

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра химической технологии переработки нефти и газа

ЛАРИСА БОРИСОВНА КИРИЛОВА

ЛЮДМИЛА ПАВЛОВНА ТОПЧИЕВА

АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ МОРОЗОВ

Термокаталитические процессы переработки нефти

Конспект лекций по дисциплине
для студентов очной и заочной форм обучения
направлений 240100, 240400, специальностей 240403.65, 240401.65, 240404.51

Астрахань 2007

УДК: 66.01.5: 66.02

Авторы: Кириллова Л.Б.,
Топчиева Л.П.,
Морозов А.Ю.

Ответственный за выпуск: заместитель заведующего кафедрой ХТНГ, кандидат химических наук, доцент Кириллова Л.Б.

Рецензент: доктор технических наук, профессор Каратун О.Н.

Термокаталитические процессы переработки нефти

Конспект лекций

Конспект лекций разработан в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования (ГОС ВПО), утвержденного Госкомвузом РФ и учебными планами по направлениям 240100 «Химическая технология и биотехнология», 240400 «Химическая технология органических веществ и топлива», специальностей 240403.65 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов», 240401.65 «Химическая технология органических веществ», 240404.51 «Переработка нефти и газа», утвержденными ректором АГТУ для дневного и заочного обучения.

Даются современные представления о вторичных процессах переработки нефти, химизм, механизм основных реакций, основные регулируемые параметры, состав и свойства сырья и получаемых продуктов, аппаратное оформление процессов, описание типичные технологические схемы процессов.

Пособие рекомендуется для студентов вузов химико-технологического профиля.

Работа выполнена на кафедре Химической технологии переработки нефти и газа Астраханского Государственного Технического Университета.

Конспект лекций утвержден на заседании методического совета
Направлений 240100, 240400 «20» сентября 2007 г., протокол № 4

ИД №	© Астраханский Государственный Технический Университет, 2007
ISBN	© Кириллова Л.Б., Топчиева Л.П., Морозов А.Ю.

ВВЕДЕНИЕ

Основными направлениями развития народного хозяйства предусмотрено:

- совершенствовать структуру топливно-энергетического баланса;
- рационально сочетать различные виды топлива;
- шире применять наряду с нефтью и газом уголь, сланцы, гидроэнергию и атомную энергию;
- улучшить использование топлива, полнее вовлекать вторичные топливно-энергетические ресурсы.

Перед нефтеперерабатывающей промышленностью поставлены следующие задачи:

1. Увеличить объем первичной переработки нефти на 25-30%. Обеспечить совершенствование технологии нефтепереработки, внедрение новых технологических процессов, эффективных катализаторов, прогрессивного оборудования.

2. Увеличить производство высокооктановых бензинов, малосернистых дизельных и авиационных видов топлива, ароматических углеводородов, высококачественных смазочных масел. Расширить выпуск и ассортимент нефтехимического сырья.

Решение этих задач в условиях непрерывного возрастания доли переработки сернистых и высокосернистых нефтей осуществляется путем коренного технического перевооружения нефтеперерабатывающей промышленности.

В связи с этим все большее значение приобретают вторичные процессы, особенно каталитические процессы.

Производство топлив, отвечающих современным требованиям, невозможно без применения таких процессов, как каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидроочистка, алкилирование и изомеризация.

Проблему углубления нефтепереработки с учетом сезонного потребления нефтепродуктов нельзя решать без комплексного подхода, начиная от четкой ректификации при первичной перегонке, коксования нефтяных остатков и ка-

талитического крекинга тяжелого дистиллятного сырья и кончая широким внедрением процесса гидрокрекинга.

Повышение качества нефтепродуктов и углубление нефтепереработки является генеральным направлением развития нефтеперерабатывающей промышленности.

Рациональное использование нефти – невосполнимого источника энергии и сырья для производства множества нефтехимических продуктов, смазочных масел, битума, кокса и др. – является важнейшей государственной задачей.

Показателем условия развития нефтеперерабатывающей промышленности является глубина переработки нефти, представляющая собой процент выхода всех нефтепродуктов на нефть, за вычетом выхода топочного мазута и величины безвозвратных потерь.

