

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ВНУТРІШНІХ СПРАВ
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки

ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ

з навчальної дисципліни
«Технологія виробництва і переробки нафтопродуктів»
вибіркових компонент
освітньо-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

Технології робіт та технологічне обладнання аеропортів

за темою № 6 – Покращення якості моторних палив

Харків 2022

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 30.08.2022 № 8

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 22.08.2022 № 1

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
Харківського національного
університету внутрішніх
справ з технічних дисциплін
Протокол від 29.08.2022 № 8

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 10.08.2022 № 1

Розробник:

1. викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, спеціаліст вищої категорії, викладач - методист Давітая О. В.

Рецензенти:

1. доцент кафедри автомобілів та тракторів Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, канд. техн. наук, Павленко О. В.

2. викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, спеціаліст вищої категорії, канд. хім. наук, Козловська Т. Ф.

План лекції

1. Ізомерізація легких бензинових фракцій.
2. Каталітичний риформінг.
3. Гідроочистка гасових та дизельних фракцій.
4. Гідроочистка бензинових та дизельних фракцій після каталітичного крекінга.

Рекомендована література:

Основна

1. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу : підручник. Львів : Львівська політехніка, 2020. 448 с.
2. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти та газу : навч. посіб. Львів : Львівська політехніка. 2013. 180 с.
3. Суярко В. Г. Прогнозування, пошук та розвідка родовищ вуглеводнів: підручник. Харків: Фоліо, 2015. 296 с.
4. Сіренко Г. О., Кириченко В. І., Сулима І. В. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів : монографічний підручник. Івано-Франківськ, 2017. 508 с.
5. Білецький В. С., Орловський В. М., Вітрик В. Г. Основи нафтогазової інженерії : підручник. Полтава, 2018. 415 с.

Додаткова

6. Зеркалов Д. В. Довідник споживача нафтопродуктів : посібник. Київ : Науковий світ , 2000. 196 с.

Інформаційні ресурси в Інтернеті

7. Офіційний сайт Верховної Ради України [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0594-19/>

Текст лекції

1. Ізомерізація легких бензинових фракцій

Легкі алканові (парафінові) вуглеводні, що містять в молекулі 5 і 6 атомів вуглецю, мають межі википання від 28 до 70°C. Ці вуглеводні є цінними для товарних бензинів, оскільки містять 16-17% мас водню (макимально серед всіх рідких вуглеводнів). Крім того, саме ці вуглеводні за рахунок низької температури кипіння забезпечують легкий запуск бензинових двигунів при низьких температурах. Єдиний недолік цієї фракції - висока схильність до детонації при стисненні паливно-повітряної суміші в бензиновому двигуні.

Відзначимо, що стійкість компонентів бензинів до детонації оцінюють так званім октановим числом. Умовно прийнято вважати антидетонаційну

стійкість нормального гептану рівною нулю, а цей же показник для 2,2,4-триметилпентана (і - октану) - рівним 100 одиницям. Низьке октанове число фракції 28-70 °С пояснюється тим, що в ній переважають нормальний пентан (з октановим числом 61) і нормальний гексан (з октановим числом 25), сумарний вміст яких становить до 70% мас на фракцію. А ось октанове число розгалужених молекул парафінів (і-алканів) знаходиться в межах 89-96 одиниць. Але їх у фракції 28-70 °С не більше 30% мас, тому октанове число фракції зазвичай коливається в межах 60-70 одиниць.

Якщо легку частину бензинової фракції (її іноді називають легкою нафтою) піддати ізомеризації (розгалуження молекул нормальних вуглеводнів), можна значно підвищити її октанове число, зберігши при цьому високий вміст водню у фракції.

Завдання підвищення октанового числа легкої частини прямогонної бензинової фракції вирішується на установках ізомеризації (рис.1).

