

ПЕРЕРОБКА НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ

Нафта—це рідкий горючий мінерал. Вона представляє собою складну суміш рідких вуглеводнів і сірчистих, кисневих і азотистих органічних сполук, в якій також розчинені тверді вуглеводні і смолисті речовини. Крім того у нафті часто розчинені і газоподібні насичені вуглеводні.

По зовнішньому вигляду нафта – масляниста, скоріше всього темна рідина, яка флуоресцентує на світлі. Колір її залежить від вмісту і будови смолистих речовин. Зустрічаються іноді червоні, бурі і навіть майже безбарвні нафти. Нафта легша за воду. Взаємна розчинність нафти і води дуже мала, однак при інтенсивному перемішуванні утворюються, іноді дуже стійкі, нафтові емульсії.

В'язкість нафти, в залежності від складу, може бути різною, але завжди значно вища, ніж у води. На відміну від твердого палива - кам'яного і бурого вугілля, сланців, торфу – нафта містить дуже мало золи. Нафта – горючий матеріал. Теплота її згорання $\approx 10\ 000$ ккал/кг ($4,2 \cdot 10^4$ Дж/кг), тобто вища ніж у твердих горючих копалин.

Для видобутку нафти з земних глибин, бурять свердловини, частіше всього у вертикальному напрямі. Для руйнування породи застосовують різноманітні долота, частіше всього шарошкового типу. Вони складаються з зубчастих конусів, які, перекочуючись по породі, дроблять і розтирають її. Тепер стали застосовувати алмазні долота. При роботі долото мусить весь час крутитися. Це досягається або обертанням всієї бурильної системи труб (роторне буріння), або застосуванням турбобуру або електробуру. У цьому випадку разом з долотом у забій свердловини спускається багатоступінчаста турбіна або електродвигун, які і приводять долото у дію. Це найбільш прогресивний метод, яким переважно і користуються при бурінні газових і нафтових свердловин. Видалення з свердловини подрібненої, роздробленої породи проводиться шляхом нагнітання у свердловину через бурильні труби глинистого розчину. Роль цього розчину при бурінні дуже велика. З його

допомогою виноситься зі свердловини порода, охолоджується бурильний інструмент, цементується поверхня стволу свердловини, що перешкоджає його руйнуванню і прориву води, нафти і газу. Крім того, глинистий розчин при турбінній бурінні є рушійною силою, що приводить у дію турбіну і долото. Глибина нафтових і газових свердловин при сучасній техніці буріння може досягати 6-7 км. У перспективі буріння свердловин глибиною 10-15 км.

По мірі проходки свердловини необхідно нарощувати бурильні труби. Окрема труба має довжину 6-10 м. На обидвох кінцях труби є різьба для з'єднання з іншими трубами. Крім бурильних труб у свердловину вводять також обсадні труби великого діаметру (до 426 мм) для кріплення ствола. Всі трудомісткі операції на бурильній установці зараз механізовані.

Коли свердловина доходить до продуктивного пласта, у неї опускають експлуатаційну колону труб, обладнану зверху системою труб, засувок і штуцерів, для запобігання відкритого фонтанування. Така "фонтанна ялинка" витримує тиск до $250 \cdot 10^5$ Па і вище. В подальшому глинистий розчин у свердловині замінюють водою і свердловина якби розкупорюється, так як тиск у ній послаблюється. Щоб викликати притік нафти до свердловини, обсадні труби біля пласта прострілюються кульовими або торпедними перфораторами. Нафта і газ у покладі знаходиться під тиском пластових вод, газу і пружності стиснутих порід. Так як цей тиск по мірі добування нафти знижується, то для його підтримки за межі контуру родовища нагнітають воду (законтурне обводнення) або компресорами накачують газ.

Якщо тиск у нафтовому пласті високий, то видобуток нафти ведуть фонтанним способом через запірну арматуру. Нафта у цьому випадку поступає у трапи і ємності з надр землі під власним тиском. Якщо тиск у пласті малий, нафту добувають методом газліфту (компресорний спосіб). У свердловину, через кільцевий простір між трубами, закачують, під тиском до $50 \cdot 10^5$ Па, природний газ. У забої свердловини він змішується з нафтою, полегшує її, що і сприяє її поступленню у експлуатаційну колону труб.

