0,7–1,2 МПа) и низкомольном отношении водород : сырье (2–5). Первая установка риформинга с непрерывной регенерацией катализатора фирмы UOP была пущена в 1971 г.

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

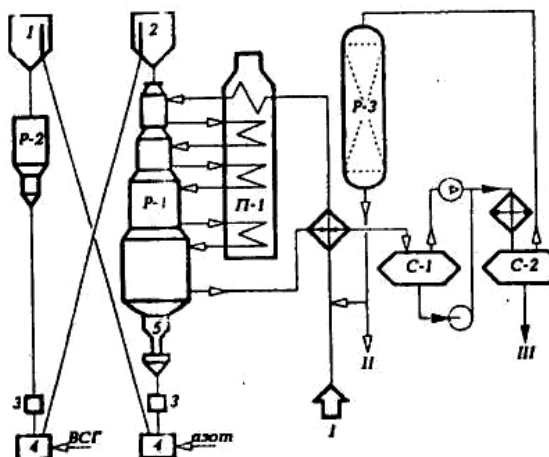


Рисунок 2– Принципиальная технологическая схема установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора:

1 – бункер закоксованного катализатора; 2 – бункер регенерированного катализатора; 3 – шлюз; 4 – дозатор; 5 – разгрузочное устройство; I– гидроочищенное сырье; II– ВСГ; III– riformат на стабилизацию

Регенератор (P-2) представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на три технологические зоны. В верхней при мольном содержании кислорода менее 1% производится выжиг кокса, в средней при содержании кислорода 10–

20% и подаче хлорорганического соединения – окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливается в токе сухого воздуха. Разобшение зон – гидравлическое. Катализатор проходит все зоны под действием силы тяжести. Из регенератора через систему шлюзов-затворов катализатор поступает в питатель-дозатор пневмотранспорта и водородсодержащим газом подается в бункер-наполнитель, расположенный над реактором первой ступени. Систему регенерации при необходимости можно отключить без нарушения режима риформирования сырья.

Поскольку процесс риформинга проводится при пониженном давлении (0,8–1,4 МПа), на установках с непрерывной регенерацией катализатора применяется иная, чем на установках со стационарным слоем, система выделения ВСГ: катализат после реакторов и сырьевого теплообменника поступает в сепаратор низкого давления С-1. Выделившиеся в нем газовая и жидкая фазы соответственно компрессором и насосом подаются в сепаратор высокого давления С-2 для выделения ВСГ с высокой концентрацией водорода. На установке с непрерывной регенерацией катализатора при давлении 0,8 МПа выход катализата с октановым числом 100 достигает 83,5, а выход водорода – 2,8 %.

Для процесса Ocanizing характерно параллельное расположение трех-четырех реакторов. Преимуществами такой схемы размещения оборудования являются: более легкий доступ для обслуживания и монтажа оборудования, низкое термическое расширение реакторов, меньшая длина трансферных линий между печью и реакторами. Кроме того, параллельное расположение благодаря более устойчивой конструкции позволяет проектировать реакторы с оптимальным отношением диаметра к высоте. Вышеперечисленные преимущества обеспечивают снижение капитальных и эксплуатационных затрат по сравнению со схемой с расположением реакторов друг над другом, однако занимаемая оборудованием площадь для установки Ocanizing будет больше. Упрощенная схема процесса представлена на рисунке 3.

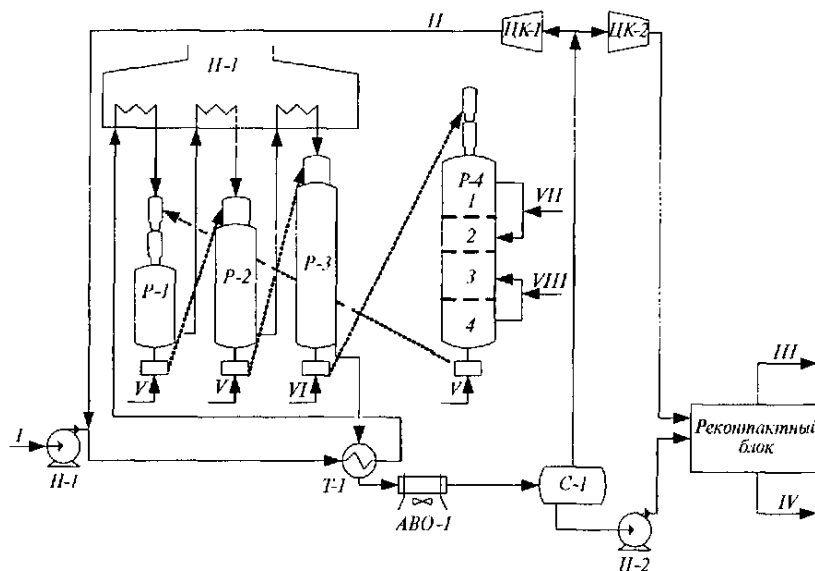


Рисунок 3 – Упрощенная технологическая схема процесса Octanizing:

I – стабильный гидрогенизат; *II* – циркулирующий ВСГ; *III* – балансовый ВСГ; *IV* – риформат на стабилизацию; *V* – ВСГ для транспортировки катализатора; *VI* – инертный газ; *VII* – воздух; *VIII* – хлорорганическое соединение

1 – зона предварительного выжига кокса; *2* – зона окончательного выжига; *3* – зона оксихлорирования; *4* – зона сушки

Стабильный гидрогенизат подается на установку насосом Н-1 и смешивается с циркулирующим ВСГ. Смесь прокачивается через теплообменник Т-1, где нагревается

теплом выходящих из реактора продуктов, подогревается в первой секции печи П-1 и подается в реактор Р-1. Газосырьевая смесь радиально проходит I движущийся слой катализатора и поступает во вторую секцию. печи П-1. Аналогичным образом газопродуктовая смесь проходит через реакторы Р-2 и Р-3. После охлаждения в теплообменнике Т-1 и воздушном холодильнике АВО-1 газопродуктовая смесь поступает в сепаратор низкого давления С-1. Газовая фаза из сепаратора подается на прием циркуляционного компрессора ЦК-1, сжимается и направляется на смешение с сырьем. Балансовый газ процесса компрессором ЦК-2 и жидкие продукты насосом Н-2 подаются в реконттактный блок, где отделяются обогащенный водородом ВСГ и катализат, поступающий на стабилизацию.

Катализатор перемещается из реактора в реактор посредством пневмотранспорта с помощью ВСГ. После прохождения через последний реактор катализатор транспортируется инертным газом в регенератор Р-4, который включает четыре зоны:

- предварительного выжига кокса;
- окончательного выжига кокса;
- оксихлорирования;
- сушки.

Отличительной особенностью стадии регенерации катализатора является использование как для выжига кокса, так и для сушки катализатора осушенного циркулирующего газа регенерации. Преимуществами такого процесса регенерации являются:

- снижение термopаровой дезактивации катализатора;
- уменьшение вымывания хлора из катализатора на стадии выжига кокса;
- значительное снижение коррозии оборудования и количества вводимого хлорорганического соединения;
- отсутствие необходимости в оборудовании для очистки отходящих газов регенерации.

После регенерации катализатор возвращается в первый реактор.

Как было сказано выше, строительство новых установок риформинга с движущимся слоем катализатора позволит получать продукт с высоким октановым числом при увеличении выхода водорода по сравнению с установками с неподвижным катализатором. С целью модернизации последних в середине 1980-х гг. был разработан процесс Dualforming. Реконструкция установки в этом случае включает монтаж дополнительного реактора с движущимся слоем катализатора, регенератора и печи. Важным преимуществом данного процесса является максимальное использование существующего оборудования установки, благодаря чему объем инвестиций примерно на 50% ниже, чем в случае строительства новой установки Octanizing.

Добавление дополнительного реактора с непрерывной регенерацией катализатора позволяет снизить давление в секции с неподвижным слоем катализатора (ниже 1,7 МПа) и проводить процесс при меньшей температуре, в то время как новый реактор может работать в более жестком режиме для завершения превращения сырья. Температура на входе в реакторы с неподвижным слоем составляет 470–490°C, а на входе в новый реактор – 515–525°C. В результате снижения жесткости процесса в секции с периодической регенерацией катализатора увеличивается выход стабильного риформата. После модернизации и замены катализаторов секции с неподвижным слоем на более эффективные октановое число продукта по ММ повышается до 85–88, по ИМ – до 95–99, а выход риформата составляет 81,9% об. при выходе водорода около 2,4% масс.

Принципиальная схема процесса Dualforming показана на рисунке 4. Газопродуктовая смесь из последнего реактора Р-3 с неподвижным слоем катализатора после подогрева в новой печи П-2 подается в реактор с движущимся слоем катализатора Р-4. Катализатор из этого реактора непрерывно поступает в параллельно расположенный регенератор Р-5. ВСГ отделяется от жидкой фазы в сепараторе С-1 и поступает на смешение с сырьем, а балансовое его количество выводится с установки.

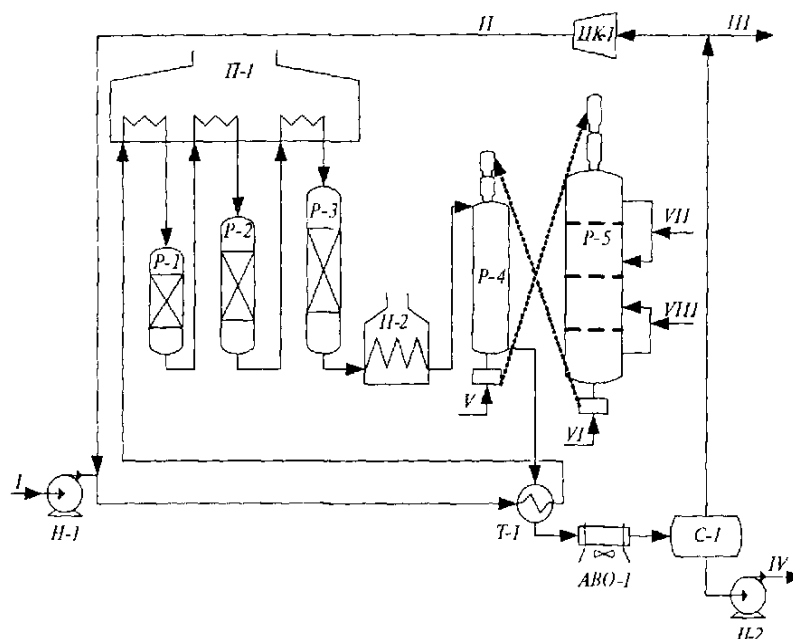


Рисунок 4 – Принципиальная схема процесса Dualforming:

I – стабильный гидрогенизат; II – циркулирующий ВСГ; III – балансовый ВСГ; IV – риформат на стабилизацию; V – ВСГ для транспортировки катализатора; VI – инертный газ; VII – воздух; VIII – хлорорганическое соединение

С целью модернизации установок риформинга с неподвижным слоем катализатора фирма UOP разработала процесс CycleX, позволяющий при небольших инвестициях увеличить выход водорода и риформата с повышенным октановым числом. Данный процесс специально предназначен для НПЗ небольшой мощности, модернизация которых должна проводиться с минимальными затратами. Реконструкция заключается в добавлении новой печи, реактора и регенератора. Как и в процессе Dualforming, жесткость режима в реакторах с неподвижным слоем снижается для увеличения продолжительности межрегенерационного цикла, в то время как в новом реакторе поддерживается более высокая температура.

На рисунке 5 представлена упрощенная схема процесса CycleX. Поток из реактора с неподвижным слоем катализатора P-3 после подогрева в новой печи П-2 направляется в реактор P-4 с движущимся слоем катализатора. Газопродуктовая смесь из последнего реактора поступает на разделение. Шариковый катализатор из реактора P-4 под действием силы тяжести перетекает в регенератор P-5, расположенный непосредственно под реактором. После регенерации катализатор пневмотранспортом возвращается в реактор P-4.

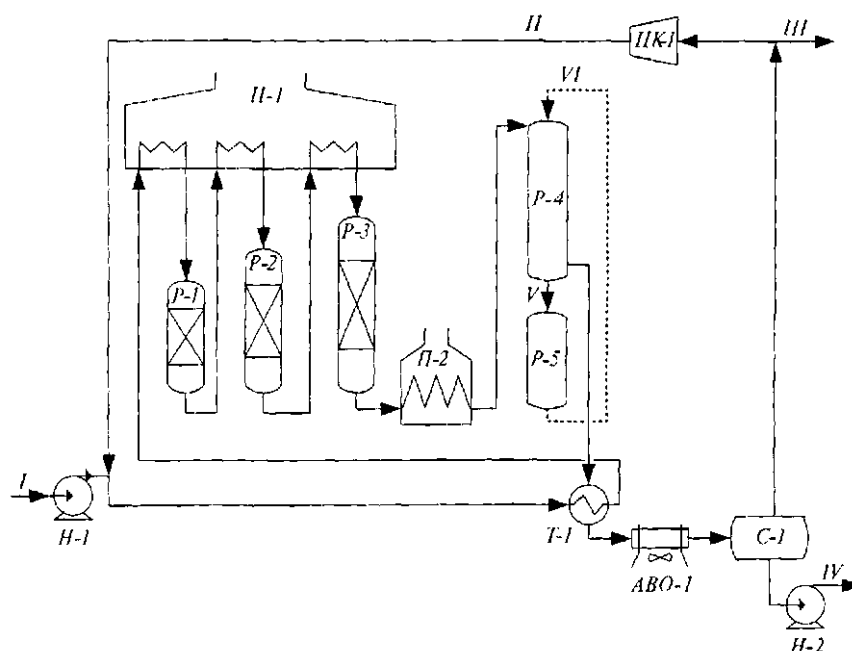


Рисунок 5 – Упрощенная схема процесса CycleX:

I – стабильный гидрогенизат; II – циркулирующий ВСГ; III – балансовый ВСГ; IV – риформат на стабилизацию; V – закоксованный катализатор; VI – регенерированный катализатор

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Охарактеризуйте типы установок каталитического риформинга.
2. В чем состоят особенности применяемых в процессах риформинга катализаторов?
3. Назовите параметры риформинга с непрерывной регенерацией катализатора UOP.
4. Опишите технологическую схему работы установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора.
5. Технологическая схема и особенности процесса Octanizing.
6. Технологическая схема и особенности процесса Dualforming.
7. Технологическая схема и особенности процесса CycleX.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 7. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Известно, что в ходе сложной последовательности полезных химических реакций в типичных условиях гидрокрекинга протекают и нежелательные побочные реакции, ведущие к образованию тяжелой многоядерной ароматики (ТМА, содержащей 11 и более колец). Это общая закономерная проблема для всех процессов гидрокрекинга (и американских, и европейских фирм-разработчиков), которую нельзя не учитывать при выборе оптимальной технологии для НПЗ, в особенности технологических систем гидрокрекинга с рециркуляцией.