На НПЗ России глубина переработки нефти не превышает 68-70% против 80-95% в развитых странах Запада.

Повысить глубину переработки возможно за счет более полного извлечения топливных фракций из нефти при её первичной переработке, подбора наиболее благоприятного состава топливных продуктов (бензин, реактивное топливо, дизельное топливо), а самое главное, за счет развития деструктивных процессов переработки нефтяных остатков с получением ценных топливных и нефтехимических продуктов.

К таким процессам относятся термические, каталитические и гидрогенизационные технологии переработки вакуумных дистиллятов, мазутов и гудронов.

Целью изучения этой дисциплины является получение основы знаний по теории и практике процессов термодеструктивной и термокаталитической переработки нефти с целью получения топлив.

Нефть, как вы уже знаете, представляет собой сложную смесь взаимнорастворимых углеводородов.

Первичная перегонка позволяет выделить из нефти только те вещества, которые в ней изначально присутствуют. Следовательно, и качество, и количе-

ство, и ассортимент получаемых товарных продуктов целиком лимитируется химическим составом исходной нефти. Глубина переработки нефти при первичной перегонке составляет $\approx 50\%$.

Для более глубокой переработки нефти были созданы вторичные процессы, которые основаны на преобразовании нефтяного газового сырья под воздействием высоких температур или катализаторов или обоих вместе.

В настоящее время снижается доля потребления нефтепродуктов в электроэнергетике в качестве котельно-печного топлива и увеличение – в качестве транспортно-моторного топлива и нефтехимического сырья.

Вполне вероятно, что к концу XXI века нефтехимия станет почти единственным направлением применения нефти.

По объему переработки нефти и производству нефтепродуктов ведущее место в мире принадлежит США. Сверхглубокая степень переработки нефти достигается широким использованием *вторичных процессов*, таких как:

1. Каталитический крекинг
2. Каталитический риформинг
3. Гидроочистка и гидрообессеривание
4. Гидрокрекинг
5. Коксование, алкилирование, изомеризация.

Вторичные процессы переработки нефти в России переживают труднейшее время. Это обусловлено тем, что мы отстаем по темпам ввода мощностей *вторичных процессов*, по сравнению с процессами первичной перегонки нефти, особенно в годы глубокого экономического кризиса в стране.

На НПЗ России за 1990-94 г. глубина переработки нефти снизилась с 65,2 до 62,1%. Следовательно, более трети перерабатываемой нефти в нашей стране, используется нерационально, т. е. как топливо в тепло- и электроэнергетике.

В настоящее время мы уступаем лучшим мировым достижениям по качеству ряда нефтепродуктов и продукции нефтехимии, а также по таким важнейшим технико-экономическим показателям, как металлоемкость, энергозатраты,

занимаемая площадь, по уровню автоматизации производства, численности персонала.

Отечественные катализаторы значительно уступают зарубежным аналогам по активности, стабильности, селективности и др. показателям.

В последние годы в переработку стали широко вовлекать *газовые конденсаты*. Стабильный газовый конденсат содержит 85% бензиновых и дизельных фракций.

Себестоимость добычи газового конденсата в 2-4 раза ниже себестоимости добычи нефти, их переработка требует меньше затрат. Однако сложные проблемы возникают при переработке Астраханского газового конденсата из-за высокого содержания серы.

Меркаптаносодержащие виды нефтяного сырья требуют более тщательной подготовки на установках их обессоливания и разработки мероприятий для защиты оборудования от коррозии.