Третім способом добування нафти є глибинно-насосний. Він застосовується при експлуатації глибоких свердловин і при великому падінні тиску у пласті. Поршневі насоси опускаються у свердловину. З допомогою колони штанг вони з'єднуються зі станком-качалкою. Балансирний станок – качалка приводиться в дію за допомогою електромотору і здійснює зворотно-поступальний рух плунжера насосу. Насос весь час працює і нафта поступово викачується на поверхню. Зараз стали застосовувати відцентрові насоси з електродвигуном по типу електробуру.

Нафта і газ відіграють важливу роль у розвитку економіки будь-якої країни. Природний газ – дуже зручний для транспортування по трубопроводах і спалювання, дешеве енергетичне і побутове паливо. З нафти виробляються всі види рідкого палива: бензини, гас, реактивні і дизельні сорти палива – для двигунів внутрішнього згорання, мазути – для газових турбін і котельних установок. Із більш висококиплячих фракцій нафти виробляється величезний асортимент замазочних і спеціальних масел і консистентних змазок. З нафти виробляється також парафін, сажа для гумової промисловості, нафтовий кокс, чисельні марки бітумів для дорожнього будівництва і т.п.

Дуже велике значення вуглеводневих газів, ароматичних вуглеводнів, рідких і твердих парафінів і інших продуктів, які виділяються з нафти, як сировина для подальшої хімічної переробки.

Повторна переробка нафтової і газової сировини одержала назву нафтохімічного синтезу. Вже зараз 25% світової хімічної продукції випускається на основі нафти і вуглеводневих газів. До нафтохімічної продукції відносяться: пластичні маси, синтетичні каучуки і смоли, синтетичні волокна, синтетичні миючі засоби і поверхнево-активні речовини, деякі хімічні добрива, присадки до палива і масел, синтетичні змазочні масла, білково – вітамінні препарати, чисельні індивідуальні органічні речовини: спирти, кислоти, альдегіди, кетони, хлорпохідні, ефіри, гліколіз, полігліколі, гліцерин і ін.

Склад і властивості нафти.

Нафта в основному складається з карбону (83-87%) і гідрогену (12-14%), які входять в склад складної суміші вуглеводнів. Крім вуглеводної у нафті є невелика неуглеводна частина і мінеральні домішки. Вуглеводна частина нафти складається з парафінових (алканів), нафтенових (цикланів) і ароматичних вуглеводнів. Ненасичені вуглеводні (олефіни), як правило у нафті відсутні, але зустрічаються в продуктах її переробки.

Газоподібні парафінові вуглеводні (від CH_4 до C_4H_{10} включно) присутні у нафті у розчиненому стані. При виході нафти з надр землі на поверхню, коли тиску у нафті знижується, газоподібні вуглеводні виділяються з неї у вигляді попутних газів. Рідкі парафінові вуглеводні (від C_5H_{12} до $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ включно) складають основну масу рідкої частини нафти і рідких фракцій, які одержуються при її перегонці. Тверді парафінові вуглеводні (від $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ і вище) розчинені у нафті і можуть бути з неї виділені. Нафтеніві вуглеводні у нафтах представлені головним чином похідними циклопентану і циклогексану. Ароматичні вуглеводні зустрічаються у нафтах у відносно невеликих кількостях, у більшості у вигляді бензолу і його гомологів: толуолу, ксилолів, а також утворюються в процесах переробки нафти.

В залежності від переважного вмісту у нафтах вуглеводнів різних класів вони діляться на:

- Парафіністі; — нафтенно - парафіністі; — нафтенно - ароматичні; —парафіно-нафтенно-ароматичні.

Неуглеводнева частина нафти складається з сірчистих, кисневих і азотистих органічних сполук. Сірка входить в склад меркаптанів, сульфідів, дисульфідів жирного ряду. По вмісту сірки нафти діляться на мало сірчисті (наприклад, Кавказькі нафти) і багато сірчисті (нафти Башкирії, Татарії). Кисневі сполуки нафти складаються нафтеніві кислоти, смоли і асфальтові речовини. Смоли і асфальти – продукти з високою молекулярною вагою надають нафті темну окраску, вони хімічно нестійкі і легко розкладаються і

коксуються при нагріванні. Азотисті сполуки нафти представлені похідними піридину, хіноліну і амінами. Сумарний вміст кисню і азоту у нафтах 0,5 - 1,7%.

