

**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»
обов'язкових компонент
освітньо-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

272 Авіаційний транспорт

(Технології робіт та технологічне обладнання аеропортів)

за темою № 5 – Поглиблена переробка нафти

Кременчук 2023

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 22.02.2024 № 2

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 17.01.2024 № 6

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
Харківського національного
університету внутрішніх
справ з технічних дисциплін
Протокол від 22.02.2024 № 2

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 12.12.2023 № 8

Розробник:

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, к.т.н., доцент Павленко О. В.;*
- 2. Професор навчального відділу КЛК ХНУВС, к.х.н., доцент Козловська Т. Ф.*

План лекції

1. Історія розвитку деструктивних процесів.
2. Деструктивні процеси глибокої переробки нафти.
3. Установки вісбрекінгу та коксування.
4. Процеси каталітичного крекінгу.
5. Установка гідрокрекінгу.

Рекомендована література:

Основна

1. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу : підручник. Львів : Львівська політехніка, 2020. 448 с. . URL : <https://odnb.odessa.ua/vnn/book/2491> (дата звернення: 19.07.2023).
2. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти та газу. навчальний посібник. Львів: Львівська політехніка, 2013. 180 с.
URL :<https://vlp.com.ua/node/10089> (дата звернення: 10.07.2023).
3. Суярко В. Г. Прогнозування, пошук та розвідка родовищ вуглеводнів: підручник. Харків: Фоліо, 2015. 296 с. URL : <https://ekhnuir.karazin.ua/items/a82b8326-70c8-49bc-b0a0-a4599ad553c1> (дата звернення: 25.07.2023).
4. Властивості нафти та нафтопродуктів. Ч.1 : навч. посіб. / О.В. Давітая та ін. Кременчук, 2019. 74 с. URL: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe (дата звернення: 25.07.2023).
5. Сіренко Г.О., Кириченко В.І., Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів : монографічний підручник. Івано-Франківськ, 2017. 508 с.
URL: <https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2020/09/Pidruchnyk-Sirenko.pdf> (дата звернення: 07.08.2023).
6. Білецький В. С., Орловський В. М., Вітрик В. Г. Основи нафтогазової інженерії : підручник. Полтава, 2018. 415 с.
URL: <https://repository.kpi.kharkov.ua/server/api/core/bitstreams/8d67d6fa-2d73-4326-9156-6f0237f6c470/content> (дата звернення: 01.08.2023).

Додаткова

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

Інформаційні ресурси в Інтернеті

1. Офіційний сайт Верховної Ради: URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0594-19/> (дата звернення: 11.08.2023).

Текст лекції

1. Історія розвитку деструктивних процесів.

Наукові основи деструктивних процесів переробки нафти розроблені зусиллями великого числа вітчизняних і зарубіжних спеціалістів. Так, в Росії вже до початку XX століття В. Н. Іпатьєвим і Н.Д.Зелінським були створені наукові школи в галузі переробки вуглеводнів, закладені теоретичні і технологічні основи різних каталітичних процесів. Роботи В. Н. Іпатьєва були продовжені його учнями в Державному інституті високих тисків.

Не випадково в США загальноприйнятою є думка, що Росія породила трьох великих вчених-хіміків: М. В. Ломоносова, Д. І. Менделєєва і В. Н. Іпатьєва.

Перша фундаментальна монографія, узагальнююча досягнутий на початку XX століття рівень знань з переробки нафти, вийшла в Росії - Л. Г. Гурвич «Наукові основи переробки нафти», 1913 р

Учнями М. Д. Зелінського розроблена теорія гетерогенного каталізу (А. А. Баландін і ін.). Розвиток уявлень в області дегідроциклізації вуглеводнів завершується створенням процесу каталітичного риформінгу бензинів.

У Всесоюзному науково-дослідному інституті по переробці нафти - ВНДІ НП (до 1954 р - ЦИАТИМ) розроблені основні принципи технології каталітичного крекінгу і гідрогенізаційних процесів, покладені в основу промислових систем каталітичного крекінгу, гідроочищення, гідрокрекінгу.

В області хімії і технології процесу каталітичного крекінгу великі дослідження виконані в Грозненському нафтовому науково дослідному інституті (Грозний), де розроблені ефективні варіанти цього процесу, освоєно сучасні промислові системи каталітичного крекінгу вакуумних дистилятів.

Слід зазначити, що перший патент, в якому були закладені основні технічні рішення процесу термічного крекінгу під тиском, був отриманий російськими інженерами В. Г. Шуховим ще в 1891 р. Установка Шухова-Гаврилова могла служити для прямої перегонки нафти і для крекінгу, в залежності від тривалості перебування сировини в трубах. Однак промислового застосування патент Шухова-Гаврилова не отримав.

Перша промислова крекінг-установка почала працювати в США в 1913 р. (Куб Бартона), а в 20-х роках число установок крекінгу (під тиском і парофазного) в цій країні швидко зростає.

Початковим призначенням процесу було отримання автомобільного, а потім авіаційного бензину і тракторного гасу.

У тридцяті роки з'явилися нові каталітичні процеси, які вплинули на розвиток виробництва моторних палив. У 1932 р Р. Пайнс розробив процес сірчаноокислотного алкілування ізобутану бутеном з отриманням технічного і-октану (алкилату) - найважливішого високооктанового компонента бензину, і в 1936 р Е. Гудри створив процес каталітичного крекінгу з використанням таблетованого алюмосилікатного каталізатора (в стаціонарному шарі) для отримання високооктанового бензину з газойлевих фракцій. З 1940 р почалося

промислове освоєння цього процесу, який зіграв велику роль в забезпеченні воюючих армій високооктанових бензином. У 1942 р спеціалісти компанії Стандарт Ойл вдосконалили процес каталітичного крекінгу: була побудована установка з «киплячим» шаром мікросферичних каталізатора.

В даний час каталітичний крекінг є найбільш важливим серед каталітичних процесів переробки нафти.