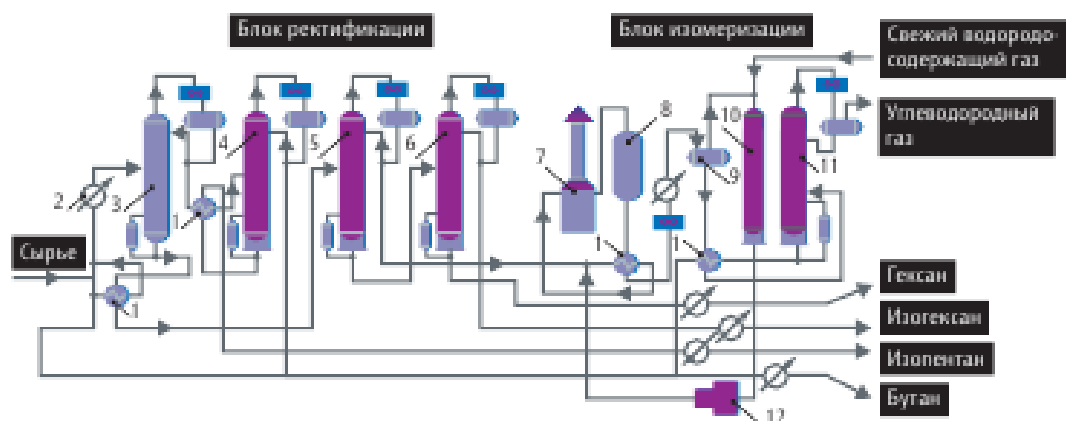


Рис.1 – Високотемпературна ізомеризація

1 – теплообмінник; 2 – холодильник; 3 – ізопентанова колонна; 4 – бутанова колонна; 5 – пентанова колонна; 6 – ізогексанова колонна; 7 – піч; 8 – реактор; 9 – сепаратор; 10 – адсорбер; 11 – стабілізуюча колонна; 12 – компресор

На рис. 1 представлена схема установки ізомеризації. На цій установці сировина (фракція 28-70 °С) попередньо осушується на цеоліті або силікагелі і після нагрівання в печі подається в реактор, заповнений каталізатором. Каталізатор є гранули різної форми розміром 2-3 мм. Гранули складаються з оксиду алюмінію, на який нанесена платина. Сировина повільно рухається через нерухомий шар каталізатора. Оскільки сировина містить досить велику кількість цільових продуктів – ізопентана і ізогептана, - їх попередньо відокремлюють від сировини на спеціальних ректифікаційних колонах, а потім додають в цільовий продукт.

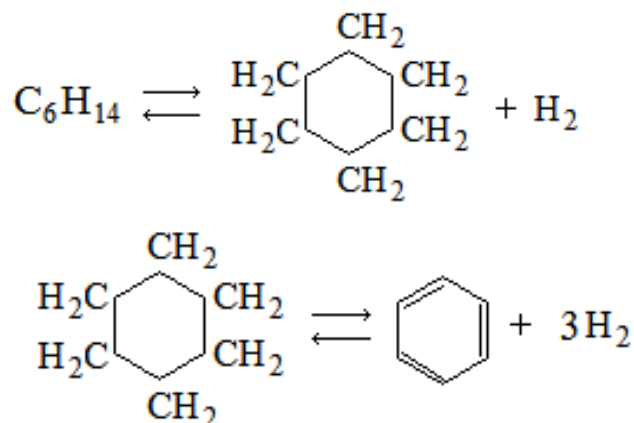
Ізомерізати (цільові продукти установок ізомеризації) є найціннішими компонентами товарних бензинів, які забезпечують високі екологічні та теплотворні характеристики, хороші пускові властивості і високе октанове число.

Ізомеризати є компонентами, що забезпечують бензинам відповідність найвищим екологічним класам. За сукупністю властивостей вони значно перевершують продукти установок риформінгу - риформата.

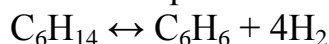
2. Каталітичний риформінг.