Как установлено исследованиями ряда фирм последних лет, ТМА образуется из менее игольчатой полициклической ароматики, содержащейся в сырье гидрокрекинга, в результате не подавляемых даже при высоком давлении водорода реакций конденсации, идущих параллельно с реакциями гидрирования. Часть тяжелой многоядерной ароматики формируется уже при прохождении через первый реактор гидрокрекинга. ТМА концентрируется в нижней части перегонной колонны и, проходя в составе рециркулирующего продукта второй реактор, вновь возвращается в колонну.

Если не выводить ТМА из системы рециркулирующей жидкости, то она накапливается в количестве, не только снижающем эффективность работы катализатора, но и в доходящем до предела растворимости при определенных, в особенности низких температурах. В результате ТМА выпадает в осадок на более холодных поверхностях аппаратуры и трубопроводов (теплообменники и т.д.). Накопление ТМА уменьшает теплопередачу и может привести к полному нарушению функционирования установки, требующему остановки для очистки от «закоксовывания».

Во избежание осаждения ТМА установки гидрокрекинга необходимо эксплуатировать либо с постоянным продувочным потоком, снижая тем самым конверсию до 90-95 %, либо с применением специальных систем удаления ТМА из рецикловой жидкости.

Специалисты по эксплуатации установок пришли к выводу, что проблему удаления образующейся ТМА нельзя решить лишь подбором катализатора, необходима проработка целевых вариантов реконструкции, направленных на удаление загрязнений, образование которых свойственно существу этого технологического процесса. Поэтому в последние годы практически во всех конструкциях новых установок с высоким уровнем конверсии (например, UOP и других фирм) на выходе из реактора добавлен горячий сепаратор, что дает возможность ТМА оставаться в потоке горячей жидкости в растворе до тех пор, пока она не будет удалена в секции низкого давления с низа ректификационной колонны.

Наряду с этими и другими конструктивными дополнениями и совершенствованиями аппаратуры и ее обвязки, создан в последние годы целевой блочный процесс PNAManagement, предназначенный специально для селективного адсорбционного удаления ТМА из рециклового потока гидрокрекинга. Эта система в настоящее время с успехом применена на ряде промышленных установок, расположенных в разных регионах мира (рисунок 1). От схемы одноступенчатого гидрокрекинга она отличается наличием адсорбера 4.

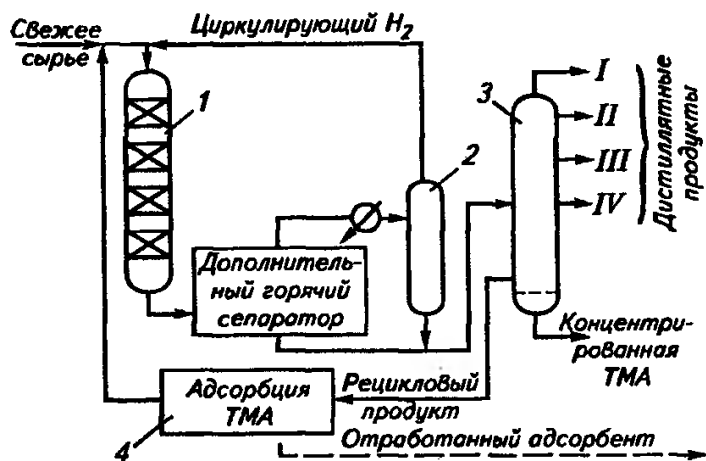


Рисунок 1 – Способы удаления тяжелой многоядерной ароматики (ТМА) из систем гидрокрекинга с рециркуляцией:

1 – реактор гидрокрекинга; 2 – сепаратор; 3 – фракционная колонна; 4 – адсорбер

В процессе адсорбции ТМА применен дешевый адсорбент с высокой селективностью по отношению к ТМА. Циркулирующий поток выводится не с низа, а сбоку колонны и очищается в адсорбере перед возвратом в реактор. В результате концентрация ТМА в системе сохраняется низкой и не имеет места закоксовывание катализатора и загрязнение оборудования. Конверсия сырья повышается с 90-95 % до 100%, и дополнительный доход от работы установки гидрокрекинга существенно возрастает.

Период окупаемости самого блока удаления ТМА адсорбцией при реконструкции установок ГК составляет менее одного года.

Использование изложенных способов удаления тяжелой многоядерной ароматики, образующейся в процессе гидрокрекинга, может быть полезным и в случае облагораживания рециркулирующих продуктов в сопряженных системах, например ГК – ККФ, что позволяет увеличить общий выход светлых продуктов (бензина в процессе каталитического крекинга и дизельного топлива в процессе гидрокрекинга) и снизить расход микросферического катализатора в процессе ККФ.

Таким образом, применение системы удаления образующейся в процессе гидрокрекинга тяжелой многоядерной ароматики можно считать одной из важнейших разработок для совершенствования процесса.

В последние годы не менее важным направлением совершенствования процесса (в частности для увеличения выхода ценных жидких продуктов за счет снижения газообразования) является модернизация внутренних устройств реактора.

При сильно экзотермичных реакциях гидрокрекинга и необходимости съема избыточной теплоты подачей холодного водорода важно обеспечить равномерное распределение парожидкостной реакционной смеси и эффективное охлаждение катализатора по всей радиальной площади и высоте слоя в каждой секции.

Улучшение температурных профилей работы катализатора позволило без снижения производительности установок и степени конверсии по секциям увеличить выход жидких продуктов на 3-5 %. Наряду с этим лучший контроль за температурными градиентами по площади и высоте слоя катализатора в секциях увеличил гарантию безопасного ведения процесса, predisposed к резкому росту температуры в возможных случаях сбоев в режиме.

В целом технология гидрокрекинга последних лет претерпела существенные изменения относительно предыдущих моделей гидродеструкционных процессов. С учетом этих изменений и новыми возможностями получения более дешевого водорода

можно однозначно определить, что гидрокрекинг будет играть в ближайшие 20 лет нового века ведущую роль в решении важнейших проблем мировой нефтепереработки, в частности в производстве бессернистых деароматизированных и низкозастывающих дизельных топлив.

Одна из современных модификаций процесса гидрокрекинга – процесс изокрекинга на катализаторе, обеспечивающий наряду с удалением гетеросоединений и ароматических углеводородов селективную гидроизомеризацию н-парафинов.

В связи с ужесточением требований к нефтепродуктам, прежде всего по содержанию серы, процессы гидроочистки и гидрокрекинга будут развиваться в направлении создания более эффективных катализаторов, комбинирования процессов гидроочистки с процессами демееталлизации и удаления тяжелой многоядерной ароматики, совершенствования аппаратного оформления, создания более эффективных схем гидропереработки.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какие проблемы необходимо решить для развития процесса гидрокрекинга.
2. В чем состоит опасность накопления тяжелой многоядерной ароматики в системах гидрокрекинга с рециркуляцией остаточной фракции?
3. Назовите способы удаления тяжелой многоядерной ароматики из систем гидрокрекинга.
4. Опишите технологическую схему блочного процесса PNAManagement.
5. Для чего необходимо оптимизировать температурный профиль работы катализаторов гидрокрекинга?
6. Каковы направления модернизации внутренних устройств реактора гидрокрекинга?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №8. ХАРАКТЕРИСТИКА НПЗ С УГЛУБЛЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКОЙ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

В мировой и отечественной нефтепереработке широкое распространение получила схема глубокой переработки нефти с включением в состав НПЗ процесса замедленного коксования. Затраты на замедленное коксование одни из самых низких по сравнению с другими процессами переработки остаточного сырья. Рассмотрим блок-схемы с интеграцией процесса замедленного коксования в структуру НПЗ.

Базовый случай и альтернативные варианты схемы переработки типичных атмосферных остатков нефти (месторождения Норт-Слоуп, США) можно описать следующим образом:

Базовый случай	Вакуумная разгонка, обессеривание вакуумного газойля, FCC (каталитический крекинг в псевдоожигенном слое)
Вариант А	Вакуумная разгонка, замедленное коксование, обессеривание вакуумного газойля и газойля коксования, FCC
Вариант Б	Обессеривание остаточного сырья, вакуумная разгонка, замедленное коксование, FCC

На упрощенных технологических блок-схемах базового случая и двух альтернативных вариантов переработки показан также выход чистых продуктов. Выход продуктов дается в т/сут.

В целях упрощения на схемах не показаны некоторые из необходимых технологических установок, например, колонны обработки СНГ и бензиновых фракций, регенератор амина, установки извлечения серы и установка обработки хвостовых газов. Однако везде учитываются соответствующие капитальные и эксплуатационные затраты и влияние этих установок на выход и качество продуктов, а также необходимое вспомогательное оборудование.

Базовый случай. Маршрут переработки в базовом случае (рисунок 1) включает в себя традиционную вакуумную разгонку с обессериванием вакуумного газойля и последующим его каталитическим крекингом в псевдоожигенном слое (FCC). Прямогонные бензиновые фракции подвергают каталитическому риформингу для повышения октанового числа, прямогонные средние дистилляты обессеривают, а керосин гидроочищают для снижения содержания ароматических, чтобы он соответствовал техническим условиям на авиационное топливо Jet A. Легкие фракции FCC, содержащие олефины, для получения компонента смешения бензина полимеризуют, а также получают из них алкилат собственного производства. Повышая выход продуктов, гидроочистка сырья FCC в то же время способствует снижению выбросов серы из регенератора, а также позволяет использовать крекинговые остатки как низкосернистое нефтезаводское котельное топливо.

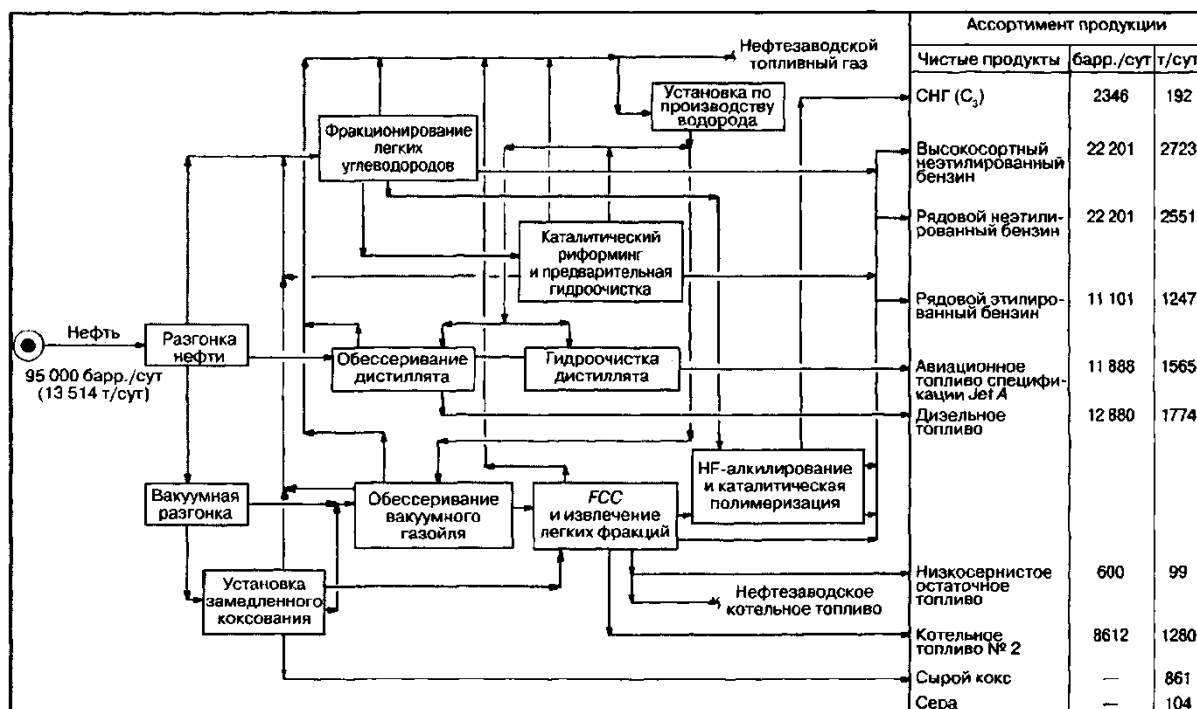


Рисунок 2 – Схема нефтепереработки по варианту А

Вариант Б. Вариант Б (рисунок 3) представлен как случай, когда может оказаться выгодным производить низкосернистый сырой кокс для удовлетворения специального спроса. В схеме осуществляются обессеривание атмосферного остатка и последующая вакуумная разгонка с получением сырья для УЗК. Низкосернистые вакуумный газойль и газойль коксования подаются на обычную установку FCC. Из газойля и остатков процесса FCC производится небольшое количество остаточного котельного топлива.