Починаючи з 40-х років на НПЗ США і Західної Європи набувають поширення процеси гідрогенізаційного облагородження нафтових дистилятів. Ці процеси, об'єднані загальною назвою гідроочистка, дозволяють видаляти сірчисті з'єднання з бензинових і дизельних фракцій, а також з вакуумних дистилятів, що забезпечує отримання глибокоочищених бензину для каталітичного риформінгу, товарного малосірчаного дизельного палива і авіагасу, а також облагороджених вакуумних дистилятів - сировини процесу каталітичного крекінгу і виробництва олив.

Процеси гідроочищення базуються на використанні алюмокобальтмолібденових і алюмонікельмолібденових каталізаторів, стимулюючих при підвищеному тиску водню (3-5 М Па) глибоке перетворення гетероатомних з'єднань, а також гідрування олефінових і частково ароматичних вуглеводнів.

Одночасно з процесом гідроочищення НПЗ у всьому світі освоїли процеси каталітичного риформінгу прямогонного бензинів. Протягом 50-60-х років різні модифікації цього процесу стають основою для виробництва високооктанових бензинів. Поряд з бензинами і ароматичними вуглеводнями процес каталітичного риформінгу дозволяв отримувати значну кількість водню, що сприяло подальшому розвитку гідрогенізаційних процесів.

В цей же період отримує розвиток і процес ізомеризації легких бензинів (в основному - вуглеводні C_5-C_6), що забезпечує перетворення низькооктанових прямогонних фракцій в високооктановий компонент товарних бензинів.

У 1959 р в промисловій практиці зарубіжних НПЗ набув користування новий каталітичний процес - гідрокрекінг (корпорація Шеврон, процес «ізокрекінг»). Цей процес дозволяє отримувати значні кількості світлич нафтопродуктів самої високої якості. Завдяки наявності дешевого водню на сучасних НПЗ (з установок каталітичного риформінгу бензинів) процес гідрокрекінгу отримав швидке визнання в усьому світі. Незважаючи на високі капітальні вкладення установки гідрокрекінгу в 70-80 роки побудовані на багатьох НПЗ.

Велику роль в удосконаленні процесів каталітичного крекінгу і гідрокрекінгу зіграли нові високоефективні каталізatori на основі цеолітів (молекулярних сит). Ці каталізatori сприяють суттєвому підвищенню виходу світлич нафтопродуктів, зокрема, в каталітичному крекінгу цеолітовмістні каталізatori забезпечують збільшення виходу високооктанового бензину з вакуумних дистилятів при незначній реконструкції установок. В процесі гідрокрекінгу також досягається більш глибоке перетворення вихідної сировини з отриманням високоякісних продуктів.

2. Деструктивні процеси глибокої переробки нафти.

Деструктивні процеси переробки нафти за рахунок розкладання висококиплячих фракцій дозволяють істотно збільшити вихід світлих нафтопродуктів. З точки зору максимального підвищення виходу високоякісних компонентів моторних палив найбільш ефективна каталітична і гідрогенізаційна переробка вакуумних дистилатів, тобто освоєння процесів каталітичного крекінгу і гідрокрекінгу.

Однак використання цих процесів в перспективних схемах глибокої переробки нафти в значній мірі залежить і від розвитку промислової технології переробки нафтових залишків - мазутів і гудронів, а також від виробництва водню.

Процеси деструктивної переробки нафтової сировини можуть бути умовно поділені на каталітичні, термічні і гідрогенізаційні, які в ряді випадків поєднуються зі стадією попередньої підготовки сировини методами деасфальтизації, адсорбційної очистки та гідроочищення, а також комбіновані (гідровісбрекінг, термічний гідрокрекінг і ін.).

До процесів, спрямованих на облагородження нафтових залишків, слід віднести також сольвентні і адсорбційні технології. Під каталітичними процесами розуміється сукупність різних варіантів каталітичного крекінгу нафтової сировини в присутності каталізатора, що приводить до утворення значної кількості бензинових і дизельних фракцій, а також вуглеводневого газу з високим вмістом олефінових вуглеводнів.

В якості сировини в основному використовуються вакуумні дистилати, а останнім часом - також і мазути (безпосередньо або після їх облагородження). Сировина перетворюється при безперервному контакті з рухомим або «киплячим» (псевдозрідженим) шаром каталізатора. В останньому випадку найчастіше застосовується мікросферичний цеолітовмісний каталізатор, що піддається безперервній регенерації для випалу коксових відкладень в окремо розташованому регенераторі.

Під термічними процесами розуміється сукупність технологій деструктивної переробки різної нафтової сировини в умовах високої температури без застосування каталізаторів і водню.

До комбінованих процесів відносяться процеси, при яких термічні реакції деструкції сировини здійснюються в присутності водню (або води), але без значного протікання реакцій гідрогенізації. Зазначені процеси можуть проводитися як за участю, так і без участі каталізатора.

Сольвентні і адсорбційні процеси, засновані на вилученні з сировини важких асфальто-смолистих компонентів, служать в основному для підготовки сировини до подальшої каталітичної або гідрогенізаційної переробки.

Найбільший розвиток серед деструктивних процесів отримав каталітичний крекінг.

3. Установки вісбрекінгу та коксування.

Первинна перегонка нафти дозволяє виділяти з нафти у вигляді окремих фракцій тільки ті речовини, які в ній спочатку присутні. Отже, і якість, і кількість, і асортимент одержуваних товарних продуктів (бензин, гас, дизельне паливо і т. д.) цілком лімітуються хімічним складом вихідної нафти.

Ще в минулому столітті стало відомо, що під дією високих температур органічні сполуки нафти хімічно видозмінюються, розпадаються і вступають в різні вторинні реакції між собою. Це дозволило створити нові, так звані термічні процеси переробки нафти - це вторинні процеси, що проходять під впливом високих температур. У результаті їх проходження відбувається цілий ряд хімічних реакцій. При цьому утворюються вуглеводневі гази, додаткова кількість світлих нафтопродуктів, а також продукт глибокого ущільнення - нафтовий кокс, тобто такі продукти, яких у вихідній сировині не було. Залежно від технологічних умов та призначення термічні процеси переробки нафтової сировини поділяють на термічний крекінг (від англійського дієслова to crack - розщеплювати) $t\ 520-550\ ^\circ\text{C}$, коксування $t\ 540\ ^\circ\text{C}$ та піроліз $t\ 700-900\ ^\circ\text{C}$ (від грецького ругоз - вогонь) $t\ 430-490\ ^\circ\text{C}$.