Мінеральні домішки у нафті: механічні домішки, мінеральні солі, зола. Механічні домішки: тверді частинки піску, глини, які виносяться нафтою при добуванні. Вода у нафті знаходиться у двох видах: та, що відділяється від нафти при відстоюванні і у вигляді стійких емульсій, які можуть бути зруйновані тільки спеціальними методами. Мінеральні солі, наприклад CaCl_2 і MgCl_2 , розчинені у воді, що міститься у нафті. Зола складає у нафті соті і навіть тисячні долі %; в неї входять Na, Ca, Mg, Fe і інші елементи.

Фракційний склад нафти визначається фракційною перегонкою при якій нафта розділяється на фракції по температурі кипіння. При цьому відбирають, як правило, наступні фракції, або дистиляти:

- бензинова, яка пере ганяється в межах від початку кипіння до 180°C ;
- гасова (керосинова) – $120 - 315^{\circ}\text{C}$;
- дизельна або гасо - газойлева – $180 - 350^{\circ}\text{C}$;
- різні проміжні погони.

Із дистилятів виробляють так звані світлі нафтопродукти: авіаційні і автомобільні бензини; бензини – розчинники; авіаційні, тракторні і освітлюючі гаси; різні сорити дизельного палива. Для всіх цих нафтопродуктів відповідними ГОСТами нормується певний фракційний склад.

Залишок після відбору світлих дистилятів називається мазутом. Мазут розганяють під вакуумом на різні масляні фракції з яких одержують змазочні і спеціальні масла. Залишок після розгонки мазуту (вище 500°C) називається, в залежності від в'язкості, гудроном або напівгудроном. Гудрон є сировиною для одержання високов'язких змазочних масел і різних бітумів.

Підготовка нафти до переробки

Підготовка нафти до переробки полягає у видаленні з сирої нафти, добутої на промислах, розчинених газів, мінеральних солей, води і механіч-

них домішок – піску і глини. Видалення домішок проводиться на промислах і на нафтопереробних заводах.

Відділення газів здійснюється в апаратах, які називаються трапами, в яких знижується тиск і швидкість руху нафти, при цьому з неї десорбуються попутні гази. Поряд з попутними газами у ряді випадків видаляються суміші найлегших вуглеводнів, які називаються газовим бензином. Газовий бензин відділяється від попутних газів абсорбцією соляровим маслом або адсорбцією активованим вугіллям. Газовий бензин містить вуглеводні C_3 і вище.

Мінеральні солі видаляються при знесолені, яке полягає в тому, що нафта для розчинення солей декілька раз промивається теплою водою. Утворені при промивці емульсії відділяються від нафти при зневодненні.

Зневоднення може проводитися тривалим відстоюванням нафти, причому поряд з водою відділяються механічні домішки. Оскільки вода з нафтою утворює стійкі емульсії, повне зневоднення може проводитися при умові руйнування емульсій введенням у нафту при нагріванні деемульгаторів, наприклад натрієвих солей нафтових кислот. Ефективне електрозневоднення нафти, яке полягає в тому, що при проходженні плівки нагрітої нафти між електродами, які живляться змінним струмом напругою 30 – 40 тис. В., відбувається руйнування емульсії; водяні крапельки зливаються і потім вода відділяється від нафти відстоюванням.

Основні методи переробки

Методи переробки нафти і рідких нафтопродуктів діляться на дві групи: фізичні і хімічні.

Фізичні методи переробки полягають в тому, що із нафти або нафтопродуктів одержуються індивідуальні вуглеводні, або частіше їх суміші на основі різниці в їх фізичних властивостях – температурі кипіння, кристалізації, розчинності і т.п. Найбільше поширення одержала, так звана, пряма перегонка нафти і нафтопродуктів, заснована на різниці в температурах кипіння окремих фракцій нафти.