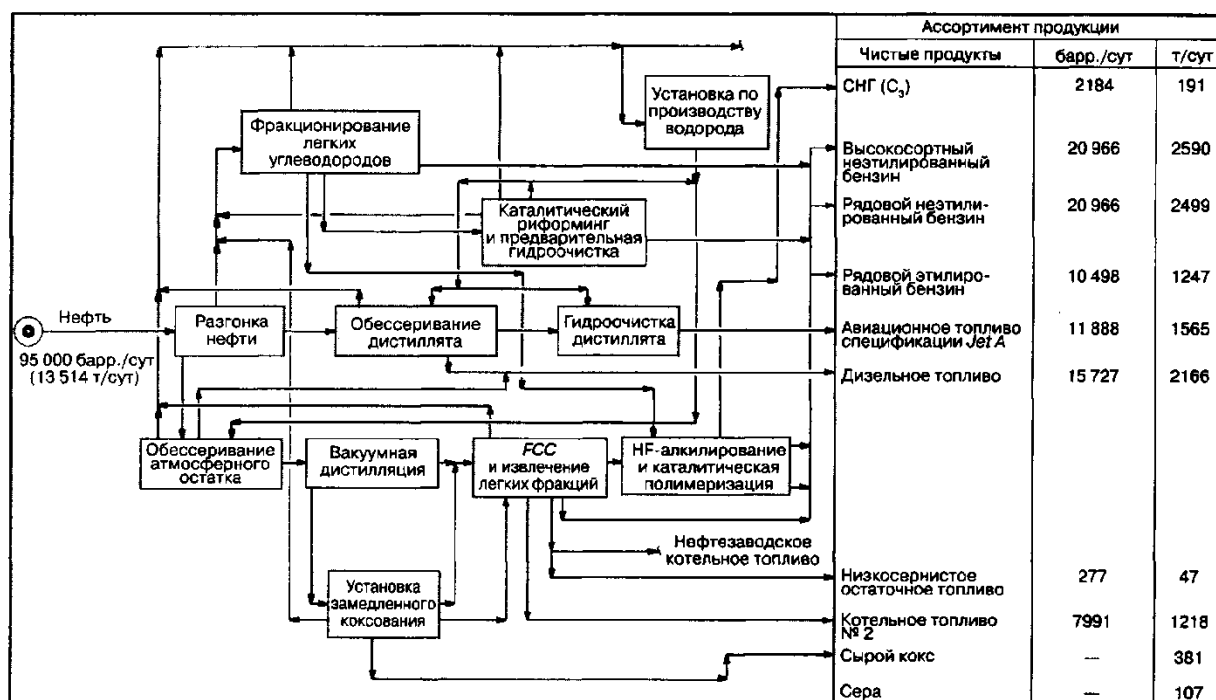


Рисунок 3 – Схема нефтепереработки по варианту Б

Обессеривание остатков перед процессом замедленного коксования улучшает качество кокса, так как снижается содержание серы и металлов в сырье. Низкосернистый газойль коксования, производимый по этой схеме, дает лучшую структуру выхода

продуктов FCC, чем производимый из неочищенных остатков. Так как обессеривание сырья снижает коксуюемость остатка, выход кокса на УЗК значительно меньше, чем при переработке неочищенного остаточного сырья. Вакуумная разгонка после обессеривания остатка способствует еще большему снижению выхода кокса и содержания серы в нем.

Рассмотрим сопоставительный анализ выхода продуктов при включении различных технологических процессов в поточную схему завода. На рисунке 4 показана типичная схема нефтепереработки, рассчитанная на максимальное производство бензина и использующая установку каталитического крекинга. Сырье для последней – вакуумный газойль – производится установкой вакуумной перегонки и с целью удаления серы и оптимизации выхода процесса ККПС предварительно очищается в установке гидрообессеривания. Для получения дополнительного количества дистиллятов и низкозастывающего менее вязкого котельного топлива гудрон подвергается крекингу на установке висбрекинга.

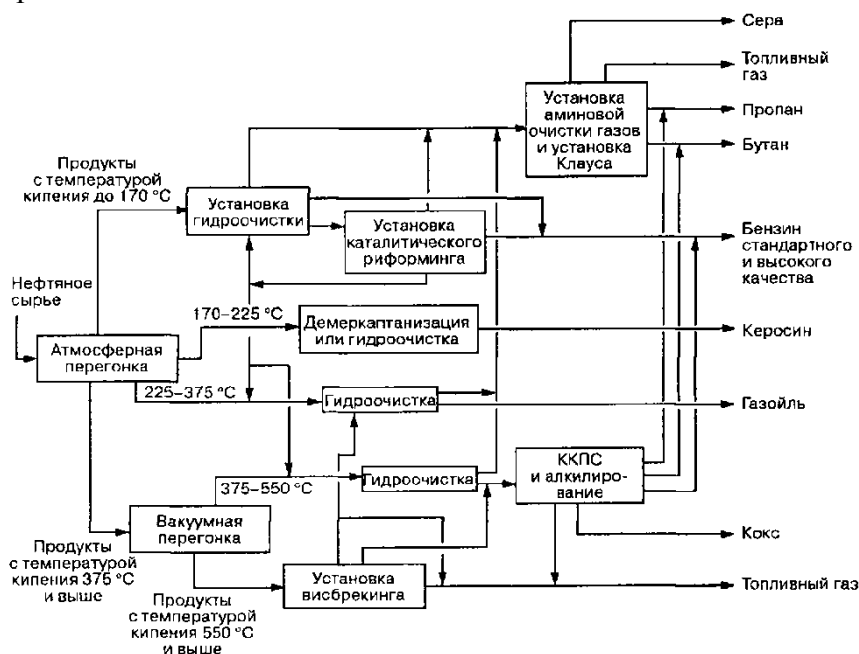


Рисунок 4 – Схема с каталитическим крекингом и висбрекингом
(на схеме не указан поток котельного топлива с установки висбрекинга)

На рисунке 5 показана схема нефтепереработки, включающая в себя каталитический крекинг в псевдоожиженном слое и гидрокрекинг. Сырье гидрокрекинга – вакуумный газойль, а сырье каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем ККПС (деасфальтизат) производится установкой деасфальтизации растворителем и очищается на установке гидрообессеривания. Асфальт, производимый установкой деасфальтизации, можно использовать как тяжелое котельное топливо; однако в этом случае его необходимо смешивать с разжижителем (среднедистиллятными фракциями), чтобы продукт отвечал техническим условиям. Водорода, который дает каталитический риформинг, недостаточно для обеспечения установки гидрокрекинга, поэтому на установке парового риформинга производится дополнительный водород. Как показывает таблица, чистый выход котельного топлива составляет лишь 9,2%. Выход бензина и средних дистиллятов равен соответственно 32,9% и 49,8%, что означает улучшение по сравнению с двумя предыдущими схемами.

В таблице 1 дается сравнение выхода продуктов при схемах с неглубокой и глубокой переработкой нефти с применением различных процессов превращения. Как можно видеть из таблицы 2, выход остатка при такой схеме переработки составляет 22,7% от нефти, т. е. примерно лишь половину от того, что дает схема с неглубокой переработкой нефти. Выход бензина составляет 33%, средних дистиллятов – до 35,9%.

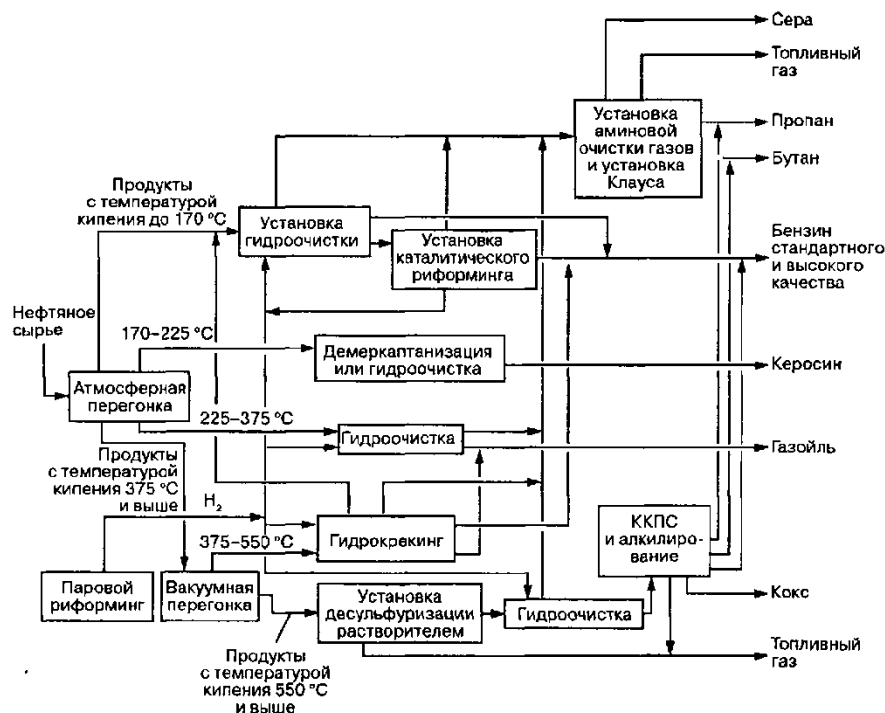


Рисунок 5 – Схема с гидрокрекингом и каталитическим крекингом
(на схеме не указан поток котельного топлива (асфальта) с установки деасфальтизации растворителем)

Таблица 1– Выход продуктов по различным схемам превращения при переработке легкой аравийской нефти

Продукт	Схема с неглубокой переработкой	Каталитический крекинг и висбрекинг	Гидрокрекинг, деасфальтизация растворителями и каталитический крекинг	Гидрокрекинг и коксование
Сырье, % масс.				
Сырая нефть	100,0	100,0	100,0	100,0
Водород	-	0,4	0,5	-
Продукты, % масс.				
Топливный газ	1,8	3,4	3,1	4,7
СНГ	1,6	3,0	2,9	2,9
Сырье для нефтехимии	2,0	-	1,7	-
Бензин	15,9	33,0	32,9	24,4
Керосин	9,6	9,6	9,6	9,6
Газойль	25,3	26,3	40,2	50,9
Котельное топливо	43,5	22,7	9,2	-
Кокс	-	1,0 (сжигаемый на установке КК)	1,1 (сжигаемый на установке КК)	5,0 (производимый на установке коксования)
Сера	0,3	1,0	1,4	1,3

На рисунке 6 показана схема нефтепереработки с гидрокрекингом и коксованием. Эти процессы максимизируют выход средних дистиллятов. Сырьем для установки коксования служит гудрон, для установки гидрокрекинга – смесь вакуумных газойлей и тяжелых дистиллятов коксования. Как и в предыдущей схеме, необходим дополнительный водород с установки риформинга.

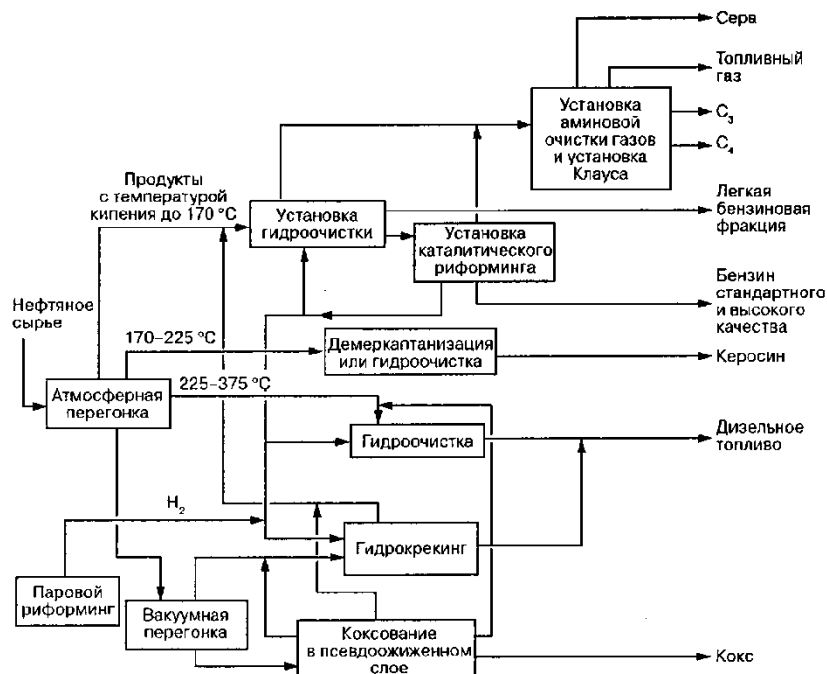


Рисунок 6 – Схема с гидрокрекингом и коксованием в псевдоожиженном слое

Единственный остаточный продукт – кокс с выходом 5%, который можно сбывать как сырье для химической промышленности или для производства электродов. В этой схеме тяжелое котельное топливо не производится. Выход средних дистиллятов (керосина и газойля) превышает 60%, выход бензиновых фракций (бензина и химического сырья) составляет 26%.

Предельная глубина переработки нефти 95% может быть достигнута в схеме с максимальным включением процесса гидрогенизационной переработки гудрона (11% от нефти).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. В чем состоит необходимость углубленной переработки тяжелого нефтяного сырья?
2. Опишите базовый вариант переработки нефтяного сырья.
3. Какие проблемы решает включение установки коксования в поточную схему НПЗ?
4. Какие преимущества имеет вариант поточной схемы НПЗ с обессериванием остатков перед коксованием?
5. Сопоставьте варианты поточных схем НПЗ с висбрекингом и гидрокрекингом.
6. Какой вариант поточной схемы НПЗ позволяет получить глубину переработки нефти 95%??

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 9. ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Тенденции развития процесса каталитической изомеризации

Рост числа автомобилей, оснащенных системами дожигания выхлопных газов, и жесткие требования по ограничению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу заставляют постоянно повышать качество выпускаемых товарных бензинов. В мировом производстве автомобильных бензинов наблюдается постоянная тенденция к ужесточению не только их эксплуатационных, но и экологических характеристик. При этом международные и отечественные нормативы на автобензины существенно ограничивают содержание бензола, ароматических углеводородов, олефиновых углеводородов и серы.

Нормируемые показатели автобензинов, вырабатываемых по ГОСТ 2084, значительно отличались от требований европейских стандартов, в частности, не нормировалось содержание аренов, в том числе, бензола. Для улучшения качества автобензинов в 1999 году был введен ГОСТ 51105, обеспечивший выполнение норм на токсичные выбросы Евро–2, в соответствии с которым допускается выпуск только неэтилированных бензинов, а содержание бензола не должно быть выше 5% масс. Дальнейшее ужесточение экологических требований потребовало разработки и введения ГОСТ Р 51866, соответствующего нормам Евро–3 и ограничившего общее содержание аренов в автобензинах до 42% масс., а бензола до 1% масс. Введены также нормы на содержание олефинов и кислорода, содержание серы не должно быть выше 150 ppm.

Одним из наиболее подходящих для улучшения качества компонентов смешения бензинов являются легкие прямогонные бензиновые фракции (пентан-гексановая фракция). Они характеризуются низким исследовательским октановым числом, которое обычно колеблется от 60 до 70. Углеводороды C_5 и C_6 можно преобразовать в соответствующие разветвленные изомеры, которые имеют высокие октановые числа и довольно низкие нагарообразующие свойства.

В настоящее время разработано три типа промышленных процессов изомеризации:

- высокотемпературная изомеризация (360-440 °C) на алюмоплатиновых фторированных катализаторах;
- среднетемпературная изомеризация (250-300 °C) на цеолитных катализаторах;
- низкотемпературная изомеризация на оксиде алюминия, промотированном хлором (120-180 °C) и на сульфатированных оксидах металлов (180-210 °C).