Застосування термічних процесів набагато розширило можливості використання нафти як хімічної сировини.

Цільовим продуктом установок термічного крекінгу спочатку був автомобільний бензин, а в якості сировини використовувалися дистилятні фракції - гас, атмосферний і вакуумний газойлі, а також мазут з відносно низькою температурою початку кипіння.

У повоєнні роки поступово відбувалася зміна сировинної бази установок термічного крекінгу - сировина стає більш важкою, на крекінг стали направляти мазути і гудрони з різною температурою початку кипіння.

В даний час процес термічного крекінгу втратив своє значення. У нашій країні нові установки термічного крекінгу не будуються, а існуючі на деяких нафтопереробних заводах реконструюються під первинну перегонку нафти.

Особливий різновид термічного крекінгу представляє процес вісбрекінгу.

Вісбрекінгом (або легким крекінгом) називається форма процесу термічного крекінгу, призначена виключно для отримання з важких залишків - гудрону і напівгудрону - котельного палива з меншою, ніж у вихідної сировини, в'язкістю і температурою застигання. Тиск при вісбрекінгу не перевищує 20 ат, а температура 400-480 $^\circ\text{C}$. Установки термічного крекінгу можуть бути порівняно просто переобладнані під вісбрекінг. Вихід легких фракцій при вісбрекінгу невисокий.

Коксування важких нафтових залишків виникло як процес, призначений для забезпечення потреби в електродному коксі, з якого виготовляються електроди і анодна маса. В якості сировини для отримання коксу використовуються крекінг-залишки, пеки, гудрон. Дистиляти коксування мають невисоку якість, в них міститься багато ненасичених вуглеводнів. Потреба в нафтовому коксі зростає безперервно, і тому в усьому світі споруджуються нові установки коксування.

Технологія і апаратурне оформлення процесу коксування безперервно вдосконалюються. Найпростіші установки коксування - коксові куби почали

будуватися ще в 20-х роках. Пізніше на зміну кубів прийшли подові керамічні печі. У наші дні коксування проводиться одним з двох основних методів - в неопалюваних камерах (так зване сповільнене коксування) і в киплячому шарі коксового теплоносія. Однак деякі сорти коксу і раніше виробляються тільки кубовим способом. Процеси коксування проводяться при тиску 1-4 ат і температурах 470-540 ° С.

Процес піролізу здійснюється при 700-900 ° С і тиску близькому до атмосферного. Процес був розроблений в Росії ще в минулому столітті. Сто років тому на заводах в Києві і Казані піролизом гасу отримували світільний газ. Пізніше було виявлено, що в смолі піролізу містяться ароматичні вуглеводні - бензол і толуол. Установки піролізу стали будувати для того, щоб збільшити вироблення цих речовин. Особливо багато піролізних установок було побудовано в період першої світової війни, оскільки толуол був необхідний для отримання вибухової речовини - тринітротолуолу.

В даний час в нашій країні ароматичні-вуглеводні отримують в основному каталітичним ріформірованієм вузьких бензинових фракцій. Піроліз ж використовується головним чином для отримання вуглеводневих газів з високим вмістом ненасичених вуглеводнів - етилену і пропілену. Ці гази потім служать вихідною сировиною численних нафтохімічних синтезів.

Піролізу піддають граничні вуглеводневі гази і бензинові фракції. Піролізна установка на сучасному нафтопереробному заводі - це головне виробництво нафтохімічного комплексу.

Особливий різновид піролізу являє піроліз метану, який проводиться при температурах до 1200 ° С і призначається для отримання ацетилену, водню і сажі.

Призначення процесу коксування - одержання нафтового коксу та дистиляту широкого фракційного складу з важких нафтових залишків та продуктів вторинного походження.

Як сировину для процесу коксування використовують залишки первинної переробки нафти (мазути, гудрони), продукти вторинного походження (крекінг-залишки, важкий газойль каталітичного крекінгу, смолу піролізу), а також відходи виробництва олив (асфальти, екстракти). Коксивність, а отже і вихід коксу, при коксуванні тим вища, чим більше в сировині смолисто-асфальтенових речовин. Економічно доцільно переробляти на коксових установках сировину з коксивністю не меншою ніж 10 %.

У результаті коксування одержують твердий продукт - нафтовий кокс, ряд рідких продуктів - бензин коксування, легкий і важкий газойлі та вуглеводневі гази.

Велика частина коксу, який випускається нафтопереробним заводом, виглядає як губка і тому називається губчастий кокс. Основні області застосування такого коксу - це виробництво електродів, отримання карбїду кальцію і графіту. Міцність губчастого коксу недостатня для його використання в доменних печах для виплавки чавуну або в ливарному виробництві.

Друга форма коксу - голчастий кокс, який так називається через своїх подовжених мікрокристалів. Щоб отримати такий кокс, потрібна особлива

сировина і більш жорсткі умови роботи. За своєю якістю такий вид коксу краще у виробництві електродів, ніж губчастий кокс. В результаті, голчастий кокс значно дорожче, ніж губчастий.

Кокс містить деякі кількості води і рідких вуглеводнів, тому перед використанням він повинен бути висушений. Подрібнення коксу з наступним нагріванням з метою видалення цих домішок називається кальцієнуванням.

Крім того, кокс можна застосовувати в якості палива на нафтопереробному заводі - точно таким же чином, як використовується будь-яке інше тверде паливо, наприклад, кам'яне вугілля. Нафтовий кокс широко застосовується в різних галузях народного господарства. Він використовується для виробництва електродів, абразивних матеріалів, карбідів, вуглеграфітових матеріалів, феросплавів. Залежно від характеристики вихідної сировини вихід коксу становить 15...30 % мас. на сировину.