Хімічні методи засновані на глибоких хімічних деструктивних перетвореннях, яких зазнають вуглеводні, що містяться у нафті або нафтопродуктах під впливом температури, тиску, каталізаторів. Найбільше поширення серед цих методів одержали різні види крекінгу.

Апаратура, яка застосовується для здійснення фізичних і хімічних процесів переробки нафти і нафтопродуктів, повинна забезпечувати по-перше, нагрівання до високої температури і по-друге, розділення одержаних продуктів. Для деяких хімічних методів переробки, що включають каталітичні процеси, необхідні контактні апарати.

Нагрівання нафти або нафтопродуктів проводиться головним чином у трубчастих печах, у яких передача тепла від гріючих газів до матеріалу, що переробляється, проводиться через стінки радіантних труб шляхом випромінювання від полум'я, розжарених газів, а також від склепіння і шляхом конвекції через стінки конвекційних трубок.

Розділення продуктів нафтопереробки проводиться головним чином ректифікацією у ректифікаційних колонах різних типів. Найбільше поширення одержали колони з барботажними ковпаками. Особливістю ректифікаційних колон нафтопереробних установок є те, що вони мовби представляють собою декілька поставлених одна на одну простих самостійних колон з відбором по висоті рідини. Рідина поступає у розміщені поза колоною відпарні секції і обробляється у них парою. При цьому одержуються пари низькокиплячих фракцій, які повертаються у колону і рідкий нафтопродукт, або дистиллят. Ректифікаційні колони працюють при підвищеному або атмосферному тиску, а також під вакуумом.

Каталітичні процеси нафтопереробних установок здійснюються у контактних апаратах різних конструкцій, Як правило, каталізатор в цих процесах дуже скоро втрачає активність і тому контактні вузли включають контактні апарати і регенератори. Експлуатуються контактні апарати і

регенератори з фільтруючим шаром каталізатора, киплячим шаром і з рухомим каталізатором.

Поряд з вказаними основними апаратами на установках є теплообмінники, конденсатори, сховища та інші апарати.

Пряма атмосферно-вакуумна перегонка нафти

Зневоднену нафту піддають атмосферно-вакуумній перегонці: відгонку легких фракцій (бензин, лігроїн, гас, газойль) здійснюють при атмосферному тиску, а перегонку мазуту з виділенням масел (веретенного, машинного, циліндрового) – під вакуумом. На сучасних установках перегонки нафти застосовують метод одноразового нагрівання продуктів переробки в трубчастих печах з наступною подачею нагрітої маси в ректифікаційну колону. Колона зрошується найбільш легкою фракцією і з неї відбирають кілька різних фракцій. Для більш ефективної роботи у колону подають перегріту водяну пару, яка не змішується з нафтопродуктами і легко розділяється. Схема такої установки представлена на рис. 1.1.

Нафта насосом 5 подається через систему теплообмінників 6, 9, 12, 13 у трубчасту піч 1, де нагрівається до 320°C і надходить в ректифікаційну колону 3, що зрошується бензином. Із цієї колони відбирають бензин, гас, лігроїн і легкий газойль, а мазут подається в трубчасту піч 2, де під тиском $8 \cdot 10^3$ Па нагрівається до 410°C і надходить в ректифікаційну колону 4, що зрошується важким газойлем. З цієї колони відбирають важкий газойль, веретенне, машинне і циліндрове масло та гудрон.

Попутні гази містять метан, етан, пропан, бутан і невеликі кількості пентану та гексану. Зрідженням таких газів добувають рідину, що називається газовим бензином. Додаток його до автомобільного та авіаційного бензину значно покращує їх пускові якості.

Під час атмосферно-вакуумної перегонки гродненської нафти утворюється 14-15% бензину, 17-18% гасу, 5% газойльо-солярної фракції і близько 55% мазуту. Така кількість палива не може задовольнити потреби

машинного парку, тому мазут переробляють не тільки для виділення масел (суміші важких вуглеводнів), а й для збільшення легких фракцій (крекінг).