Цеолитные катализаторы наименее активны и используются при более высоких температурах по сравнению с низкотемпературными катализаторами, и как следствие – низкие октановые числа изомеризата. Однако они обладают высокой устойчивостью к отравляющим примесям в сырье и способностью к полной регенерации в реакторе установки. В технологической схеме данного процесса предусматриваются огневые подогреватели для нагрева газо-сырьевой смеси до температуры реакции. Требуется высокое отношение водорода к углеводородному сырью (наряду с изомеризацией водород тратится на гидроочистку и деароматизацию сырья), поэтому необходим компрессор для подачи циркулирующего ВСГ и сепаратор для отделения ВСГ (рисунок 1).

Основными лицензиарами процессов изомеризации на цеолитных катализаторах за рубежом являются UOP (HS-10), Axens (IP-632), SudChemie (Hysopar). В России – ОАО «НПП Нефтехим» (СИ-1, технология Изомалк-1), ООО Научно-производственная фирма «Олкат» (СИП-2А), ОАО «ВНИИНефтехим» (ИПМ-02).

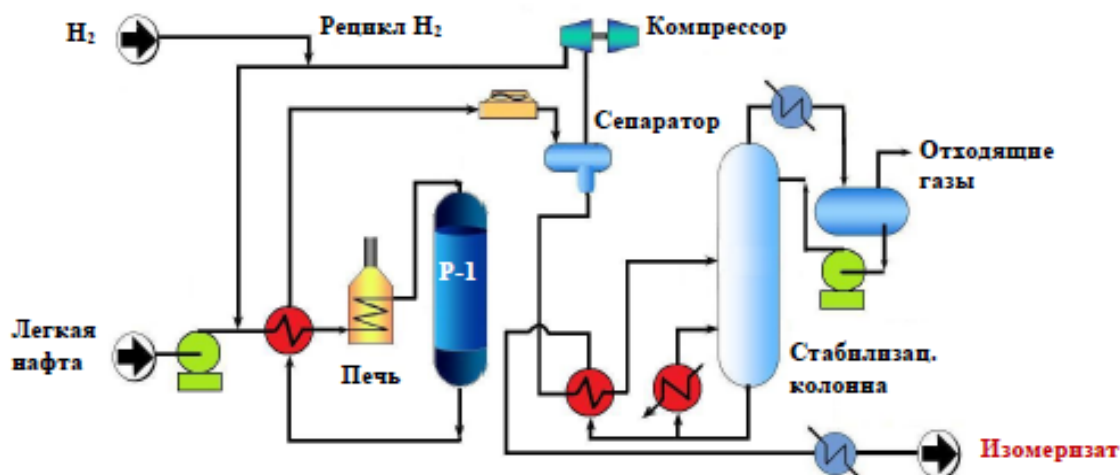


Рисунок 1 – Схема процесса изомеризации на цеолитных катализаторах

Среди цеолитных катализаторов следует выделить катализатор Nysopar, который значительно превосходит все другие катализаторы по устойчивости к действию ядов в сырье (допустимое содержание серы составляет 100 ppm на постоянной основе и 200 ppm – в короткие промежутки времени) и является наиболее прогрессивным на мировом рынке цеолитных катализаторов.

Катализаторы на основе хлорированной окиси алюминия наиболее активны и обеспечивают самый высокий выход и октановое число изомеризата. Следует отметить, что в ходе изомеризации катализаторы теряют хлор, в результате активность снижается. Поэтому предусматривается введение в сырье хлорсодержащих соединений (обычно CCl_4) для поддержания высокой активности катализатора, и как следствие необходима щелочная промывка от органического хлорида в специальных скрубберах. Существенным недостатком является то, что данный тип катализатора очень чувствителен к каталитическим ядам (к кислородсодержащим соединениям, включая воду, к азоту) и требует обязательной предварительной гидроочистки и осушки сырья. Кроме того, возникают проблемы при регенерации (рисунок 2).

Основными лицензиарами этого процесса за рубежом являются UOP и Axens. Катализатор первого поколения у UOP, I-8, впоследствии был усовершенствован в более активный катализатор марки I-80. Последними разработками компании UOP являются высокоэффективные катализаторы I-8 Plus, I-82, I-84 для процесса Repex и катализаторы I-122, I-124, используемые в процессе Butamer (процесс изомеризации н-бутана с целью получения сырья алкилирования – изобутана). При разработке новых катализаторов UOP ставит цель уменьшить содержание в них платины, не теряя активности, тем самым, значительно снизить эксплуатационные расходы, что является немаловажным для современной нефтепереработки.

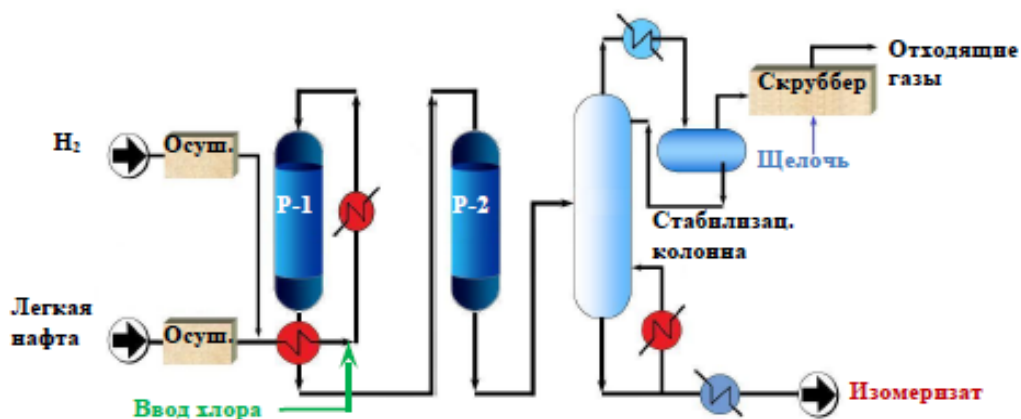


Рисунок 2 – Схема процесса изомеризации на хлорированных катализаторах

Катализатор IS-614A – это одна из первых разработок фирмы Axens, впоследствии на его базе был создан более совершенный катализатор – ATIS-2L – продукт совместной работы с фирмой Akzo Nobel. ATIS-2L отличается более высокой активностью (октановое число изомеризата выше на один пункт), более низкой насыпной плотностью (загрузка катализатора снижается на 22 %), меньшим на 10 % содержанием платины. Следовательно, его применение является экономически наиболее привлекательным решением. Первая промышленная загрузка была в 2003 г.

В России лицензиарами этого процесса являются ООО Научно-производственная фирма «Олкат» (НИП-3А), ОАО «ВНИИНефтехим» (ИП-05).

Катализаторы, содержащие сульфатированные оксиды металлов, в последние годы получили повышенный интерес, так как они сочетают в себе основные достоинства цеолитных и алюмоплатиновых хлорированных: активны и устойчивы к действию каталитических ядов, способны к регенерации, позволяют получать изомеризат с высоким ОЧ. Сульфатированные металлоксидные катализаторы относятся к твердым суперкислотам и проявляют высокую активность в реакциях изомеризации парафинов. Наиболее распространенными являются оксиды циркония (ZrO_2), но активность проявляют и оксиды олова (SnO_2), титана (TiO_2) и железа (Fe_2O_3), сульфатированные серной кислотой или сульфатом аммония. Единственным недостатком, так же как и для цеолитных катализаторов, является необходимость в компрессоре для подачи циркулирующего ВСГ (рисунок 3).

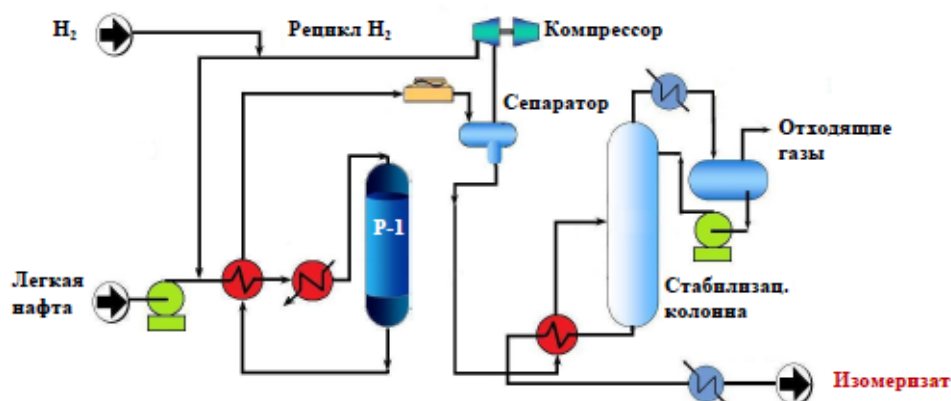


Рисунок 3 – Схема процесса изомеризации, содержащего сульфатированный оксид циркония

Основными разработчиками катализаторов, содержащих сульфатированный оксид циркония, являются UOP (технология Par-Isom на катализаторах LPI-100и PI-242) и отечественные ОАО «НПП Нефтехим» (технология Изомалк-2 на катализаторе СИ-2) и фирмы ООО «Олкат» (ИПК-2С).

Катализатор изомеризации СИ-2 имеет следующие характеристики:
 Форма – экструдаты диаметром $2,7 \pm 0,3$ мм
 Рабочий диапазон температур – $130-180$ °С;
 Давление – $2,5-3,5$ МПа.

Допустимое содержание в сырье примесей:
 сера – до 5 ppm;
 азот – 1-2 ppm;
 вода – до 10 ppm.

Катализатор изомеризации сохраняет свою активность при краткосрочных проскоках воды до 10 ppm и серы до 5 ppm.

С учетом основных характеристик катализатора СИ-2 технология Изомалк-2 (рисунок 4) предусматривает предгидроочистку сырья, но в отличие от хлорированных катализаторов специальная адсорбционная очистка гидрогенизата от микропримесей серы, азота и воды не требуется. Необходимые требования по содержанию микропримесей достигаются обычной гидроочисткой и отпаркой нестабильного гидрогенизата. Реакторный блок Изомалк-2 включает один или два реактора с охлаждением газопродуктового потока в теплообменнике. При выборе одного реактора требуется «квенч» холодного ВСГ на входе во второй слой катализатора. Необходимость охлаждения газопродуктового потока обусловлена не столько экзотермичностью реакции изомеризации, сколько большой экзотермичностью гидрирования бензола, содержащегося в сырье. Поэтому технологическая схема установки зависит от состава сырья. Технология Изомалк-2 позволяет перерабатывать пентан-гексановые фракции со значительным содержанием бензола (до 5-8% масс.) и углеводородов C_{7+} до 10%. Но в таких случаях используются специальные технические решения.

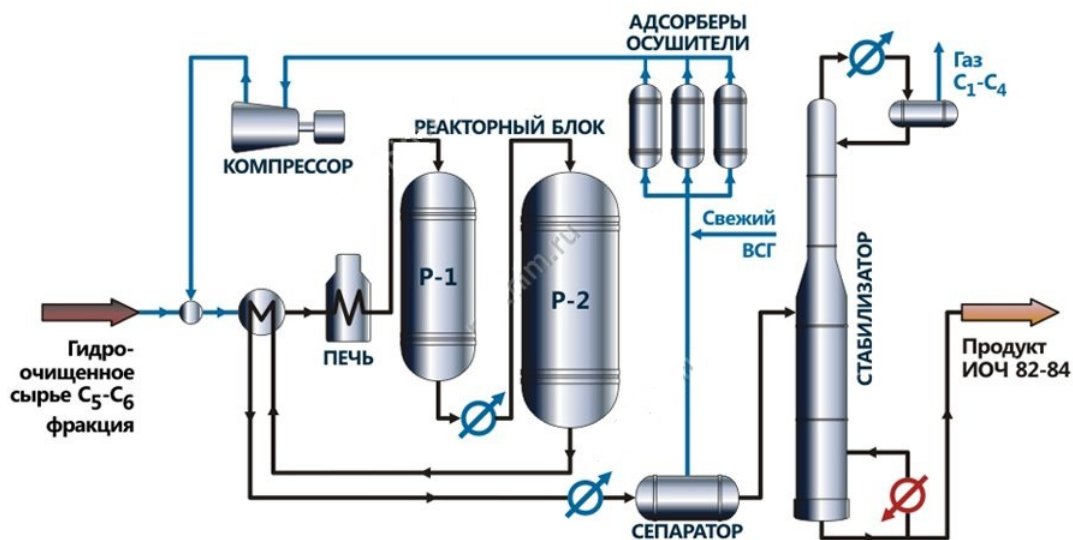


Рисунок 4 – Схема процесса изомеризации по технологии Изомалк-2

Октановое число изокомпонента, получаемое по технологии Изомалк-2 определяется в основном выбором варианта технологической схемы. Все остальные показатели остаются неизменными – межрегенерационный период не менее 4-х лет и может достигать 8 лет, общий срок службы катализатора 10 лет, выход изокомпонента 98-99% масс. и может снижаться только при увеличении концентрации углеводородов C_{7+} более 3%.

По лицензии ОАО «НПП Нефтехим» катализатор СИ-2 производится в ЗАО «Промышленные катализаторы» (г.Рязань) и ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза».

При минимальных инвестициях в реализацию процесса изомеризации может быть использована экономически эффективная схема без рециркуляции «за проход» (рисунок

5).

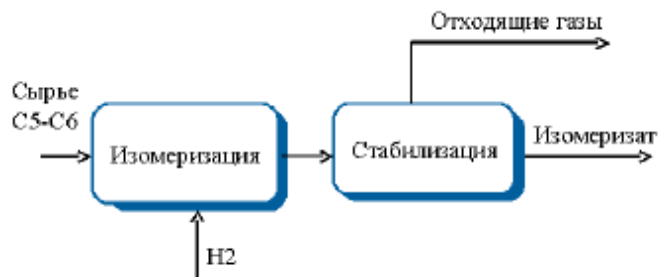


Рисунок 5 – Блок-схема процесса «за проход»

Схема с колонной деизопентанизации (ДИП) перед реакторным блоком позволяет получить большие значения ОЧ изомеризата, увеличить степень конверсии н-пентана и одновременно уменьшить нагрузку на реактор. Технология применима при содержании изопентанов в сырье более 13-15 % (рисунок 6).