Найбільшим споживачем коксу стає алюмінієва промисловість, так як при виробництві алюмінію на кожен тону металу витрачається до 0,6 т вуглецевого матеріалу. Раніше алюмінієва промисловість споживала в основному пековий кокс кам'яновугільного походження, але ресурси цього коксу обмежені. Нафтовий кокс використовується, крім того, у виробництві графітованих електродів, що застосовуються при отриманні електролітичної, надчистої сталі, магнію, хлору та інших продуктів. Для електродної промисловості потрібно менше коксу, ніж для алюмінієвої, але вона пред'являє до коксу підвищені вимоги. Нафтовий кокс служать і для інших цілей - при плавлі нікелевих руд, у виробництві феросплавів, кремнію, карбиду кальцію. Нафтовий кокс набагато дешевше та якісніше пекового коксу (отриманого з вугілля).

Сумарний вихід рідких продуктів процесу коксування досягає 70 % мас. Характеристика рідких продуктів коксування дуже подібна до аналогічних продуктів термічного крекінгу.

Бензин коксування містить багато ненасичених вуглеводнів, що робить його недостатньо хімічно стабільним. Октанове число такого бензину - 68...72 за моторним методом. Його використовують як компонент низькооктанових бензинів або після гідроочищення направляють на установку каталітичного риформінгу.

Легкі газойлеві фракції (180-350°C, 350-450°C) коксування використовують як компоненти газотурбінного та пічного палива або як сировину для каталітичного крекінгу чи гідрокрекінгу. Фракція 180-350°C після додаткового очищення може бути використана як компонент дизельного палива.

Важкий газойль (фракція >450°C) застосовуються як компонент котельного палива або як сировина для інших вторинних процесів переробки нафтової сировини.

Газ коксування за своїм складом аналогічний газу термічного крекінгу, однак містить трохи менше олефінових вуглеводнів. Його направляють для подальшої переробки на газофракціонуючу установку.

Процес коксування - це одна з різновидностей термічного крекінгу.

Глибина термічного крекінгу обмежена утворенням коксу. Вихід світлих нафтопродуктів значно підвищується, коли термічний крекінг важкої сировини вести з високим виходом коксу. Саме цей варіант термічного перетворення вуглеводнів використовують при коксуванні.

Промислові процеси коксування проводять при високій температурі (450...540°C) та тиску, близькому до атмосферного (0,15...0,4 МПа).

Промисловий процес коксування здійснюють на установках трьох типів:

1. періодичне коксування в кубах;
2. напівбезперервний процес у коксових камерах без підігріву (сповільнене коксування);

3. безперервний процес у псевдозріженому шарі коксу-теплоносія. Періодичний процес - це найстаріший із всіх процесів коксування.

Коксування проводять у кубах, які підігрівають знизу відкритим полум'ям. Сировину завантажують у куб і поступово піднімають температуру до 445...460 °C. Після цього кокс прокалюють, а потім - охолоджують послідовно водяною парою і повітрям. Вивантаження коксу з куба майже не механізоване і є дуже трудомісткою операцією. На кубових установках одержують кокс високої якості з низьким вмістом летких компонентів.

Напівбезперервний процес ведуть у коксових камерах без підігріву (сповільнене коксування). Сировина при цьому нагрівається у трубчастій печі до температури 500...510 °C і направляється у коксову камеру - пустотілий вертикальний циліндричний апарат. Тут за рахунок тривалого перебування під дією акумульованого тепла сировина коксується. Після заповнення камери коксом на 70...90 % потік сировини переключають в іншу камеру, а з відключеної камери вивантажують кокс. Процес сповільненого коксування має періодичний характер за вивантаженням коксу і безперервний - за подачею сировини.

При безперервному коксуванні сировина контактує з рухомим, нагрітим до більш високої температури теплоносієм і коксується на поверхні цього теплоносія. Температура процесу - 510...540 °C. Кокс, який відклався на поверхні теплоносія, разом з ним виводиться із зони реакції і надходить у коксонагрівач, де частина коксу випалюється. За рахунок виділеного при цьому тепла теплоносії нагрівається до потрібної температури. Нагрітий теплоносії повертається в зону реакції. На установках безперервного коксування як теплоносії використовують порошкоподібний кокс з розміром частинок не більше 0,3 мм, а коксування проводять у киплячому шарі теплоносія.

Перевагою сповільненого коксування є великий вихід коксу. Тому установки сповільненого коксування споруджують для задоволення потреб у нафтовому коксі, а установки коксування у киплячому шарі - для збільшення виходу світлих нафтопродуктів при переробці нафтових залишків.

Найбільш розповсюдженим є процес сповільненого коксування. Технологічна схема установки сповільненого коксування наведена на рис. 1.1

Під нижню каскадну тарілку К-1 подають гарячі пари продуктів коксування з реакційних камер. У результаті контакту рідкої сировини з парами

вона нагрівається, а частина парів конденсується. Сконденсовані продукти (рециркулянт) та первинна сировина виходять знизу К-1 і надходять в реакційні змійовики трубчатих печей П-1 і П-2, де нагріваються до температури початку коксування ($500...510^{\circ}\text{C}$). Нагріта сировина надходить у реакційні камери, які працюють попарно незалежно одна від однієї (Р-1 або Р-2; Р-3 або Р-4). У камерах відбувається процес коксування сировини. Пари продуктів коксування зверху камер направляються у колону К-1. У верхній частині ректифікаційної колони К-1 проходить розділення продуктів реакції на фракції. Пари бензину, вуглеводневі гази та водяна пара виходять зверху колони в конденсатори-охолодильники ХК-1. Конденсат надходить у водогазовідділюючу ємність Е-1, де відбувається відділення газу від бензину та бензину від води. Вода надходить у ємність Е-2 і потім використовується для приготування водяної пари у спеціальному змійовику печі П-1. Бензинова фракція та газ направляються на переробку у газовий блок.

По висоті колони К-1 відбираються три бокові погони: фракції $180-350^{\circ}\text{C}$, $350 - 450^{\circ}\text{C}$, $>450^{\circ}\text{C}$. Вони проходять відпарку у відпарній колоні К-2, охолоджуються у теплообмінниках, охолодильниках та виводяться з установки. Частина фракції $180-350^{\circ}\text{C}$ використовується як абсорбент на газовому блоці установки. Для зняття надлишкового тепла у колоні К-1 передбачено циркуляційне зрошення, яке після охолодження повертається у колону.

У газовому блоці установки шляхом застосування абсорбції і стабілізації одержують сухий газ, який складається в основному з вуглеводнів C_1-C_2 , головку стабілізації, що складається з вуглеводнів C_3-C_4 , і стабільний бензин.