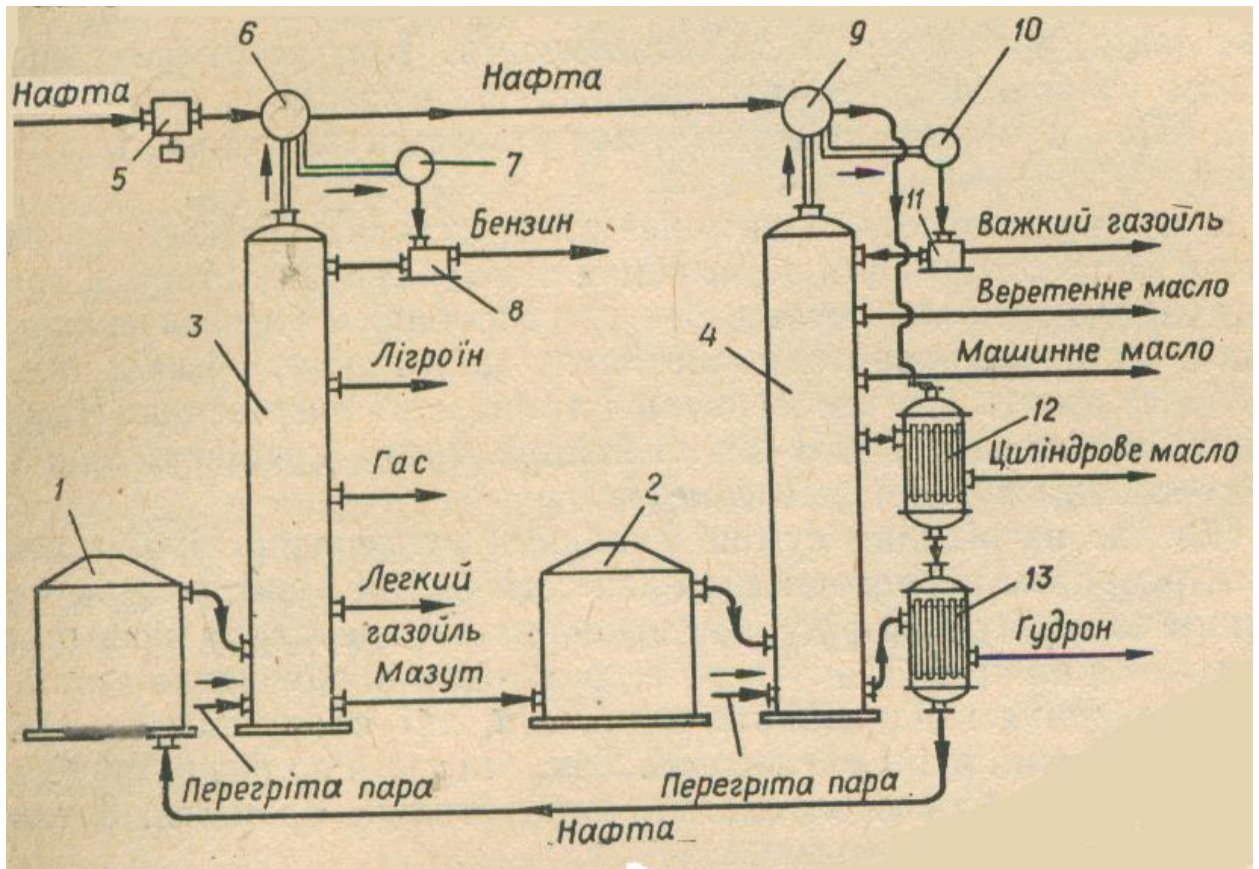


Рис. 1.1. Схема установки для атмосферно-вакуумної перегонки нафти 1,2 – трубчасті печі; 3,4 – ректифікаційні колони, 5 – насос; 6, 9, 12, 13 – теплообмінники; 7, 10 – холодильники-конденсатори; 8, 11 – приймачі

Крекінг вуглеводнів

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 гідрогену 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.

Термічний крекінг

Термічний крекінг проводиться при температурі 470-540⁰С і тиску до 60·10⁵ Па.