Рисунок 6 – Блок-схема процесса с ДИП

Схема с колонной деизогексанизации (ДИГ) после реактора изомеризации – наиболее простой способ получения изомеризата с более высоким ОЧ. При этом непрореагировавшие низкооктановые компоненты (метилпентаны и н-гексан) рециркулируются в реактор. Однако данная схема позволяет увеличить конверсию гексанов, но не повышает содержание изопентанов в продукте (рисунок 7). Схема процесса может включать обе колонны деизопентанизации и деизогексанизации (с ДИП и ДИГ).

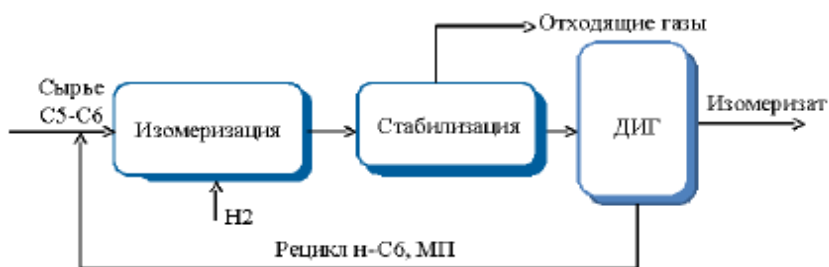


Рисунок 7 – Блок-схема процесса с ДИГ

Схема с рециклом н-пентана (с ДИП и ДП) требует дооборудования колонны депентанизации изомеризата после реакторного блока и колонны деизопентанизации перед реактором.

Схемы с рециклом н-пентана и н-гексана. Для полной конверсии всех парафинов нормального строения (не только н-С₆, но и н-С₅) в изомеры, необходима их полная рециркуляция, которую можно реализовать с помощью серии ректификационных колон (с ДИП, ДИГ и ДП), либо с помощью адсорбции на молекулярных ситах.

Метод адсорбции на молекулярных ситах (в жидкой или паровой фазе) основан на способности пор определенного размера селективно адсорбировать молекулы н-парафинов. Следующая стадия – десорбция н-парафинов из пор и их рецикл к исходному сырью. Этапы адсорбции и десорбции повторяются циклически.

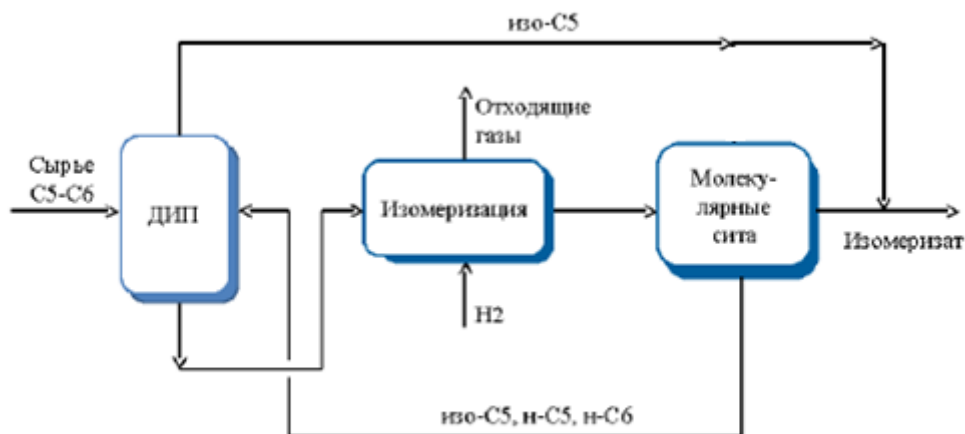


Рисунок 8 – Блок-схема процесса Ipsorb

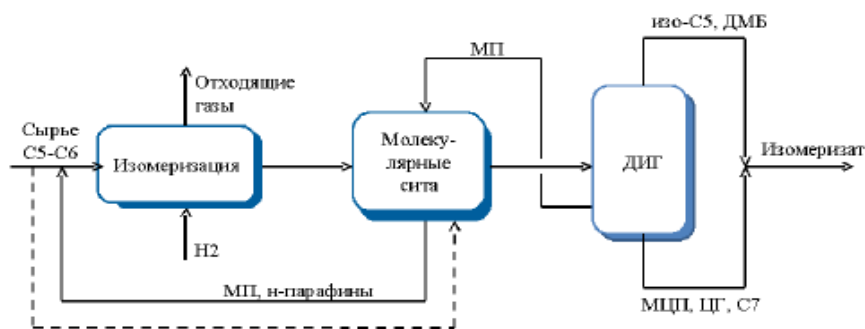


Рисунок 9 – Блок-схема процесса Nexorb

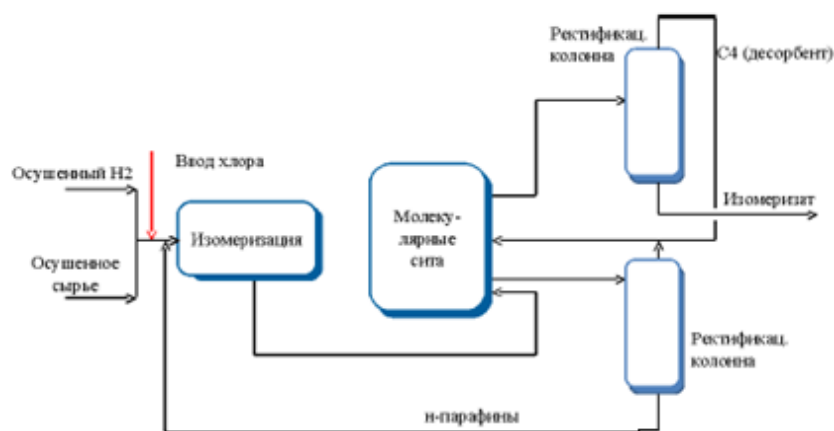


Рисунок 10 – Блок-схема процесса Penex/Molex

Технология Penex-Plus для переработки сырья с высоким содержанием бензола (от 7 до 30 % об., в случае смеси легкой прямогонной бензиновой фракции и легкого риформата) включает секцию подготовки сырья – гидрирование бензола.

На сегодняшний день лидер в лицензировании технологии изомеризации – компания UOP, по ее технологиям в мире на сегодняшний день эксплуатируется более 220 установок. Из них более 120 установок работают по процессу Penex, 60 установок – на цеолитных катализаторах (к ним относится процесс TIP) и более 10 установок – по технологии Par-Isom. Свыше 30 установок в мире эксплуатируются по лицензиям фирмы Axens и более 20 – на основе процесса CKS ISOM компании Sud-Chemie.

Процессы Изомалк-2 ОАО «НПП Нефтехим» эксплуатируются не только в России, имеются по одной установке на Украине и в Румынии.

На данный момент реализованы все варианты технологических схем установок Изомалк-2 («за проход», с рециклом н-C₅, с рециклом C₆, с диизопентанизацией сырья и

рециклом C_6 , с рециклом $n-C_5$ и C_6):

- две установки со схемой «за проход» действуют с 2005 года в ЗАО «РНПК» (г. Рязань) и ООО «Киришинефтеоргсинтез»;
- три установки с рециклом углеводородов C_6 (с блоком ДИГ) работают в ОАО «Уфанефтехим» с 2003 года, ОАО «Уфимский НПЗ» с 2008 года и ОАО «Новыйл» с 2009 года;
- одна установка с рециклом n -пентана работает в ЗАО «ЛИНИК» (Украина) с 2005 года;
- две установки с деизопентанизацией сырья и рециклом C_6 эксплуатируются с 2006 года в АО «Петротел-ЛУКОЙЛ» (Румыния) и ОАО «Славнефть-ЯНОС» с 2011 года;
- установка изомеризации с рециклом C_6 и $n-C_5$ «Газпромнефть-Омский НПЗ». Установка запущена в 2010 году.

В России, где базовым процессом для производства высокооктановых бензинов является каталитический риформинг, отмечается значительное отставание от ведущих зарубежных стран по содержанию изомеризата в бензиновом фонде (1,5 % против 5 % в США и 3 % Европе). В связи с принятием нового технического регламента, в России, начиная с 2002 года, наблюдается период активного ввода в эксплуатацию установок изомеризации на российских НПЗ.

Перспективные процессы алкилирования на твердых катализаторах

Ряд компаний приступили к внедрению нового процесса алкилирования изобутана олефинами на твердом катализаторе. Достаточно перспективной представляется технология алкилирования Alkylene фирмы UOP, осуществляемая на твердом катализаторе. Экономически она уже сегодня конкурентоспособна с существующими технологиями жидкостного алкилирования. Олефины реагируют с изобутаном на поверхности катализатора HAL-100, образуя сложную смесь изоалканов – алкилат. Основными составляющими алкилата являются три-метилпентаны, имеющие высокое октановое число смешения – порядка 100. Диметилгексаны (ДМГ) имеют меньшее октановое число смешения и присутствуют в алкилате в различных концентрациях.

Алкилирование протекает по карбений-ионному механизму. Сложные пути реакции включают в себя этапы инициации, распространения и переноса водорода. Вторичными реакциями являются полимеризация, изомеризация и крекинг с образованием других изоалканов, включая такие, углеродные числа которых не кратны четырем. Продукты первичной реакции образуются путем реагирования изобутана с такими олефинами, как пропилен, бутены и амилены. Ключевой этап реакции – протонирование легкого олефина на поверхности твердого катализатора с последующим присоединением олефина к карбкатиону C_4 и образованием карбкатиона C_8 . Перенос водорода от другой молекулы изобутана образует парафин C_8 . Вторичные реакции дают менее желательные продукты как легче, так и тяжелее высокооктановых продуктов C_8 . В жидкокислотных технологиях, в отличие от процесса Alkylene, обнаруживается полимеризация до кислоторастворимого масла, что повышает расход кислоты и снижает выход продукта. Процесс Alkylene характеризуется минимальной полимеризацией, а алкилат является более легким, чем алкилат фтористоводородных или сернокислотных технологий.

К условиям алкилирования, благоприятствующим образованию высокооктанового триметилпентана, относятся низкая температура процесса, высокие локализованные изобутан-олефиновые соотношения и короткое время контакта между реагентом и катализатором. Процесс Alkylene обеспечивает быстрый и тесный контакт углеводорода и катализатора с образованием целевого продукта, высокий выход и эффективное отделение алкилата от катализатора при минимальных нежелательных вторичных реакциях. Алкилат по качеству сравним с алкилатом жидкокислотных технологий, выгодно отличаясь от него тем, что тяжелые кислоторастворимые масла не образуются. Катализатор аналогичен

другим катализаторам гидропроцессов, применяемым на НПЗ. Условия процесса умеренны и не требуют оборудования из дорогостоящих или специальных материалов. Рабочие параметры – температура в реакторе, время контакта, соотношение изобутаны/олефины и катализатор/олефины.

Сырьё, подаваемое на установку Alkylene, сушится и обрабатывается с целью удаления примесей: диолефинов, оксигенатов, азота и серы. В жидкокислотных технологиях эти примеси увеличивают расход кислоты, снижают ее концентрацию и способствуют образованию кислоторастворимого масла. Технология избирательного гидрирования компании *Hüel* (лицензия – UOP), насыщает диолефины до соответствующего моноолефина и изомеризует бутен-1 до бутена-2. 2,2,3-триметилпентаны в алкилате, образуемые в результате реакции изобутана с бутеном-2, более предпочтительны, чем 2,2-ДМГ – результат алкилирования изобутана бутен-1ом.

Потоки олефинового и изобутанового сырья (рисунок 11) объединяются и подаются в реактор из углеродистой стали, оснащенный регенератором катализатора (рисунок 12). Система реактор – регенератор обеспечивает постоянство качества и высокий выход продукта, а также продлевает работу установки. Жидкие углеводородные реагенты переносят катализатор вдоль контура реактора с меньшей скоростью, чем в других процессах с подвижным слоем катализатора. Время контакта исчисляется минутами, что достаточно для завершения первичных реакций и сведения к минимуму вторичных. Катализатор и углеводороды в ходе реакции хорошо перемешиваются и легко разделяются вверху реактора. Катализатор регенерируется путем обычного гидрирования тяжелого алкилата, осевшего на его поверхности. Расход водорода при этом минимален, поскольку количество тяжелого алкилата, адсорбированного на поверхности катализатора, незначительно. Процесс регенерации чрезвычайно эффективен, и катализатор практически полностью восстанавливается. Жидкофазный процесс, благодаря смазывающему действию жидкости, способствует снижению абразивного износа, в отличие от других процессов с циркулирующим катализатором. Скорости движения катализатора и углеводородов ниже, чем в других процессах. Всё это сводит к минимуму потребность в замене катализатора.

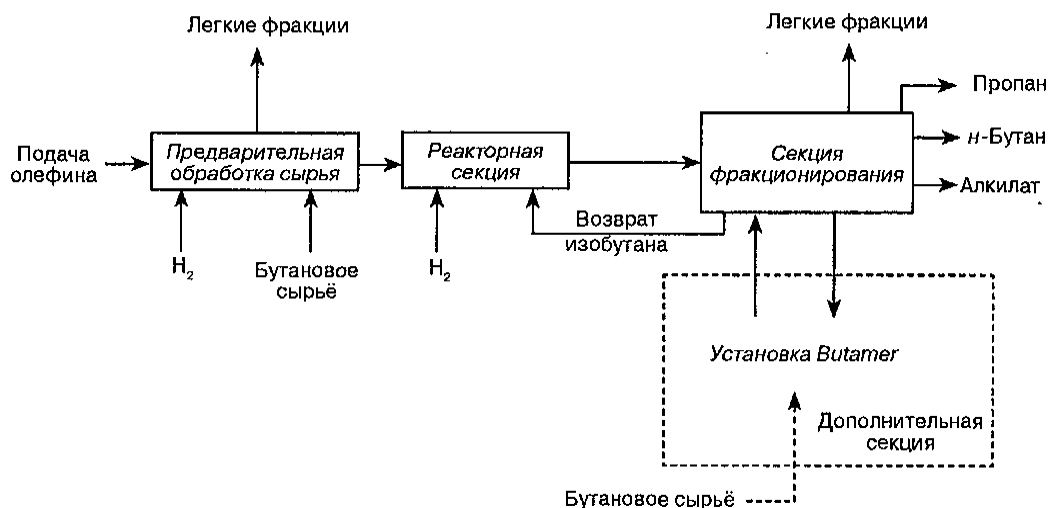


Рисунок 11 – Поточная схема процесса Alkylene

Циркуляция катализатора поддерживается до достижения расчетного соотношения катализатор/олефины. Катализатор поступает в регенератор, где при сравнительно умеренных условиях удаляются остатки тяжелых соединений, и активность катализатора восстанавливается. Алкилат из реактора поступает в секцию фракционирования, аналогичную секциям фракционирования жидкокислотных процессов, откуда непрореагировавший изобутан возвращается в реактор, а товарный алкилат выводится с установки.