Велике значення в нафтохімічній промисловості мають ароматичні вуглеводні, які є високооктановим паливом і цінною сировиною для хімічної промисловості. Кількість бензолу, який виробляється під час коксування вугілля та перегонки нафти, явно недостатня, тому його виробляють ще і синтетичним способом (риформінгом) з нафтових або парафінових вуглеводнів. Існує два види риформінгу: платформінг – якщо каталізатором є платина (0,3-0,4% на оксиді алюмінію) і гідроформінг – якщо каталізатором є оксид молібдену (10% на оксиді алюмінію). Кращим видом є платформінг, бо платиновий каталізатор працює довше і дає більший вихід ароматичних вуглеводнів. Крім ароматичних вуглеводнів утворюються також ізопарафіни.

Процес ароматизації парафінових вуглеводнів здійснюється у дві стадії: циклізації і дегідрування



Сумарну реакцію записують таким рівнянням



Із гептану відповідно утворюється толуол



Для ароматизації нафтових вуглеводнів здійснюють лише процес дегідрування. Реакції ароматизації парафінових і нафтових вуглеводнів ендотермічні, тому підвищення температури сприяє збільшенню виходу ароматичних вуглеводнів з одночасним збільшенням виходу коксу, який відкладається на каталізаторі. Зменшення коксоутворення досягається збільшенням тиску. Під час ароматизації парафінових вуглеводнів процес здійснюють при температурі 500⁰С і тиску (15-20)·10⁵ Па, а при ароматизації нафтових вуглеводнів—при температурі 550⁰С і тиску (30-60)·10⁵ Па.

При всіх способах каталітичного риформінгу поряд з рідкими продуктами одержуються гази, які містять водень, метан, етан, пропан, бутан. Ці гази можна використовувати як сировину для органічного і неорганічного синтезів аміака, метанолу і інших сполук. Вихід газів каталітичного риформінгу складає 5-15% від маси сировини.

У якості сировини каталітичного риформінгу застосовують бензинові фракції з початком кипіння 60°C і вище і кінцем кипіння не вище 180°C . Бензини з початком кипіння нижче 60°C не має змісту піддавати риформінгуванню, так як тут не міститься ні цикланів, ні алканів здатних перетворитися у ароматичні вуглеводні, а є тільки вуглеводні з числом атомів карбону менше 6, які перетворюються у вуглеводневий газ. Це баластні фракції, які підвищують навантаження установки, збільшуючи вихід газу, причому на газоутворення витрачається водень. Застосування фракційного складу сировини вище 180°C приводить до більших відкладів коксу на каталізаторах.

При риформінгу відбуваються в основному такі основні хімічні реакції:

1. Парафін перетворюється в ізопарафіни (реакція ізомеризації).
2. Парафін перетворюється в нафтени (реакція циклізації).
3. Нафтени перетворюються в ароматику (реакція дегідрування).

Протікають також деякі побічні реакції:

1. Частина парафінів і нафтенів піддається крекінгу, перетворюючись при цьому в вуглеводневі гази.
2. Частина нафтенів і ароматичних вуглеводнів втрачає бічні ланцюги, які при цьому також перетворюються в вуглеводневі гази.

Найважливіший момент, який слід запам'ятати, - це те, що парафіни і нафтени перетворюються в ароматичні сполуки і деякі ізомери.

Устаткування

Ви можете подумати, що для здійснення цих складних перетворень використовується яке-небудь незвичайне обладнання. Насправді потрібен незвичайний каталізатор, який на цей раз складається з оксиду алюмінію (Al_2O_3), силікагелю (SiO_2) і платини (Pt). Платини потрібно не так уже й мало (на кілька мільйонів доларів для однієї риформінг-установки – вміст в каталізаторі 0,3-0,65%), тому каталізатор заслуговує великої уваги. Збільшення вмісту платини підвищує активність каталізатору та октанове число бензину, сповільнює утворення коксу на поверхні каталізатору.