Реакційні камери Р-1, Р-2, Р-3, Р-4 працюють у циклічному режимі. В них послідовно проходять такі стадії: реакції (коксування), пропарювання коксу водяною парою, охолодження коксу водою, вивантаження коксу та розігрів камери.

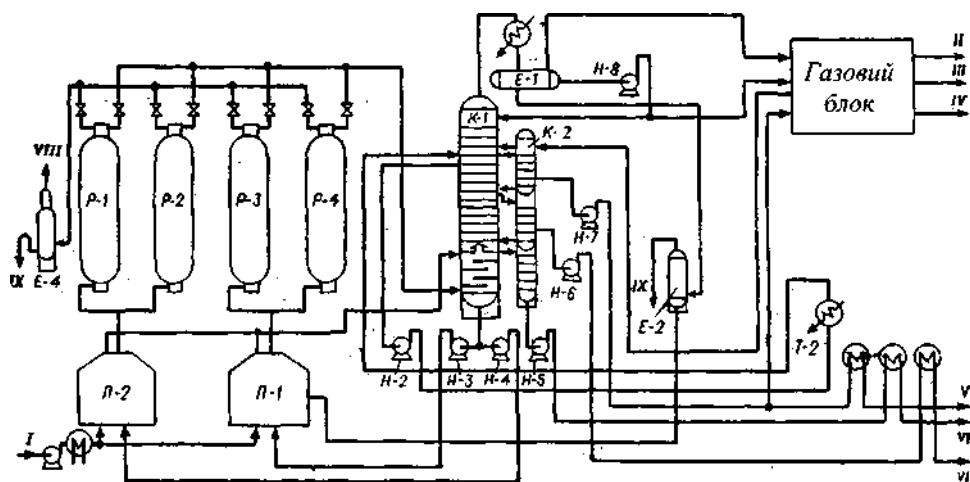


Рис. 1.1 – Технологічна схема установки сповільненого коксування:

І - сировина; ІІ - сухий газ; ІІІ - головка стабілізації; ІV - стабільний бензин;
V - фракція $180-350^{\circ}\text{C}$; VI - фракція $350-450^{\circ}\text{C}$; VII - фракція $>450^{\circ}\text{C}$;
VIII - водяна пара; X – вода

Спочатку у пусту попередньо розігріту коксову камеру подають сировину,

нагріту до температури 500...510°C. Тиск у коксовій камері - 0,18...0,4 МПа. Утворений дистилат виходить зверху камери, а рідкий залишок накопичується внизу камери. При подальшій роботі сировина проходить через все більш високий шар рідини, в якому інтенсивно проходять процеси деструкції. В'язкість рідкого залишку у коксовій камері поступово зростає і він перетворюється в кокс. Коли камера заповнюється коксом приблизно на 80 %, потік сировини переключають в іншу коксову камеру.

Після відключення камери, заповненої коксом, її продувають водяною парою для видалення з коксу летких продуктів. Утворені пари спочатку направляють у колонну К-1, а потім - у ємність Е-4. Водяною парою кокс охолоджується до температури 200°C, після чого в камеру починають подавати воду. Охолодження коксу водою проводять до тих пір, поки вода, що подається в камеру, перестане випаровуватися.

Вивантаження коксу з камери проводять гідравлічним методом. Пласти коксу руйнуються струменем води, що має тиск до 15 МПа. Для цього над кожною камерою встановлені бурові вишки, призначені для закріплення бурового обладнання. Спочатку в коксовому шарі гідродолотом пробурюють центральний отвір, призначений для руху гідрорізака. Гідрорізак, переміщуючись зверху донизу, руйнує коксовий шар сильними струменями води, направленими до стінок камери.

Кокс, видалений з камери, направляється у дробарку, де подрібнюється до потрібних розмірів. Після цього проводять фракціонування коксу за розмірами і виводять його з установки. Камеру, з якої видалили кокс, прогрівають гарячими продуктовими парами до температури 360°C і починають подавати в неї сировину.

4. Процеси каталітичного крекінгу.

Крекінг вуглеводнів – це розкладання їх при нагріванні. Він може бути термічним (без каталізатора) і каталітичним (в присутності каталізатора). Під час термічного крекінгу відбувається розрив довжини вуглецевих ланцюгів з утворенням парафінів і олефінів або відщеплення водню з утворенням ненасичених вуглеводнів. Під час каталітичного крекінгу спостерігається не тільки розрив вуглецевих ланцюгів, а й інші процеси, такі як: гідрування, циклізація, ароматизація та ізомеризація. Тому асортимент продуктів, що утворюються під час каталітичного крекінгу, набагато більший, ніж асортимент продуктів, які утворюються під час термічного крекінгу. Крекінгу піддаються практично всі вуглеводні. Крекінг нафтопродуктів застосовують для збільшення виходу бензину і гасу, а крекінг газів (природного та попутного) – для виробництва ненасичених вуглеводнів (етилену, пропілену, ацетилену та бутадієну). Вихід цих продуктів залежить від температури і тривалості нагрівання. Чим простіший вуглеводень, тим він стійкіший проти крекінгу, наприклад найстійкішим вуглеводнем є метан

Переваги каталітичного крекінгу полягають в тому, що:

1. В результаті загального прискорення процесу (у 500 – 4000 раз швидше

ніж відповідний термічний) вдається дещо знизити температуру крекінгу (450 – 500С проти 470 – 540С при термічному) і проводити процес при низькому тиску ($1,5 \cdot 10^5$ проти $60 \cdot 10^5$ Па при термічному);

2.Селективна дія каталізатора прискорює такі реакції, які приводять до накопичення у крекінг-бензині ароматичних, ізопарафінових і ізоолефінових вуглеводнів, що володіють великими октановими числами.