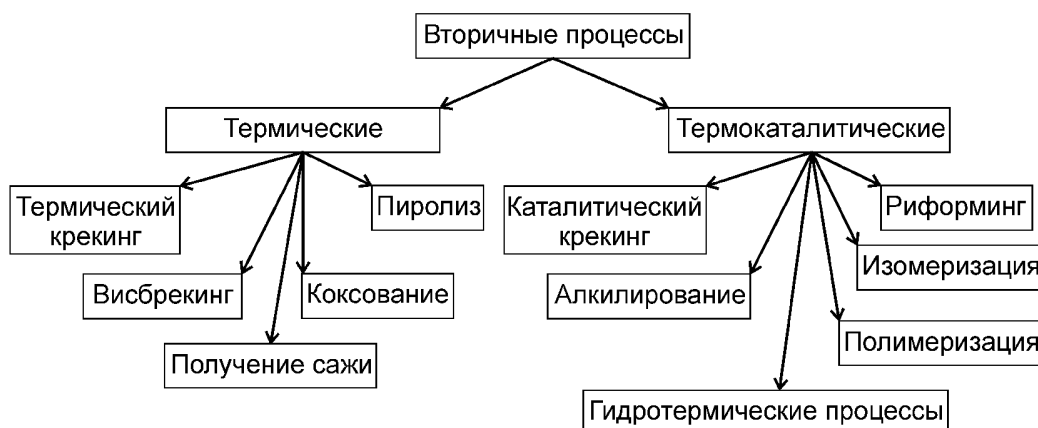


Рисунок 1 - Классификация вторичных процессов

Термические процессы переработки нефти.

Под термическими процессами подразумевается процессы химических превращений нефтяного сырья – совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически без применения катализаторов.

1. Термический крекинг – первыми учеными России в развитии этого процесса были Шухов и Гаврилов. Была построена установка в 1891 году и могла служить как для прямой перегонки нефти, так и для крекинга – в зависимости от длительности пребывания сырья в водотрубных котлах.

Однако промышленного применения патент Шухова не получил, т. к. потребность в керосине удовлетворялась прямой перегонкой, а бензин в то время не представлял никакой ценности (не было источников применения).

Промышленное освоение процесса началось лишь в XX веке, когда в связи с развитием автомобильного транспорта значительно вырос спрос на бензин.

Назначение термического крекинга – получение дополнительного количества светлых нефтепродуктов. Благодаря термическому крекингу дополнительно к прямогонному стали получать бензин из малоценных тяжелых дистиллятов.

В настоящее время процесс термического крекинга потерял свое значение. В нашей стране установки термического крекинга не строятся, а существующие на некоторых нефтеперерабатывающих заводах реконструируются под первичную перегонку нефти.

2. Особую разновидность термического крекинга представляет процесс висбрекинга.

Висбрекинг - процесс легкого крекинга с ограниченной глубиной термоллиза (термического крекинга), применяемый при пониженных давлениях (1,5 – 3 МПа) и температуре 400-480°С – с целевым назначением – снижение вязкости котельного топлива.

3. Процесс коксования применяли в нефтеперерабатывающей промышленности с 20-х годов и только для получения кокса. Позже установки коксования стали поставщиком сырья для каталитического крекинга и для гидрокрекинга.

Существует несколько модификаций процесса: периодическое коксование в кубах, замедленное коксование в необогреваемых камерах, коксование в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса.

Основное назначение процесса коксования – это производство нефтяных коксов различных марок.

Побочные продукты коксования – это малоценный газ, бензины низкого качества, газойли.

4. Пиролиз. Наиболее старой формой крекинга является «пиролиз». Первые заводы пиролиза были построены в России (в Киеве и в Казани) еще в 70-х годах XIX века.

Пиролизу подвергали керосиновые фракции с целью получения светильного газа.

В 90-х годах русские исследователи А.А.Летний и А.Н.Никифоров заинтересовались составом смолы пиролиза и выделили из нее индивидуальные ароматические углеводороды – бензол и нафталин.

Однако промышленное развитие пиролиз получил во время первой мировой войны, когда возникла потребность в *толуоле* – сырье для получения взрывчатого вещества – *тринитротолуола*.

Пиролиз – наиболее жесткий из деструктивных процессов переработки нефти. Он проводится при $t - 750-900^{\circ}\text{C}$ и предназначается в основном для получения высокоценных олефиновых углеводородов – сырья нефтехимического синтеза. Меняя условия пиролиза, можно добиться максимального выхода этилена, пропилена или бутилена дивинильной фракции.