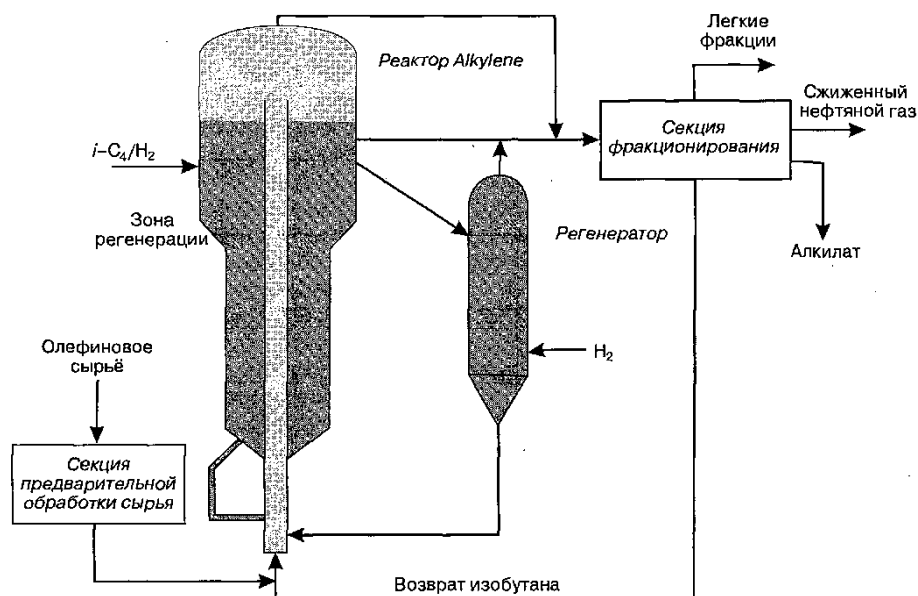


Рисунок 12 – Технологическая схема процесса Alkylene

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какие компоненты смешения улучшают качество товарных бензинов?
2. Назовите три типа промышленных процессов изомеризации.
3. Каковы особенности технологии изомеризации с использованием цеолитсодержащих катализаторов?
4. Каковы особенности технологии изомеризации с использованием катализаторов на основе хлорированной окиси алюминия?
5. Каковы особенности технологии изомеризации с использованием катализаторов на основе сульфатированных оксидов металлов?
6. Перечислите варианты технологических схем установок по технологии Изомалк-2.
7. Почему процесс алкилирования на твердом катализаторе имеет хорошие перспективы?
8. Опишите поточную схему процесса Alkylene.
9. Опишите технологическую схему процесса Alkylene.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 10. ТЕНДЕНЦИИ УЖЕСТОЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ТРЕБОВАНИЙ К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ

Выбросы вредных веществ от сгорания различных видов топлива достигает 80% от всех выбросов в масштабе городов. Ведущие страны давно озабочены этой проблемой и с каждым годом ужесточают требования к качеству топлив.

В настоящее время многие страны Европы, США, Японии и другие приняли низкие нормы по содержанию серы, аренов, алкенов в топливах на уровне парламентов и правительств. В России также действует технический регламент, по которому все топливо с 2016 г. будет переведено на класс 5, соответствующий мировому уровню.

Рассмотрим, какие изменения коснулись автомобильных бензинов. В короткие сроки многие страны перешли на нормы содержания серы в бензине, не превышающие 10-15 ppm, алкенов – до 14% масс., аренов – до 35% масс., бензола – до 1% масс., кислорода – до 2,3% масс. Это принято на законодательном уровне. Данные нормы – чисто экологические требования, не улучшающие эксплуатационные свойства двигателя, а оздоравливающие окружающую среду. Под эти требования создаются новые технологии, вещества.

Еще недавно не было ограничений на содержание аренов, алкенов, бензола. За последние 10 лет были не только приняты нормы, ограничивающие содержание этих веществ в товарном бензине, но и созданы новые технологии, позволяющие выполнять эти ограничения. За последние 20 лет можно проследить эволюцию высокооктановых добавок – от тетраэтилсвинца до оксигенатов. Последние регламенты запретили все высокооктановые металлсодержащие добавки, хотя в некоторых странах Европы применяют марганцевые соединения.

В феврале 2008 г. в России утвержден специальный технический регламент, «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», в котором устанавливаются сроки производства автомобильных бензинов экологических классов Евро-2, 3, 4, 5.

В Техническом регламенте установлены требования к характеристикам автомобильного бензина в зависимости от экологического класса. Требования к автомобильным бензинам для экологических классов 2–5 приведены в таблице 1. Производство автомобильного бензина осуществляется в отношении: экологического класса 2 – до 31 декабря 2012 года; экологического класса 3 – до 31 декабря 2014 года; экологического класса 4 – до 31 декабря 2015 года; экологического класса 5 – срок не ограничен.

Экологическому классу 3 и выше соответствуют инжекторные бензиновые двигатели.

Таблица 1 – Требования к характеристикам автомобильного бензина согласно требованиям технического регламента

Характеристики	Единица измерения	Нормы в отношении экологических классов			
		2	3	4	5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	500	150	50	10
Объемная доля бензола, не более	процентов	5	1	1	1
Концентрация, не более: железа марганца свинца	мг/дм ³	отсутствие			
Массовая доля кислорода, не более	процентов	-	2,7	2,7	2,7
Объемная доля углеводородов, не более:					

ароматических олефиновых	процентов	- -	42 18	35 18	35 18
Октановое число, не менее: по исследовательскому методу по моторному методу	-	92 83	95 85	95 85	95 85
Давление паров, не более: в летний период в зимний период	кПа	- -	45-80 50-100	45-80 50-100	45-80 50-100
Объемная доля оксигенатов, не более:	процентов				
- метанола		-	отсутств.	отсутств.	отсутств.
- этанола		-	5	5	5
- изопропанола		-	10	10	10
- третбутанола		-	7	7	7
- изобутанола		-	10	10	10
- эфиров, содержащих 5 или более атомов углерода в молекуле		-	15	15	15
- других оксигенатов (с температурой конца кипения не выше 210 °С)		-	10	10	10

Для дизельного топлива ужесточение нормативов коснулось, главным образом, содержание сернистых компонентов. Согласно стандартам ЕЭС их количество в дизельном топливе снижено в среднем с 350 до 10 ppm. Следует отметить, что для Западной Европы дизельное топливо играет более важную роль, чем для США. В целом в Европе потребление бензина не растет, в то время как спрос на дизельное топливо возрастает на 1,8-2,3% в год. Для котельного топлива в ЕЭС изменились также нормы по содержанию сернистых соединений – до 1% масс., что привело к созданию новых технологий.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Каковы тенденции в ужесточении экологических требований к автобензинам?
2. Особенности установления требований к автобензинам в Техническом регламенте.
3. Какие высокооктановые добавки разрешены к применению Техническим регламентом?
4. Каковы тенденции в ужесточении экологических требований к дизельным топливам?
5. Каковы тенденции в ужесточении экологических требований к котельным топливам?
6. Моторные топлива каких экологических классов разрешены к применению в России?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 11. ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ДОБАВКИ И ПРИСАДКИ К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ

Присадки, добавки и компоненты бензинов призваны улучшать товарные свойства топлива. Наиболее востребованы присадки, добавки и компоненты, улучшающие антидетонационные, антиокислительные и моющие свойства.

Постоянное ужесточение в различных странах и регионах мира законодательства по охране окружающей среды привело в последние годы к увеличению спроса на высококачественные экологически безопасные компоненты моторного топлива, например, оксигенаты, производство которых возможно из доступного сырья. К оксигенатам относятся спирты (метанол, этанол, изопропанол, изобутанол), метил-*трет*-бутиловый (МТБЭ), этил-*трет*-бутиловый (ЭТБЭ) и *трет*-амил-метиловый (ТАМЭ) и *трет*-амил-этиловый (ТАЭЭ) эфиры. ЭТБЭ и ТАЭЭ вызывают особый интерес, хотя они относительно дороги из-за высокой стоимости этанола.

Вовлечение в базовый бензин оксигенатов позволяет:

- снизить загрязнение воздушного бассейна, так как в бензине растёт содержание кислорода, способствующего дожигу оксида углерода в диоксид;
- снизить содержание в бензинах ароматических углеводородов, при сжигании которых образуются выхлопные газы, содержащие канцерогенные соединения;
- расширить ресурсы моторных топлив (понижить требования к октановым характеристикам традиционных углеводородных компонентов топлива);
- повысить степень сжатия двигателя, а следовательно его коэффициент полезного действия;
- снизить нагарообразование в двигателе.

В качестве добавок перспективны простые эфиры, поскольку они характеризуются хорошей совместимостью с топливом, гидролитической устойчивостью и высокими антикоррозионными свойствами. Низкое давление насыщенных паров эфиров позволяет вводить легкие углеводородные фракции в смесевое топливо и получать высокооктановые автомобильные бензины с улучшенными экологическими свойствами. Благодаря достаточно высоким октановым числам и низкому давлению насыщенных паров эфиры заменяют ароматику и бутаны в составе бензинов.

Метанол CH_3OH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ этанол прекрасно растворяются в бензине, имеют неплохие октановые числа смешения, но растворимы и в воде. А поскольку в товарных бензинах всегда есть вода, то спирт будет переходить в водную фазу и с ней отслаиваться. В резервуарах при хранении он окажется внизу. Чтобы этого не происходило, требуется добавка гомогенизатора, например, изобутилового спирта $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, а это уже дороже. С МТБЭ этой проблемы нет, он растворим только в бензине.

Низшие спирты имеют значительно более низкую, чем бензин теплоту сгорания. Это значит, что запас топлива в баке автомобиля должен быть увеличен либо чаще надо тратить время на заправку. МТБЭ имеет равную с бензином топливную характеристику.

Среди эфиров наибольшее распространение получил МТБЭ. Мировое потребление МТБЭ находится на уровне 20-22 млн т. в год.

Моюще-диспергирующие присадки выполняют следующие основные функции:

- солюбилизируют нерастворимые в топливе вещества, которые адсорбируются на поверхности частиц загрязнений, при этом образуется коллоидный раствор;
- пептизируют твердые частицы загрязнений, поддерживая их во взвешенном мелкодисперсном состоянии;
- ингибируют процессы окисления, предотвращая полимеризацию низкомолекулярных продуктов окисления и образование высокомолекулярных веществ, вызывающих интенсивное нагаро- и лакообразование на деталях агрегатов топливных систем двигателей.

Так как нагарообразование происходит в современном двигателе по всей топливной системе, то понадобились моющие присадки четвертого поколения, контролирующие очистку всех элементов двигателя.

Основными моющими компонентами этих присадок являются полиизобутенамины, полиэфирамины или композиции полиизобутенаминов с полиэфираминами (носители минеральные и синтетические масла). Они отличаются от применяемых ранее аналогичных продуктов для очистки клапанов узким молекулярно-массовым распределением, что позволяет обеспечить высокую эффективность при низких концентрациях присадки. В пакете присадок последнего четвертого поколения содержится модификатор трения, позволяющий уменьшить трение между верхней части цилиндра и поршневыми кольцами, т. е. в области, наиболее труднодоступной для смазывания. Благодаря этому двигатель расходует меньше топлива.

Положительный эффект от применения моющих присадок оказался настолько значительным и очевидным, что доля бензинов с моющими присадками в общем объеме бензинов, потребляемых в развитых странах, составляет от 50 до 100%.

Перспективным путем борьбы с нагарообразованием в камере сгорания – добавление в бензин противонагарных присадок: металлоорганических Cr-, Co-, Ba-, Al-, B-, Zn-, Ca-содержащих соединений. К таким соединениям относятся триметил- и трибутилфосфаты, бораты гликолей и др. Особенно эффективны в качестве присадок к бензинам фосфорсодержащие соединения, которые реагируют с продуктами сгорания с образованием фосфатов металлов, имеющих низкую электропроводимость. К таким присадкам относится трикрезилфосфат.

Для защиты металлических деталей бензиномасляных систем от химической и электрохимической коррозии в бензинах могут использоваться антикоррозионные присадки. Типичные ингибиторы коррозии – жирные и нафтеновые кислоты, их эфиры и соли, одновременно улучшающие противоизносные свойства. До настоящего времени антикоррозионные присадки не нашли применения при производстве российских бензинов.

Для улучшения качества дизельных топлив вводят присадки:

- повышающая цетановое число – изопропилнитрат (ИПН), нитрат, амил- или циклогексилнитрат в количестве 0,2-0,5 % (рост ЦЧ на 10-12 пунктов). Механизм действия этих присадок заключается в ускорении в цилиндре двигателя предпламенных реакций, приводящих к возникновению дополнительных центров воспламенения. Эти присадки позволяют улучшить пусковые свойства топлива и уменьшить нагарообразование;
- противоизносные – ПАВ или жирные кислоты в количестве 0,003-0,007%;
- противокоррозионные – щелочного типа, нейтрализующие кислородные соединения, в частности сульфонаты (БМП), в количестве 0,004 %;
- депрессорные – сополимер этилена с винилацетатом в количестве 0,02-0,10% (депрессия 20-25 °С), ТЮМИИ-77 и др. Эти присадки снижают температуры помутнения, застывания и температуры предельной фильтрации топлива.
- противодымные и антиокислительные присадки типа Агидол.

Высокие требования, предъявляемые к эксплуатационным свойствам современных масел, не могут быть обеспечены только подбором сырья и технологии его очистки. Для улучшения свойств масел (а иногда и придания новых, которыми масла не обладают) на стадии компаундирования в них вводят присадки.

Эффективность присадок зависит от глубины очистки масел, их природы и состава. Присадки в зависимости от типа и концентрации улучшают один или несколько показателей эксплуатационных свойств масел, но могут ухудшать при этом другие показатели. Поэтому необходимо выявлять побочное отрицательное действие присадок и искать способы устранения или ослабления этого действия. Перспективно использование

в маслах композиций присадок разного назначения. При этом важно установить оптимальное количественное соотношение отдельных компонентов.