Таким чином, процес каталітичного крекінгу проводять при 450 500С під тиском не вище $1,5 \cdot 10^5$ Па у паровій фазі. У якості каталізаторів застосовують природні, синтетичні і змішані алюмосилікати, у складі яких міститься в середньому 10-25% Al_2O_3 , 80-75% SiO_2 і деяка кількість води. Каталізатори з підвищеним вмістом Al_2O_3 більш активні. Недавно стали застосовувати цеолітні каталізатори – алюмосилікати з порами малого і певно визначеного діаметру. Переваги цеолітвмістних каталізаторів у більшій активності і селективності. Застосування цеолітних каталізаторів дозволяє підвищити вихід бензину і покращити його антидетонаційні властивості, а також розширити сировинну базу каталітичного крекінгу.

1.Парафінові вуглеводні при каталітичному крекінгу так як і при термічному, розкладаються на олефін і парафін меншої молекулярної маси. Розпад відбувається в декількох місцях вуглецевого ланцюга, але не на самому його краї. Швидкість розпаду в десятки раз більше, ніж при термічному крекінгу. Виходи метану, етану і етилену незначні. У газі накопичуються вуглеводні $C_3 - C_4$.

2.Ненасичені вуглеводні розщеплюються по $C - C$ зв'язку, ізомеризуються, полімеризуються, а також піддаються реакціям ароматизації. Швидкість розпаду в тисячі раз більше, ніж при термічному крекінгу. Вказані процеси обумовлюються, з одного боку, одержанням стабільних бензинів, дякуючи малому вмісту в них ненасичених вуглеводнів, а з другого – утворенню на поверхні каталізатора коксових відкладень.

3.Нафтеніві вуглеводні в присутності алюмосилікатів піддаються дегідруванню і розщепленню зв'язку $C - C$, як з розкриттям кілець, так і з відривом бокових ланцюгів. В результаті перетворень нафтенів утворюються ароматичні вуглеводні, які підвищують октанові числа бензинів. Розпад прискорюється в 500-4000 раз.

4.Ароматичні вуглеводні з боковими ланцюгами крекуються з відривом кілець від бокових ланцюгів без розщеплення самих кілець. При цьому утворюються найпростіші ароматичні і ненасичені вуглеводні; конденсовані ароматичні вуглеводні схильні до процесів коксоутворення.

Реакції крекінгу вуглеводнів супроводжуються утворенням не тільки парів і газоподібних вуглеводнів, але і твердих коксових відкладень на поверхні каталізатора, що протидіють доступу до нього молекул вуглеводнів і знижують його активність. Для відновлення активності каталізатор регенерують.

Апаратурне оформлення каталітичного крекінгу складається з трьох частин: реактора, регенератора і ректифікаційної колони (Рис.1.2).

Реактор

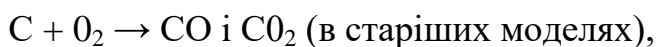
Центральною частиною установки каталітичного крекінгу є реактор. Сировина проходить через нагрівач, змішується з каталізатором і надходить у вертикальну трубу (райзер), що веде в нижню частину великої судини, схожого на резервуар для води, який називається реактором. У момент, коли сировина надходить в реактор, процес вже йде, тому час перебування сировини в реакторі - всього кілька секунд (мілісекунд). В більш сучасних конструкціях крекінг, в основному, відбувається вже в райзері. Таким чином, реактор потрібен тільки для відділення вуглеводнів від каталізатор. Це робиться за допомогою циклону, механічного пристосування, що використовує центрифугування.

Каталізатор буває зазвичай одного з двох типів: кульки або мікросфери. Діаметр кульок зазвичай 0,3 або 0,6 см. Мікросфери набагато менше, і такий каталізатор виглядає як дитяча присипка. В даний час кульки вже вийшли з моди. Мікросфери володіють двома незвичайними властивостями. Якщо посудина з порошком каталізатора струшувати або нахилити, порошок веде себе як рідина. Тому такий процес іноді називають крекінг з псевдозрідженим каталізатором.

Друге властивість властива не тільки порошку, але і кулькам, але вона не видно неозброєним оком. Під мікроскопом можна бачити, що кожна мікросфера (або кулька) має безліч пір і, отже, велику площу поверхні. Оскільки дія каталізатора визначається його контактом з сировиною, велика площа поверхні - дуже важлива властивість каталізатора.

Регенератор

Та частина вуглеводнів, яка під час крекінгу перетворюється в кокс, осідає на вигляді відкладень на каталізаторі. Коли поверхня каталізатора покривається відкладеннями, каталізатор стає неактивним (відпрацьованим). Щоб видалити ці вуглецеві відкладення, відпрацьований каталізатор подають в регенератор, де його змішують з гарячим повітрям, нагрітим приблизно до 600 °C. В результаті відбувається наступна хімічна реакція:



На видалення з поверхні каталізатора 1 кг коксу необхідно 12-15 кг повітря. За 1 годину з каталізатора в 1 тн знімається 20-45 кг коксу. Вміст коксу в результаті вижигу зменшується з 1,2 до 0,2%.

Цей процес називається окисненням коксу і нагадує спалювання деревного вугілля в брикетах, тому що в обох випадках вуглець з'єднується з киснем, і при цьому утворюється діоксид вуглецю (CO_2) і іноді монооксид вуглецю (CO), а також виділяється велика кількість тепла. Тепло у вигляді гарячого потоку CO і CO_2 зазвичай використовують в будь-якій частині процесу, наприклад, щоб нагріти сировину в теплообміннику. У старіших моделях потік CO / CO_2 відправляють в піч, де CO доокисляється до CO_2 , перш ніж CO_2 нарешті вирушає в повітря.

Відновлений каталізатор виходить з нижньої частини регенератора. Його можна знову змішати з сировиною і направити в реактор. Таким чином, каталізатор знаходиться у безперервному русі, проходячи по циклу крекінг-регенерація.

Колона ректифікації крекінгу (немає відпарної зони)

Тим часом вуглеводнева суміш, отримана в результаті крекінгу, подається (перекачується) в колону ректифікації, призначену для поділу продуктів каталітичного крекінгу. У колоні суміш зазвичай розділяється на наступні фракції: вуглеводневі гази (C_4 і легші, тобто $C_4 \sim$), крекінг-бензин, легкий крекінг-газойль, важкий крекінг-газойль і кубовий залишок, який називається рециркулюючий газойль. Останній продукт може використовуватися різними способами, але найчастіше його змішують зі свіжою порцією сировини, з якої він знову надходить у процес. Якщо число циклів досить велике, рециркулюючий газойль може повністю зникнути. Такий варіант носить зловісну назву рециркуляція до знищення.