Існує кілька способів приведення вуглеводневої сировини в контакт з каталізатором. Тут ми роздивляємо варіант, який називається процес з нерухомим шаром каталізатора, так як в цьому випадку вуглеводні просочуються крізь шар каталізатора, що знаходиться в реакторі.

Для найбільш ефективного протікання кожної з реакцій, потрібні різні умови роботи установки (Рис. 2), тобто різні тиски, температури і тривалості перебування сировини в реакторі. Тому використовують три послідовних реактора, і кожен з них виконує свою роботу. Тиск в реакторах - (14-35 атм), температура – $480 - 520^{\circ}\text{C}$. Реактори зазвичай мають характерну сферичну форму. У першому реакторі поглинання тепла особливо значне, оскільки вміст нафтенів у сировині достатньо високий, а в останньому навпаки. Щоб зробити підведення тепла більш рівномірним, каталізатор розподіляють в реакторах не рівномірно: в першому за ходом сировини реакторі – найменша кількість каталізатора, а в останньому – найбільша.

Сировина (попередньо очищена від гетероорганічних сполук на установці гідроочистки) стискають до певного тиску, нагрівають і подають в перший реактор, де вона просочується крізь шар каталізатора і виходить з нижньої частини реактора. Ця

процедура повторюється ще двічі в двох наступних реакторах. Потім продукт пропускають через холодильник, де більша його частина скраплюється. Скраплення потрібно для того, щоб відокремити багатий воднем газ і направити його на рециркуляцію. Це досить важливий момент, якого варто присвятити кілька слів.

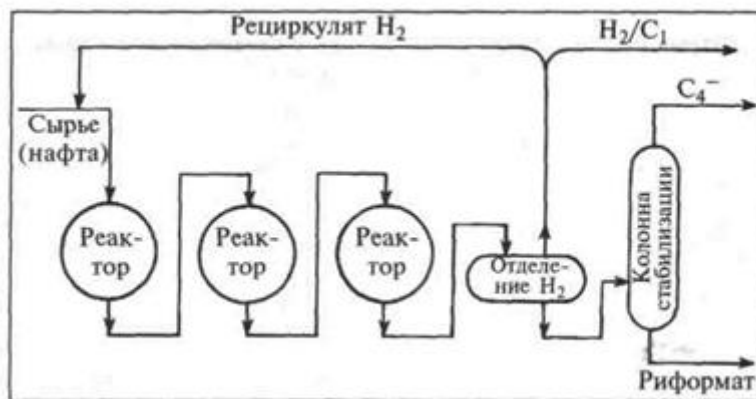


Рис. 2 – Технологічна схема установки каталітичного риформінгу

Водень є важливим побічним продуктом каталітичного риформінгу. Погляньте ще раз на хімічні реакції. Більшість з них супроводжується виділенням водню, тому що в ароматичних вуглеводнях його менше, ніж в парафінових або нафтинових. Але водень тут же і споживається. Його потрібно підмішувати до сировини, щоб в реакторах постійно зберігалася його висока концентрація. В цьому випадку атоми вуглецю не осідають на каталізаторі, як при каталітичному крекінгу. Замість цього вуглець реагує з воднем з утворенням вуглеводневих газів.

Повернемося до обладнання. Потік водню частково направляється на установку газофракціонування, а частково повертається в процес. Рідкий продукт з нижньої частини сепаратора направляється на поділ в колону стабілізації, яка є не чим іншим, як дебутанізатором (бутанової колоною). Нижня фракція, риформат (або каталізат) відділяється в цій колоні від вуглеводневих газів (до бутану), які піднімаються вгору і направляються на ГФУ насиченого газу.

Регенерація

Через деякий час роботи установки активність каталізатора падає. Це призводить до зниження октанового числа риформату і зменшення його виходу на одиницю об'єму сировини.