В зависимости от назначения выделяют следующие группы присадок, улучшающих те или иные свойства масел: повышающие устойчивость масел к окислению – антиокислительные (иногда их называют ингибиторами окисления); повышающие смазочную способность масел – антифрикционные, противоизносные и противозадирные; способствующие защите металлов от коррозии – ингибиторы коррозии и противокоррозионные; не допускающие образования на деталях двигателя нагаров, лаков и осадков – моющие, или детергентно-диспергирующие; понижающие температуру застывания – депрессорные; улучшающие вязкостно-температурные свойства – вязкостные; повышающие устойчивость масел к воздействию грибков и бактерий – ингибиторы микробиологического поражения, или антисептики; предотвращающие вспенивание и эмульгирование масел – противопенные и деэмульгирующие; повышающие адгезию и предотвращающие растекание масел – адгезионные; улучшающие одновременно несколько эксплуатационных свойств масел – многофункциональные.

Антиокислительные присадки предохраняют углеводороды от окисления, взаимодействуя с образующимися свободными радикалами или переводя гидроперекиси в устойчивое состояние, обрывая и не допуская тем самым развития цепной реакции. Такие присадки относятся к группе ингибиторов окисления, наиболее широко применяемых в маслах.

Наиболее часто используют: ароматические амины – дифениламин, п-оксидифениламин, фенил- $\alpha(\beta)$ - нафтиламин (неозон А и Д.) и др.; алкилфенолы – ионол (дибутил-п-крезол ДБК, топанол), МБ-1, НГ-2246, $\alpha(\beta)$ – нафтол и присадки на их основе – ИНХП-21 и др.; (ДФ-1, ДФ-11, ВНИИ НП-354 и др. В зависимости от температурного диапазона работы масел антиокислители делят на низко- и высокотемпературные. В моторные масла вводят высокотемпературные окислители (ДФ-11, ВНИИ НП-354 и др.), в индустриальные, трансформаторные – низкотемпературные (ионол, дифениламин и др.). Диалкилдитиофосфаты (ДФ-11 и др.) задерживают процесс окисления на начальной стадии и в отличие от низкотемпературных антиокислителей значительно увеличивают индукционный период окисления.

Механизм действия сульфидов и алкилфосфитов (продуктов, не содержащих аминных и фенольных групп) заключается в разрушении гидроперекисей с последующим образованием стабильных молекул. Более сложным представляется действие диалкилдитиофосфатов металлов, которые на начальной стадии окисления углеводородов (как сами, так и продукты их термического превращения) тормозят процесс, деактивируя образующиеся радикалы.

Для повышения смазочной способности масел, проявляющейся в уменьшении трения, износа и задира металлических поверхностей, в масла вводят антифрикционные (уменьшающие коэффициент трения), противоизносные (понижающие износ трущихся поверхностей) и противозадирные (предотвращающие задиры контактных поверхностей) присадки. Противоизносные и противозадирные присадки в отличие от антифрикционных не просто образуют адсорбционный слой, а химически взаимодействуют с поверхностью металла.

В качестве антифрикционных присадок, адсорбирующихся на металлических поверхностях и уменьшающих силу трения, используют растительные и животные жиры, мыла, а также продукты окисления парафиновых углеводородов. Противоизносными и противозадирными присадками являются свинцовые соли жирных и нафтенных кислот, осерненные жиры и углеводороды (ОКМ, ОТП, АБЭС и др.), хлорированные углеводороды, а также органические вещества, содержащие в молекуле 2-3 полярные группы — атомы S, P, N (ЭФО, ЛЗ-309/2, ЛЗ-ТИБ-6 и др.).

Противоизносные свойства масел улучшают также некоторые высокотемпературные антиокислители – ДФ-11, ИНХП-21, МНИ ИП-22к и др.

Механизм действия антифрикционных присадок, проявляющийся в снижении коэффициента трения, связан с физической (при низких температурах) адсорбцией присадок на металлической поверхности. При этом толщина и устойчивость образующихся и сравнительно слабо закрепленных на поверхности пленок зависят от состава и строения присадок и контактируемых материалов, а также от условий трения. Антифрикционные присадки эффективны (предотвращают контакт поверхностей) только при умеренных режимах трения (низких нагрузках, температурах и скоростях).

Противоизносные и противозадирные присадки (полярные группы их молекул) химически взаимодействуют с металлом с образованием на трущихся поверхностях граничных слоев. Наряду с этим на поверхности металла возможно и адсорбционное понижение твердости металла, вызванное пластифицирующим действием присадки. При тяжелых режимах трения (высоких температурах и контактных нагрузках) молекулы присадки разлагаются с образованием соединений, химически реагирующих с металлом.

В последнее время в качестве противоизносных присадок получили распространение так называемые полимеры трения. Их особенностью является то, что они вступают в реакцию полимеризации на (вновь образуемых металлических поверхностях под воздействием локальных температур и давлений с образованием тонких полимерных пленок с высокими когезионными силами. В динамических условиях такие пленки непрерывно образуются и изнашиваются, однако поверхность металла экранирована ими постоянно.

Ингибиторы коррозии и противокоррозионные присадки. Металлические изделия при хранении и эксплуатации под воздействием окружающей среды подвергаются коррозии и разрушаются. Чтобы улучшить защиту металлов от коррозии, в масла вводят маслорастворимые органические вещества, препятствующие коррозии металлов в условиях атмосферного воздействия (электрохимической коррозии), – ингибиторы коррозии и под действием продуктов, содержащихся в маслах (химической коррозии), – противокоррозионные присадки.

В качестве ингибиторов коррозии используют соли нефтяных и синтетических сульфокислот (БСК, КСК), продукты взаимодействия сульфокислот и мочевины (БМП), продукты окисления петролатумов и церезинов (МНИ-3, МНИ-5, МНИ-7), нитрованный окисленный петролатум (НОП), кальциевые соли нитрованного масла (АКОР-1), производные алкенилянтарной кислоты (В-15/41, СИМ, ИНГА-1) и др. Применяют также комбинированные ингибиторы коррозии на основе присадок алкилфенольного и сульфонатного типа с добавлением СЖК (ингибитор коррозии КП). В качестве противокоррозионных присадок в основном используют серо- и фосфорорганические соединения – сульфиды, дисульфиды, фосфаты.

Механизм действия ингибиторов коррозии сводится к следующим процессам: вытеснению воды (электролита) с поверхности металла; удерживанию воды в объеме нефтепродукта; образованию на поверхности металла адсорбционно-хемосорбционных слоев ингибитора коррозии, гидрофобизирующих поверхность и препятствующих контакту электролита с металлом; торможению анодного и катодного коррозионных процессов разрушения металла образовавшейся защитной пленкой ингибитора коррозии.

При высоких температурах в результате химических превращении углеводородов и других причин в объеме масла и на деталях двигателя накапливаются углеродистые продукты, вызывающие пригорание поршневых колец, способствующие перегреву и повышенному износу деталей и в конечном итоге уменьшающие мощность и срок службы двигателя. Присадки, обеспечивающие чистоту деталей двигателя, получили название моющих. Основное назначение моющих присадок состоит в предотвращении отложения продуктов окисления и уплотнения на металлических поверхностях двигателя, уменьшении количества осадков и нагаров на его деталях.

Для предотвращения или смещения в область более низких температур) образования кристаллической решетки твердых углеводов и понижения температуры застывания масел в них вводят депрессорные присадки. Эти присадки улучшают низкотемпературные свойства масел, воздействуя только на кристаллы твердых углеводов и не влияя на характер изменения вязкости масла с температурой. Эффективность присадок определяется типом, строением молекулы и концентрацией депрессора, а также составом масла.

В качестве депрессорных присадок используют: продукты алкилирования нафталина или фенола хлорированным парафином (депрессор АзНИИ, АзНИИ-ЦИАТИМ-1, АФК, парафлоу), продукты конденсации алкилфенола с фталевым ангидридом или фталилхлоридом (сантопур и др.), высокомолекулярные полимеры эфиров метакриловой кислоты и одноатомных спиртов от C_7 до C_{16} – полиметакрилаты, продукты окисления парафиновых углеводов и их соли, поликонденсатные присадки. Обычно применяют не технические продукты, а высококонцентрированные растворы присадок в маслах.

Механизм действия депрессоров сводится к их адсорбции на поверхности частиц твердых углеводов, что препятствует росту последних и снижает сольватацию жидких углеводов кристаллизующимися частицами. Модифицирование поверхности твердых частиц увеличивает взаимодействие между ними и способствует получению более прочной и компактной их структуры.

Для того, чтобы предотвратить резкое изменение вязкости с температурой (увеличения индекса вязкости) и повысить прокачиваемость масел при низких температурах, в них вводят вязкостные присадки. Без их использования невозможно также получение северных, арктических и всесезонных масел. В качестве вязкостных присадок применяют, как правило, высокомолекулярные органические вещества – полиизобутилены молекулярной массы 5-20 тыс. (КП-5, КП-10, КП-20), полиметакрилаты – продукты полимеризации эфира метакриловой кислоты молекулярной массы 10-18 тыс. (ПМА В-1 и В-2) и виниполы молекулярной массы 9-12 тыс.

Перспективными вязкостными присадками являются сополимеры стирола и диенов, беззольные фосфорсеросодержащие присадки на основе эфиров метакриловой кислоты. Загущающая способность полимеров зависит от концентрации их в масле и молекулярной массы. При прочих равных условиях наибольшей загущающей способностью обладает полиизобутилен. Однако наилучшие вязкостно-температурные свойства характерны для масел, загущенных полиметакрилатами и сополимерами изобутилена со стиролом. При интенсивном механическом и термическом воздействии вязкостные присадки подвергаются деструкции, и загущающая способность их понижается. Чем выше молекулярная масса полимера, тем лучше его загущающая способность, но тем в большей степени он подвержен термомеханической деструкции. Во избежание ее в масла вводят антиокислительные присадки.

Многофункциональные и многокомпонентные присадки способны улучшать одновременно несколько эксплуатационных свойств масел. Синтезированы органические соединения, содержащие в молекуле наряду с металлами серу, фосфор, азот и другие полярные группы и улучшающие ряд основных свойств масел.

Способностью улучшать моющие, антиокислительные и противоизносные свойства моторных масел обладают присадки ВНИИ НП-370,371 – кальциевая (или бариевая) соль алкилзамещенного фенола формальдегидной конденсации. Аналогичным действием обладает и присадка ВНИИ НП-360 – смесь присадок ВНИИ НП-350 (алкилфенолят бария) и ВНИИ НП-354 (цинковая соль диалкилфенилдитиофосфорной кислоты). К многофункциональным присадкам относятся также ДФ-11 (антиокислительная, противоизносная и противокоррозионная), МАСК (моющая и антиокислительная), МНИ ИП-22к (моющая, противоизносная и противокоррозионная).

В последнее время в моторные и некоторые другие масла вводят уже не одну и не просто многофункциональную присадку, а композицию (пакет) присадок, выполняющих основные рабочие функции масла. Суммарная концентрация такой композиции (обычно 3-7 присадок) в масле может достигать до 20-25%. Используют различные сочетания присадок, в том числе металлосодержащих моющих с ингибиторами коррозии и антиокислительными присадками, беззольных моющих типа сукцинимидов с металлосодержащими моющими и противокоррозионными присадками; иногда к такой смеси добавляют и антиокислители. Часто в качестве одного из компонентов используют цинковые или бариевые соли диалкилдитиофосфорной кислоты. В состав большинства композиций присадок к моторным маслам в небольших количествах входит противопенная присадка ПМС-200А. Примером таких композиций являются сочетания присадок: ВНИИ НП-370, ПМС, ЛЗ-23к, ПМС-200А; ВНИИ НП-360, ПМС, ДФ-11; ЦИАТИМ-339, ПМС'Я, ВНИИ НП-354, ПМС-200А и др.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Какие высокооктановые добавки к автобензинам относятся к оксигенатам?
2. Охарактеризуйте свойства наиболее распространенных оксигенатов.
3. Какие присадки вводят в состав автобензинов?
4. Какие присадки вводят в состав дизельных топлив?
5. Какие присадки вводят в состав моторных масел?
6. От каких факторов зависит эффективность присадок?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ №12. ПУТИ ЭКОЛОГИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

В настоящее время 90 % мирового потребления энергии приходится на нефть (40%), газ (25%) и уголь (25%). Несмотря на значительную зависимость от ископаемых видов топлива, есть основания полагать, что весьма скоро одним из основных источников энергии будет водород.

На фоне современного экономического и экологического давления нефтеперерабатывающая промышленность должна занять более активную позицию и относиться к решению проблем как к возможности повысить свою конкурентоспособность и пробиться в лидеры развития энергетики. Так, на нефтеперерабатывающих предприятиях можно получать водород посредством газификации ископаемых видов топлива.

В настоящее время экологические проблемы нефтепереработчики решают по двум основным направлениям:

- 1) улучшение качества моторных топлив и других нефтепродуктов с целью повышения их экологической безопасности;
- 2) проведение природоохранных мероприятий непосредственно на технологических установках НПЗ.

Принятый Правительством России технический регламент по качеству нефтепродуктов позволит нефтепереработчикам более эффективно заниматься модернизацией НПЗ. Жесткие нормы приняты прежде всего по содержанию серы, ароматических углеводородов для обоих топлив, а для бензина дополнительно по содержанию бензола и олефинов. В США эти требования были приняты несколько ранее (в середине 90-х гг. XX в.), что позволило им в основном провести модернизацию своих НПЗ.

Ведущие страны мира (США, страны ЕЭС, Япония) наряду со строительством установок алкилирования, изомеризации, по производству оксигенатов, глубоких гидрочисток занимаются производством альтернативных видов топлива.

Введение новых требований к содержанию серы в моторных топливах привело к появлению новых технологических процессов. В частности, компания «Phillips Petroleum» разработала технологию удаления сернистых соединений из дизельных топлив (процесс Zorb SRT), основанную на применении регенерируемого растворителя, который вступает в реакцию с сернистыми соединениями и удаляет их. Достоинства процесса, по мнению разработчиков, следующие: достижение чрезвычайно низкого содержания серы, почти нулевой расход водорода, протекание реакции при невысоких температуре и давлении, обеспечение качества продукта по всем показателям, низкие капитальные и эксплуатационные затраты.