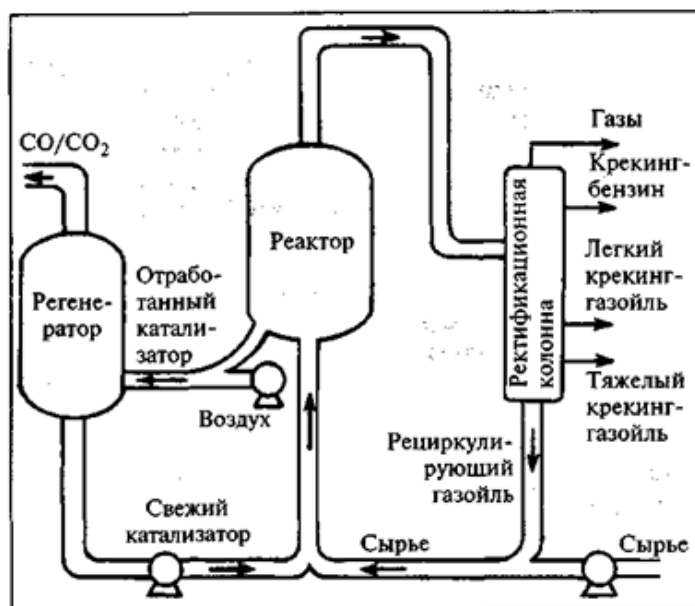


Рисунок 1.2– Установка каталітичного крекінга

Продукти крекінгу. Параметри процесу.

Важкий крекінг-газойль ($> 350^{\circ}\text{C}$) можна використовувати як сировину для термічного крекінгу, коксування (голчатий кокс) або як компонент залишкового палива (мазуту).

Легкий газойль є хорошим компонентом дизельного і дистиллятного палива ($195-350^{\circ}\text{C}$, густина $0,89-0,94$, складається на $40-80\%$ із ароматики).

Крекінг-бензин служить ефективним компонентом автомобільного бензину (густина $0,72-0,77$; ДОЧ $87-91$; вміст $S=0,26\%$; ненасичених – $9-10\%$, ароматики $20-30\%$ на 65% ізобудови).

Крекінг-гази як сировина нафтохімічного синтезу, містить $75-80\%$ пропан-пропіленів, бутан-бутіленів, пентан-пропіленів. Газ важкі ший з високим вмістом ізобутану та ненасичених C_3-C_4 .

Кордон між бензинової фракцією і фракцією легкого газойля не є строго фіксованою. Переміщення цієї межі дозволяє регулювати співвідношення між бензином і дистилятом в залежності від пори року. Коли настає зимовий опалювальний сезон, багато нафтопереробних заводів переходять на режим максимальної кількості дистиляту. Для цього змінюють точку википання для крекінг-бензину, так щоб більшу кількість продукту потрапило до фракції легкого газойля. Влітку, щоб перейти на режим максимальної кількості бензину, кордон між фракціями зрушують в протилежному напрямку.

Верхні погони, що виходять з ректифікаційної колонни крекінгу, відрізняються за складом від легких фракцій, які утворюються при ректифікації сирової нафти. У процесі крекінгу утворюються олефіни, тому потік вуглеводневих газів содержит.не тільки метан, етан, пропан і бутан, але також водень, етилен, пропилен і бутилен. Через ці додаткових компонентів крекінг-газ направляють для поділу на установку фракціонування крекінг-газу. У цьому полягає відмінність від газу, одержаного при ректифікації сирової нафти (а також, як ми побачимо пізніше, при гідроочистки, гідрокрекінгу, риформінгу і т.д.), який містить тільки насичені сполуки. В останньому випадку газ направляють на установку фракціонування насиченого газу. Ізобутан, пропилен і бутилен, отримані з установки каталітичного крекінгу, виявляються корисними для процесу алкілування, в якому ці олефіни перетворюються в компоненти компаундированного бензину.

В системі є два циркулює-чих потоки. У лівій частині схеми каталізатор виходить із зони реакції, проходить регенерацію і знову повертається в зону реакції. У правій частині вуглеводні входять в систему і йдуть з неї, але за рахунок фракції рециркулір газойлю, деякі компоненти постійно циркулюють в системі.

Оскільки рециркуляція ведеться до повного ісчезно-венія, проста схема каталітичного крекінгу не враховує його ні на вході, ні на виході. Однак більш важливий результат, а саме, збільшення обсягу, чітко видно. Дійсно, сума обсягів продуктів, що виходять з установки, складає 118% від обсягу сировини, що надходить на установку. Це ні в якій мірі не пов'язано з циркулюючим потоком, а визначається тільки співвідношенням щільності продуктів і сировини. Якби ми вимірювали вихід в вагових, а не в об'ємних відсотках, сумарна кількість продуктів виявилось б рівним 100%. Але оскільки більшість нафтопродуктів продають за обсягом, а не за вагою, їх кількість зазвичай висловлюють в об'ємних одиницях.

Виходи продуктів із установки крекінгу залежать від різних факторів, в тому числі від якості сировини, температури в реакторі, швидкості подачі сировини і швидкості циркуляції, і, що дивно, від часу доби і температури навколишнього простору.

Якість сировини (350-500 °C). Важлива характеристика сировини – фракційний склад, від нього залежить густина, груповий хімічний склад, вміст S, коксуємість, повнота випаровування сировини в реакторі. Реакція крекінгу досить складна, і існує досить багато даних, які можуть бути використані для

передбачення виходів на основі різних характеристик сировини. Важливими характеристиками є густина сировини і вміст у ньому парафінів, нафтенів і ароматики. Крекінг підготовленої сировини веде до зменшення вмісту коксу та газу та збільшення виходу бензину. Збільшення густини – збільшення октанового числа бензину каталітичного крекінгу, але зменшення його виходу та підвищується коксоутворення. Ароматизована сировина дає більший вихід коксу та найменший вихід бензину. Нафтенове – найкращий вихід бензину, менше коксу.