5. Процесс получения технического углерода (сажи) – это высокотемпературный процесс ($>1200^{\circ}\text{C}$) термолиз (термический крекинг) тяжелого высокоароматизированного дистиллятного сырья проводимый при низком давлении малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жесткий пиролиз, направленный на получение твердого высокодисперсного углерода.

6. Процесс получения нефтяных пеков (пекование) – новый внедряемый в отечественную нефтепереработку процесс термолиза тяжелого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при пониженном давлении, умеренной t -ре ($360-420^{\circ}\text{C}$) и длительной продолжительности. Кроме целевого продукта пека, получают газы и керосино-газойлевые фракции.

7. Процесс получения нефтяных битумов – среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) тяжелых нефтяных остатков (гудронов, асфальтитов деасфальтизации), проводимый при атмосферном давлении и температуре $250-300^{\circ}\text{C}$.

Термокаталитические процессы.

Абсолютное большинство химических превращений углеводородов нефти, имеющих практическое значение, осуществляется в присутствии катализаторов, которые позволяют снижать энергию активации химических реакций и тем самым значительно повышать их скорость. Проведение реакции в присутствии катализаторов позволяет резко снижать температуру процесса.

1. Каталитический крекинг – представляет собой процесс превращения при высоких температурах и малом давлении высококипящих нефтяных фракций (н.к. $>350^{\circ}\text{C}$) в базовые компоненты высокооктановых авиационных и автомобильных бензинов и средние дистиллятные фракции – газойлей.

Промышленные процессы основаны на контактировании сырья с активным катализатором в соответствующих условиях, когда 40-50% исходного сырья превращается в бензин и другие легкие продукты. В качестве катализаторов применяют аморфные и кристаллические алюмосиликаты.

Каталитическое воздействие алюмосиликатов на превращение углеводородного сырья использовали давно. Широко известны работы Гуревича, Лебедева по полимеризующему действию природных глин. Зелинский указал на возможность регенерации катализаторов.

Каталитический крекинг сыграл выдающуюся роль во время второй мировой войны – на основе бензина каталитического крекинга было налажено производство высокооктанового авиационного топлива.

В этот же период часть установок работали на режиме глубокого превращения сырья, с целью получения больших выходов газа, богатого бутиленом. Этот газ использовался для получения *бутадиенового каучука*. В качестве сырья для крекинга использовали керосино-газойлевые фракции.

2. Каталитический риформинг.

Примерно в одно время с каталитическим крекингом начали внедрять каталитический риформинг. В основе этого процесса лежит каталитическое превращение шестичленных нафтен и нормальных парафинов в ароматические углеводороды.

Первая реакция была открыта Зелинским в 1911 году. Первая установка каталитического риформинга была введена в эксплуатацию в 1940 году – выход толуола (сырье для получения тротила) был намного выше, чем на установке пиролиза. Бензин каталитического риформинга после выделения толуола служил компонентом авиационного бензина.

Процесс каталитического риформинга предназначен для:

- повышения детонационной стойкости бензинов,
- для получения ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол, ксилол, которые являются сырьем для нефтехимии.

Значение процессов каталитического риформинга возросло в 90-е годы в связи с необходимостью производства неэтилированного высокооктанового бензина.

Промышленные процессы каталитического риформинга основаны на контактировании сырья с активным катализатором, обычно содержащим платину.

В последнее время все шире стали применять би- и полиметаллические катализаторы, в которых наряду с платиной присутствуют другие металлы.

3. Гидротермические процессы – гидрокрекинг и гидроочистка – процессы, осуществляемые в среде водорода в присутствии катализаторов.

В качестве катализаторов применяют сульфид вольфрама на синтетическом алюмосиликатном катализаторе.

Промышленное осуществление процесса гидрокрекинга началось в середине 50-х годов. Гидрокрекингу можно подвергать:

- тяжелые бензины,
- газойли прямой гонки.

Гидрокрекинг – это глубокое термокаталитическое превращение нефтяного сырья с целью получения бензина, реактивного и дизельного топлив.

Каталитическая гидроочистка применяется для улучшения качества и повышения стабильности нефтепродуктов путем удаления сернистых, азотистых и кислородных соединений.