Компанией «Stone and Webster Inc.» и IFP разработаны технологии получения сверхмалосернистых бензинов и дизельного топлива. Речь идет о технологиях сверхглубокого обессеривания бензина ККФ и сверхглубокого обессеривания дизельного топлива. Сверхглубокое обессеривание бензина осуществляется в виде селективного гидрирования бензина ККФ в реакторе, в котором происходят реакции гидрирования диолефинов, изомеризации двойной связи олефинов, конверсии меркаптанов в более тяжелые соединения серы. Сверхглубокое обессеривание газойлей коксования и ККФ, а также продуктов висбрекинга осуществляется в двух вариантах: 1) одноступенчатый процесс высокого давления на никельмолибденовом катализаторе для снижения содержания серы и ароматических углеводородов, а также улучшения цетановых характеристик; 2) двухступенчатый процесс с комбинированными системами, содержащими никельмолибденовый катализатор с примесью благородных металлов для очень глубокого удаления серы.

На основании анализа технологий уменьшения серы в моторных топливах можно сделать следующие выводы:

- норма прибыли в нефтеперерабатывающей промышленности из-за ужесточения экологических требований будет уменьшаться;
- изменятся экономические характеристики установки замедленного коксования;
- все бензины крекинга будут нуждаться в гидрообессеривании до очень низкого содержания серы;
- потребуются новые установки для гидрообессеривания и деароматизации дизельных фракций;
- возрастет разность цен на малосернистую и высокосернистую нефть;
- повысится потребность в водороде.

В США (в основном) и ряде других стран (частично) для улучшения экологических характеристик автобензина и получения реформулированного бензина добавляют кислородсодержащие соединения (оксигенаты). Эту роль могут выполнять этиловый спирт (этанол) и ряд сложных эфиров.

Повышение экологической чистоты технологической схемы переработки углеводородного сырья связано прежде всего с недопустимостью выбросов любых загрязнителей природной среды как при работе отдельных аппаратов, реакторов и т.д., так и в их взаимосвязи. Наиболее высокому уровню такого повышения отвечают безотходные технологии (отходы производства полностью утилизируются и перерабатываются во вторичные материальные ресурсы).

Безотходное производство предполагает создание оптимальной технологической схемы с замкнутыми материальными и энергетическими потоками, а производственный цикл организуется таким образом, чтобы все воздушные и водные потоки, содержащие загрязнители, были изолированы от окружающей среды и действовали бы в замкнутом контуре, проходя через специальные системы их утилизации и переработки в товарные формы продукции, не оказывая отрицательного воздействия на среду обитания.

Из-за несовершенства технологий переработки углеводородного сырья, его аппаратного оформления, низкого уровня инженерных решений нефтеперерабатывающие производства допускают большое количество безвозвратных потерь нефти и нефтепродуктов, которые составляют сотни тысяч тонн в год в расчете на весь объем используемого сырья (нефть и газ).

К основным требованиям при создании безотходного нефтеперерабатывающего производства следует отнести:

1. комплексный подход к использованию углеводородного сырья (наряду с основными технологическими операциями обеспечения извлечения полезных, ненужных основному производству веществ с последующей их переработкой в товарную продукцию без нарушения санитарно-гигиенических требований);
2. системный анализ технологических процессов переработки нефти и газа, включающий четкую формулировку технологических целей (задач) и путей их достижения, критерии эффективности решения задач каждой стадии и в целом всей технологической схемы с одновременным учетом требований технологии, экономики и экологии (в комплексе всех объектов биосферы – водных ресурсов, атмосферы и почвы).

Вследствие создания высокоинтенсивных технологических процессов по переработке нефти и газа, а также установок большой единичной мощности возникли принципиально новые экологические требования как к созданию этих производств, так и к их размещению, а именно:

1. обеспечение высокой степени надежности функционирования во избежание аварийных выбросов вредных веществ в окружающую среду;
2. организация оптимальной работы каждого аппарата, системы и всей технологической схемы с учетом совокупных требований энерготехнологии, экономики и экологии;

3. оптимальное распределение нагрузок по аппаратам, реакторам, подсистемам и т.д., обеспечивающее наиболее полную регенерацию энергетических потоков и эффективное использование материальных ресурсов с целью полной утилизации всех возможных выбросов вредных веществ в окружающую среду;
4. оптимальное сочетание вновь размещаемой установки со всей совокупностью ранее действующих на этом заводе нефтеперерабатывающих производств по объему загрязнителей и взаимному влиянию на экологическую обстановку среды обитания.

При этом в связи с применением энерготехнологических систем существенно возросли сложность и жесткость связей между аппаратами, что обуславливает наличие высокого уровня надежности и устойчивости работы каждой реакционной системы и всего комплекса в целом с целью снижения вероятности аварийных остановок производства и осуществления технологического процесса в высокоэффективном оптимальном режиме без выбросов вредных веществ в окружающую среду.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. В чем заключается сущность экологизации нефтепереработки?
2. С чем связано большое количество безвозвратных потерь нефти и нефтепродуктов?
3. Какие изменения в нефтепереработке вызывает резкое ужесточение экологических требований?
4. Назовите технологии получения сверхмалосернистых моторных топлив.
5. Основные требования и перспективы создания безотходной нефтепереработки.
6. Новые экологические требования в связи с внедрением высокоинтенсивных технологических процессов и установок большой единичной мощности.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с.
2. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.3. Производство нефтяных смазочных материалов / В. М. Капустин, Б. П. Тонконогов, И. Г. Фукс. – М. : Химия, 2014. – 328 с.
3. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с.
4. Мейерс, Р.А. (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. / Р.А. Мейерс (ред.) ; [пер. с англ. 2-го изд.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
5. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с.
6. Переработка нефти : теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с.
7. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с.

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»**

для студентов направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
направленность (профиль) «Технология минеральных удобрений»

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	71
Цели и задачи самостоятельной работы магистрантов	72
Виды самостоятельной работы магистрантов	72
Самостоятельное изучение теоретического материала	72
Самостоятельное выполнение заданий	73
Иные формы самостоятельной работы	73
Контроль самостоятельной работы магистрантов преподавателями	74
Критерии оценки результатов самостоятельной работы	74
Список рекомендуемой литературы	74

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины «Технология процессов переработки углеводородного сырья» является формирование набора профессиональных компетенций ПК-5, ПК-6 выпускника магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология направленность (профиль) «Технология минеральных удобрений».

Основные задачи изучения дисциплины:

- заложить основу знаний по теории и практике процессов нефтегазопереработки;
- дать представления о перспективных процессах нефтегазопереработки;
- сформировать научный подход к компоновке технологических схем, подбору оборудования и условий проведения процессов переработки углеводородного сырья.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ МАГИСТРАНТОВ

Реализация образовательной программы подготовки магистрантов должна обеспечиваться доступом каждого обучающегося к библиотечным фондам и базам данных, формируемым по полному перечню дисциплин образовательной программы. Библиотека вуза должна иметь достаточное количество современных учебников и учебных пособий по всем циклам дисциплин и постоянно пополняться научной литературой и периодическими изданиями химико-технологического профиля. Во время самостоятельной подготовки обучающиеся должны быть обеспечены доступом к сети Интернет.

Объем времени, отведенный на внеаудиторную самостоятельную работу, находит отражение:

- в рабочем учебном плане – в целом по образовательной программе, по каждому блоку, по дисциплине (модулю);
- в рабочих программах учебных дисциплин (модулей) с распределением по разделам или конкретным темам.

Под самостоятельной работой магистрантов понимается планируемая учебная, учебно-исследовательская, а также научно-исследовательская работа, которая выполняется во внеаудиторное время по инициативе магистра или по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Самостоятельная работа проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений обучающихся;
- углубления и расширения теоретических знаний;
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развития познавательных способностей и активности: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности, организованности;
- формирования практических умений и навыков;
- развития исследовательских умений.

Задачи самостоятельной работы:

- овладение теоретическими знаниями о современных научно-технических и практических проблемах технологии переработки нефти;
- формирование опыта собственной поисковой, творческой, научно-исследовательской деятельности.

Самостоятельная работа способствует развитию ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального (в том числе научного) уровня.

ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ МАГИСТРАНТОВ

Основными видами самостоятельной учебной деятельности магистрантов являются:

- 1) предварительная подготовка к аудиторным занятиям, в том числе к тем, на которых будет изучаться новый, незнакомый материал;
- 2) своевременная проработка конспектов лекций;
- 3) подбор, изучение, анализ и, при необходимости, конспектирование рекомендованных литературных источников;
- 4) выяснение наиболее сложных, непонятных вопросов и их уточнение во время консультаций;
- 5) подготовка к зачету или экзамену;
- 6) выполнение собственных научных исследований, либо участие в научных исследованиях, проводимых на кафедре;
- 7) систематическое изучение периодической печати, научных монографий, поиск и анализ дополнительной информации по учебным дисциплинам.

Виды самостоятельной работы по дисциплине могут быть разделены на основные (аудиторные) и дополнительные (внеаудиторные).

Основные виды самостоятельной работы выполняются в обязательном порядке с последующим контролем результатов преподавателем, который проводит практические занятия.

Дополнительные (внеаудиторные) виды самостоятельной работы выполняются по выбору

магистра и заданию преподавателя без его непосредственного участия. Дополнительные виды самостоятельной работы по дисциплине рекомендуются тем магистрам, которые наиболее заинтересованы в изучении дисциплины.

К основным (обязательным) видам самостоятельной работы магистрантов при изучении дисциплины относятся:

- а) самостоятельное изучение теоретического материала;
- б) подготовка к практическим занятиям.

Дополнительными видами самостоятельной работы являются:

- а) подготовка презентаций по практическим занятиям;
- б) подготовка докладов и сообщений для выступления на занятиях;
- в) участие в ежегодной научно-технической конференции.

Дополнительные виды самостоятельной работы не являются обязательными и выполняются магистрами по собственной инициативе с предварительным согласованием с преподавателем, либо при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Самостоятельное изучение теоретического материала по дисциплине предусмотрено на всём протяжении курса. Такая работа сопровождает лекционные и практические занятия, текущий контроль и промежуточную аттестацию, и в то же время является отдельным видом самостоятельной работы.

Источники для самостоятельного изучения теоретического материала по дисциплине:

- учебники по предмету;
- курсы лекций по предмету;
- учебные пособия по отдельным темам;
- научные статьи в периодической печати и рекомендованных сборниках;
- научные монографии.

Умение магистрантов быстро и правильно подобрать литературу, необходимую для выполнения учебных заданий и научной работы, является залогом успешного обучения. Самостоятельный подбор литературы осуществляется при подготовке к практическим занятиям, при написании научных рефератов.

Выполнение самостоятельной работы на занятиях с проверкой результатов преподавателем позволяет магистрам усваивать изучаемый материал более глубоко, меняется отношение к лекциям, так как без понимания теории предмета, без хорошего конспекта трудно рассчитывать на успех в решении заданий. Это улучшает посещаемость как практических, так и лекционных занятий.

Для успешного освоения дисциплины необходимо самостоятельно детально изучить представленные темы по рекомендуемым источникам информации.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ

Задания для самостоятельной работы преимущественно содержатся в учебно-методическом комплексе дисциплины (практикум). Сдача выполненного задания производится преподавателю, ведущему практические занятия, в установленные сроки.

ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

К иным формам самостоятельной работы магистрантов относятся: подготовка сообщений, докладов, выступлений на «круглых столах», семинарах, конференциях. Если преподаватель поручил магистру подготовить доклад к семинару, сообщение или иное выступление, то самостоятельная работа по их написанию может проходить в следующей последовательности.

1. Нужно подобрать литературу, проконсультироваться у преподавателя по содержанию предстоящего доклада (выступления).
2. Необходимо изучить литературу, сгруппировать материал и составить подробный план доклада (выступления).
3. Следует написать полный текст доклада (выступления). Для выступления с докладом обычно отводится 10-12 минут, поэтому все содержание доклада должно быть не более 7-10 страниц.
4. Магистру рекомендуется продумать методику чтения доклада. При возможности следует

подготовить доклад с презентацией или раздаточным материалом.

5. Важно потренироваться в чтении доклада.

КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ МАГИСТРАНТОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ

Оценка самостоятельной работы магистранта влияет на итоговую оценку по дисциплине следующим образом: во-первых, оценка самостоятельной работы учитывается в такой форме текущего контроля, как опрос на практических занятиях; во-вторых, самостоятельная работа по предмету поощряется, и преподаватель может использовать (и, как правило, использует) оценку самостоятельной работы в качестве поощрительной составляющей на зачете или экзамене; в спорных моментах оценка самостоятельной работы может разрешить ситуацию в пользу обучающегося.

Контроль самостоятельной работы магистрантов предусматривает:

- соотнесение содержания контроля с целями обучения;
- объективность контроля;
- валидность контроля (соответствие предъявляемых заданий тому, что предполагается проверить);
- дифференциацию контрольно-измерительных материалов.

Основные формы контроля самостоятельной работы магистранта преподавателем:

1. просмотр и проверка продукта самостоятельной работы преподавателем;
2. самопроверка, взаимопроверка выполненного задания в группе;
3. обсуждение результатов выполненной работы на занятии;
4. письменный опрос;
5. индивидуальное собеседование.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Независимо от вида самостоятельной работы критериями оценки могут считаться:

- уровень освоения магистром учебного материала;
- умение магистранта использовать теоретические знания при выполнении практических задач;
- умение магистранта активно использовать электронные образовательные ресурсы, находить информацию, изучать ее и применять на практике;
- умение ориентироваться в потоке информации, выделять главное;
- обоснованность и четкость изложения материала;
- оформление материала в соответствии с требованиями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.2. Физико-химические процессы / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. – М. : Химия, 2015. – 400 с.
2. Капустин, В. М. Технология переработки нефти : в 4 ч. Ч.3. Производство нефтяных смазочных материалов / В. М. Капустин, Б. П. Тонконогов, И. Г. Фукс. – М. : Химия, 2014. – 328 с.
3. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учеб. пособие для вузов / С. А. Ахметов. – СПб. : Недра, 2013. – 544 с.

Дополнительная литература:

1. Мейерс, Р.А. (ред.). Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. / Р.А. Мейерс (ред.) ; [пер. с англ. 2-го изд.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
2. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы / Х. Анчита, Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. О.Ф. Глаголевой. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 384 с.
3. Переработка нефти : теоретические и технологические аспекты / под ред. Н. Г. Дигурова, Б. П. Туманяна. – М. : Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2012. – 496 с.
4. Мановян, А. К. Технология переработки природных энергоносителей : учеб. пособие / А. К. Мановян. – М. : Химия : КолосС, 2004. – 456 с.

Интернет-ресурсы:

1. <http://biblioclub.ru> – Университетская библиотека онлайн.
2. <http://e.lanbook.com> – Издательство «Лань».
3. <http://www.rsl.ru> – Российская государственная библиотека