Температура в реакторі. Чим вище температура, тим інтенсивніше протікає реакція крекінгу, але в якийсь момент кількість газів, що утворюються різко зростає за рахунок зменшення кількості бензину або легкого газойлю. Оптимальна температура в реакторі визначається економічними міркуваннями.

Швидкості подачі сировини і циркуляції. Занадто висока швидкість подачі погано позначається на виходах, тому слід дотримуватися балансу з об'ємом залишку від фракціонування, який або направляють на циркуляцію або залишають у фракції важкого крекінг-газойлю.

Час доби і температура. Для регенерації відпрацьованого каталізатора через регенератор постійно пропускають повітря. Якщо температура повітря за межами установки знижується, повітря стає більш щільним. Так як насоси, що подають повітря, працюють при постійній швидкості, то в дійсності холодного повітря в регенератор подається більше, ніж теплого. Чим більше кисню, тим більше коксу випадає з поверхні каталізатора. Чим свіже каталізатор, тим ефективніша реакція. Чим ефективніше реакція, тим більше виходить бензину. Автоматичний запис параметрів процесу дійсно дозволяє зафіксувати відхилення стрілок: наприклад, вночі, коли температура повітря нижче, виходи продуктів виявляються вищими. Днем, коли стає жарко, виходи падають. Те ж саме відноситься до результатів, отриманих взимку і влітку, і це вже погано, тому що потреби в бензині вище якраз влітку, коли виходи знижуються.

5. Установка гідрокрекінгу.

Гідрокрекінг - дозволяє збільшити вихід компонентів бензину за рахунок перетворення сировини типу газойль.

Гідрокрекінг це крекінг в присутності водню. Водень, каталізатор і відповідний режим процесу дозволяють провести крекінг низькоякісного легкого газойлю, який утворюється на інших крекінг-установках і іноді використовується як компонент дизельного палива. Установка гідрокрекінгу дає високоякісний бензин, значну кількість ізобутилену, що виявляється корисним для алкілування.

Каталізатори гідрокрекінгу, менш цінні і дорогі, ніж каталізатори риформінгу. Зазвичай це сполуки сірки з кобальтом, молібденом або нікелем (CoS , MoS_2 , NiS) і оксид алюмінію. На відміну від каталітичного крекінгу, але так само як при каталітичному риформінгу, каталізатор знаходиться у вигляді нерухомого шару. Як і каталітичний риформінг, гідрокрекінг найчастіше проводять в двох реакторах, як показано на рисунку 1.2.

Сировина змішується з воднем, нагрітим до 290- 400 ° С і під тиском 84-140 атм, і

направляється в перший реактор. Під час проходження крізь шар каталізатора приблизно 40-50% сировини піддається крекінгу з утворенням продуктів, що відповідають за температурами кипіння бензину (точка википання до 200 ° C).

Каталізатор і водень доповнюють один одного. По-перше, на каталізаторі йде крекінг. Щоб крекінг тривав, потрібно підведення тепла, тобто це - ендотермічний процес. У той же час, водень реагує з молекулами, які утворюються при крекінгу, насичуючи їх, і при цьому виділяється тепло. Іншими словами, ця реакція, яка називається гідрування, є екзотермічною. Таким чином, водень дає тепло, необхідне для протікання крекінгу.

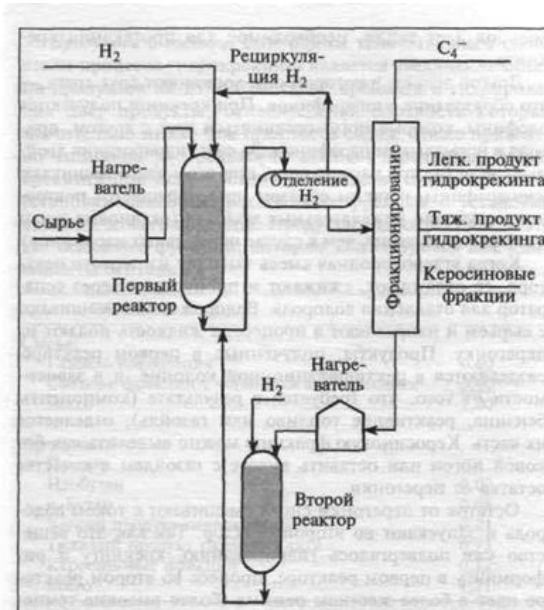


Рисунок 1.3 – Установка гідрокрекінгу

Інший аспект, в якому вони доповнюють один одного, - це утворення ізопарафінів. При крекінгу утворюються олефіни, які можуть з'єднуватися один з одним, перетворюючись на нормальні парафіни. За рахунок гідрування подвійні зв'язки швидко насичуються, при цьому часто виникають ізопарафіни, що запобігає отриманню небажаних молекул (октанові числа ізопарафінів вище, ніж у нормальних парафінів).

Коли вуглеводнева суміш виходить з першого реактора, її охолоджують, зріджують і пропускають через сепаратор для відділення водню. Водень знову змішують з сировиною і направляють в процес, а рідина подається на перегонку. Продукти, отримані в першому реакторі, поділяються в ректифікаційній колоні, і в залежності від того, що потрібно в результаті (компоненти бензину, реактивне паливо або газойль), відокремлюється їх частина. Газову фракцію можна виділити як боковий погон або залишити разом з газойлем як залишок від перегонки.

Залишок від перегонки знову змішують з струмом водню і запускають у другий реактор. Так як ця речовина вже піддавалась гідруванню, крекінгу і риформінгу в першому реакторі, процес у другому реакторі йде в більш жорсткому режимі (вищі температури і тиску). Як і продукти першої стадії, суміш, що виходить з другого реактора, відділяється від водню і направляється на фракціонування.

Уявіть собі, яке обладнання потрібно для процесу, що проходить при 140 атм і 400 ° C. Товщина стінок сталевих реакторів іноді досягає 15 см. Основна проблема - це не дати крекінгу вийти з-під контролю. Оскільки сумарний процес ендотермічний, то

можливий швидкий підйом температури і небезпечне збільшення швидкості крекінгу. Щоб уникнути цього, більшість установок гідрокрекінгу містять вбудовані пристосування, що дозволяють швидко зупинити реакцію.

Поєднання крекінгу і гідрування дає продукти, які використовуються як компоненти бензину.