Раніше установки риформінгу зупиняли для регенерації каталізатора, але потім був розроблений безперервний режим, який здійснюється за рахунок додавання ще одного реактора. У будь-який момент часу три реактора знаходяться в роботі, а четвертий - у режимі регенерації каталізатора. Регенерація здійснюється шляхом подачі гарячого повітря, який видаляє з поверхні каталізатора вуглець, перетворюючи його у відповідні монооксид і діоксид. Для відновлення каталізатора реактор потрібно виводити з процесу всього на 30 годин; таким чином, процес майже завжди ведеться зі свіжим каталізатором.

Незважаючи на постійну регенерацію, через певний проміжок часу активність каталізатора все ж падає. При високих температурах регенерації пори каталізатора руйнуються. В результаті кожні 2-3 роки процес доводиться зупинити для заміни

каталізатора. Помітну роль в ході процесу каталітичного риформінгу відіграє активність каталізатора. Чим більша активність, тим інтенсивніше проходить процес риформінгу і тим вище октанове число каталізату. При переході до більш активних каталізаторів у процесі риформінгу підтримують м'якші умови.

Параметри процесу

Температура процесу риформінгу знаходиться в межах 470...520°C. Зниження температури при інших рівних умовах призводить до збільшення виходу бензину, зниження виходу газів, зменшення коксоутворення, але водночас і до зменшення кількості ароматичних вуглеводнів у бензині і, як наслідок, до зниження його октанового числа. При надмірному підвищенні температури посилюється коксоутворення на поверхні каталізатора, а також збільшується вихід газів внаслідок проходження реакцій гідрокрекінгу.

Якість сировини відіграє велику роль в процесі каталітичного риформінгу. З точки зору групового вуглеводневого складу доброю є сировина з високим вмістом циклоалканових (нафтонових) вуглеводнів. Чим більше у сировині риформінгу циклоалканів та аренів, тим вищий вихід каталізату. Щодо фракційного складу, то оптимальними є бензинові фракції 85-180°C або 105-180°C. Чим вищою є температура початку кипіння, тим нижчою може бути температура процесу риформінгу.

Тиск (при збільшенні тиску – зменшується газоутворення та коксоутворення) і час перебування сировини в реакторі. Завдання маніпуляції полягає в дотриманні балансу між кількістю продукту риформінгу і його якістю: при збільшенні октанового числа вихід продукту риформінгу в об'ємних% знижується. Відповідно збільшується вихід газоподібних продуктів. Таким чином, процес каталітичного риформінгу повинен бути ідеально узгоджений з операціями по компаундуванню бензину і з роботою інших установок, де продуктами є компоненти бензину.

Продукти процесу

Продуктами установки каталітичного риформінгу є водневмісний газ, вуглеводневі гази, головка стабілізації та рідка фракція - каталізат (риформат). У результаті попереднього гідроочищення сировини одержують також сірководень в невеликій кількості.

Каталізат риформінгу - це бензинова фракція з октановим числом 85 і вище за моторним методом. Він містить 50...70 % мас. ароматичних, біля 30 % мас. парафінових, 10... 15 % мас. нафтонових та 1...2 % мас. ненасичених вуглеводнів. Каталізат використовують як високооктановий компонент бензину. При виробництві індивідуальних ароматичних вуглеводнів (ароматичний риформінг) їх виділяють з каталізату шляхом екстракції.

Вуглеводневі гази та головка стабілізації містять насичені вуглеводні C₁-C₄, їх направляють на розділення, а одержані продукти використовують за схемою переробки нафтозаводських газів.

Водневмісний газ (ВВГ). Основний компонент ВВГ - водень, що виділяється в результаті цільових реакцій риформінгу (дегідрування шестичленних нафтенів, дегідроциклізації парафінів). Його вміст у водневмісному газі може досягати 90 % об. і більше. ВВГ частково використовують для поповнення втрат циркулюючого водневмісного газу, а основну його частину направляють на установки гідроочищення

та гідрокрекінгу нафтопродуктів.

Сірководень, що в невеликій кількості одержується на блоці попередньої гідроочистки сировини, використовують як сировину для виробництва сірки.

Властивості бензино-лігроїнових фракцій (Нафти), які використовуються як сировина, вірніше їх груповий склад, виражений у змісті парафінів, олефінів, нафтенів і ароматики, також впливає на вихід і якість продукту. Груповий аналіз Нафти є важливим фактором в оцінці якості сирої нафти.

Ароматика. Каталітичний риформінг - основне джерело бензолу, толуолу і ксилолов. Процес виділення цих компонентів в індивідуальному вигляді буде розглянуто окремо в одній з наступних глав.

Резюме. Каталітичний риформінг є важливим процесом перетворення бензинів з низьким октановим числом в продукт з високим октановим числом, який може бути використаний як компонент автомобільного бензину. Груповий склад сировини зміщується від парафінов і нафтенів в сторону ароматики і, таким чином, з'являється можливість використовувати високі октанові числа ароматики. На жаль, чим вище октанове число риформата, тим нижче його вихід і тим більше утворюється газ.

3. Гідроочистка гасових та дизельних фракцій.

В сучасних паливах вміст сірки і ароматичних вуглеводнів обмежується дуже низькими концентраціями. Так, в дизельному паливі вміст сірки не повинні перевищувати 0,001 % мас. В прямогонній же дизельній фракції 200-360 °С з нафти сірки перевищує 0,5 %. Крім того в цій фракції багато біциклічних ароматичних вуглеводнів і їх зміст обмежується вимогами технічного регламенту до палив типу Євро-5 не більше 8,0% за мас.

Такі жорсткі вимоги обумовлені, перш за все, екологічними нормативами дизельних двигунів. Для досягнення необхідного рівня якості дизельні фракції піддають гідроочистки. Приставка «гідро» в даному випадку від латинського найменування водню - Hydrogenium - народжує воду.

При високій температурі і тиску на каталізаторі водень пов'язує сірку, переводячи її в сірководень, а також насичує ароматичні вуглеводні воднем, перетворюючи їх в нафтеніві.

На рис. 3 представлена схема установки гідроочищення. В цілому вона дуже схожа на установку гідрокрекінгу, тільки тиск і температура в системі значно нижче.

Прямогонна дизельна фракція потрапляє безпосередньо на установку гідроочищення, нагрівається до необхідної температури і подається в реактор. Реактор являє собою вертикальний циліндричний апарат, майже повністю заповнений шаром нерухомого каталізатора. Каталізатори гідроочистки представляють собою циліндричні гранули довжиною до 6 мм і діаметром до 5 мм. Основою гранул є оксид алюмінію, на який нанесені оксиди молібдену, нікелю або кобальту. Каталізатори мають дуже розвинену поверхню - до 200 м²/г.

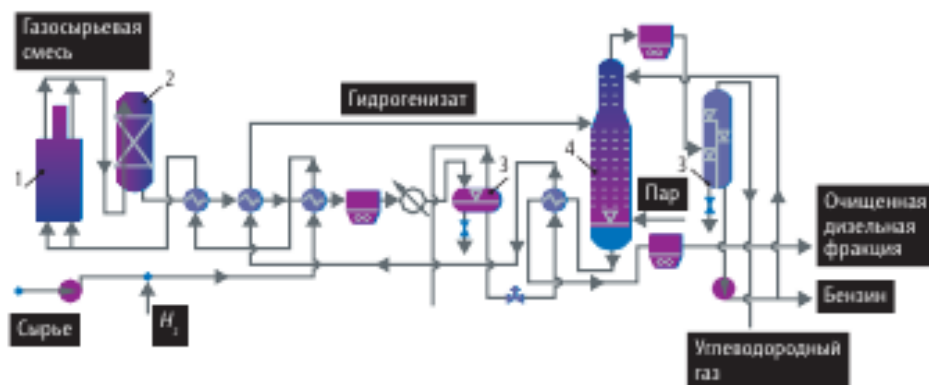


Рис. 3 – Схема установки гідроочистки дизпалива та бензина
1 – пічч; 2 – реактор; 3 – сепаратор; 4 – стабілізаційна колонна

При повільному просуванні сировини крізь шар каталізатора (об'ємна швидкість подачі сировини 3-5 л / ч) під високим тиском водню відбувається насичення ароматичних вуглеводнів і видалення з них сірки у вигляді сірководню. Сірководень далі виводиться з установки і відправляється на спеціальні печі (печі Клауса), де виробляється комова елементарна сірка.

Цільовим продуктом гідроочищення є гідрогеніза́т (до 97% мас на сировину) - майже товарне дизельне паливо (в нього ще потрібно додати присадки для поліпшення експлуатаційних характеристик).

4. Гідроочистка бензинових та дизельних фракцій після каталітичного крекінга.

Бензинова фракція після процесу каталітичного крекінгу містить велику кількість олефінових та дієнових вуглеводнів (Рис.4). Вони утворилися в результаті крекінгу (розриву) молекул великого розміру.

Вміст олефінових (і тим більше дієнових) вуглеводнів в бензинах обмежений. Наприклад, в бензинах класу Євро-5 вміст олефінових вуглеводнів обмежений 18,0% мас. Крім того, іноді в бензинах каталітичного крекінгу вміст сірки перевищує 0,001% мас. Тому для досягнення необхідних показників бензини каталітичного крекінгу піддають гідродочи́стці. Установка в цілому схожа на установки гідроочищення дизельних палив, тільки температури значно нижче. У підсумку в доочищеній бензиновій фракції знижується не тільки вміст олефінових вуглеводнів, а й сірки (наприклад, з 0,004% мас до 0,0004% мас). Тільки така гідродочищена бензинова фракція дозволяє виробляти бензин класу Євро-5 і вище, в якому вміст сірки обмежено 0,001% мас. Аналогічну процедуру з тими ж цілями, тільки на іншій установці, проходить і дизельна фракція, отримана на установці каталітичного крекінгу. В цілому установки гідродочи́сткі відносяться до розряду суперсучасних, оскільки виробляють компоненти моторних палив найвищих якісних показників.

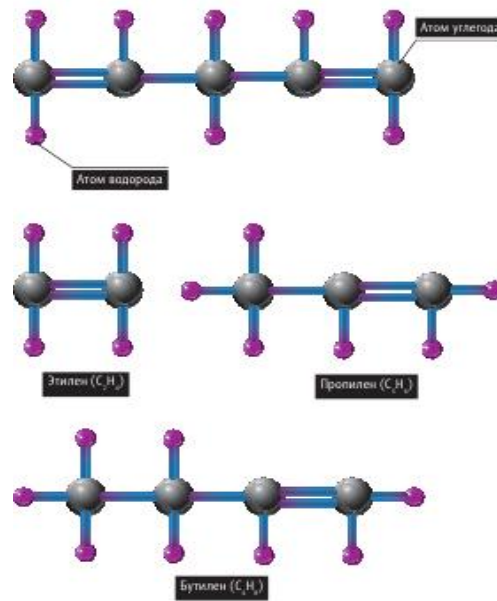


Рис. 4 – Структура олефінових і дієнових вуглеводнів

Якщо піддати парафіни в паливі і-мерізації, вирішуються відразу кілька проблем: в паливі зберігається високий вміст водню, воно має низьку температуру застигання і немає необхідності купувати і вводити в паливо дорогі депресорні присадки.

В результаті різко зростає випуск не тільки зимових, а й арктичних дизельних палив.