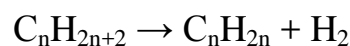
Алкани (тобто насичені вуглеводні) починаючи з пентану, при підвищених температурах схильні тільки до реакції розпаду по зв'язку С – С з утворенням алкена і алкана



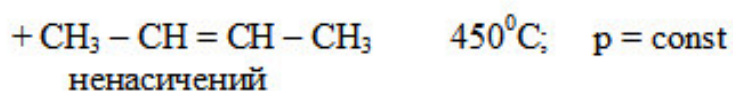
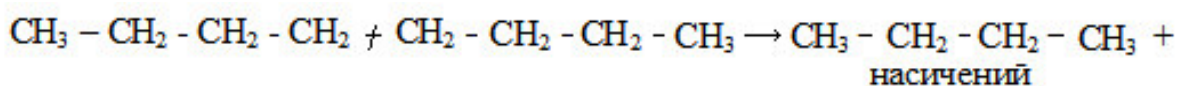
Одержані насичені осколки знову розпадаються на алкен і алкан

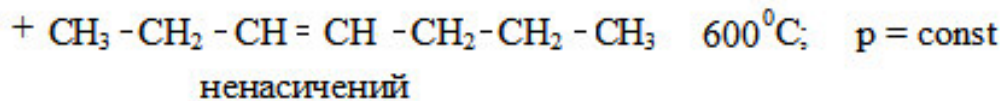
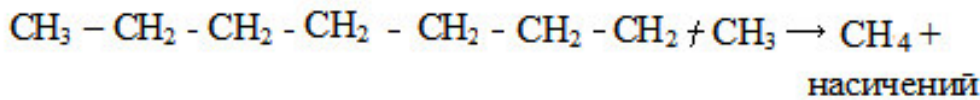
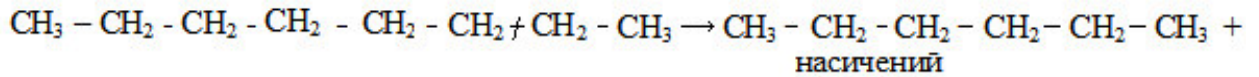
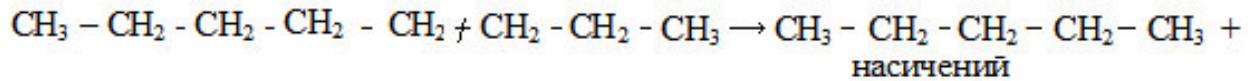


Низькомолекулярні вуглеводні – етан, пропан і бутани – можуть також дегідруватися



внаслідок чого в газах накопичується водень. Розпад алканів може відбуватися по всіх зв'язках С – С. Місце розриву, а отже, переважне утворення тих чи інших продуктів реакції залежить від температури і тиску. Чим вища температура і нижчий тиск, тим місце розриву вуглецевого ланцюга все більше переміщається до його кінця і значно зростає вихід газоподібних продуктів. При температурі ~ 450⁰С розрив відбувається посередині ланцюга.



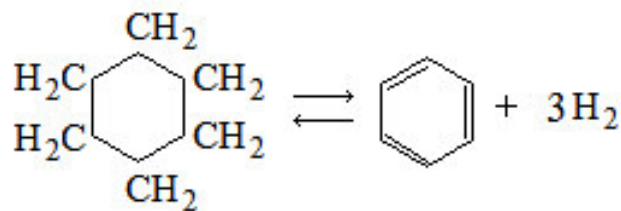


Підвищення тиску зміщує місце розриву до центру молекули. Тому крекінг під тиском дозволяє одержувати більше цільових рідких продуктів.

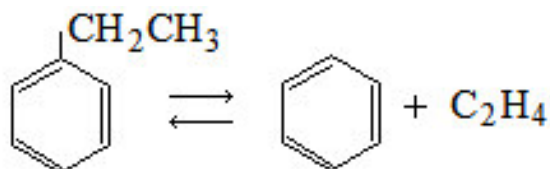
У ряді алканів метан є найбільш термічно стійким, так як у нього відсутній зв'язок C – C. Розклад метану на вуглець і водень можливий при дуже високих температурах (~ 1500°C).

Розклад алканів має ланцюговий характер.

Нафтонові вуглеводні дегідруються з утворенням ароматичних вуглеводнів, наприклад при дегідруванні циклогексану утворюється бензол:



Ароматичні вуглеводні можуть розщеплюватися по зв'язку C_{ар} – C_{ал} з відривом бокового ланцюга. При цьому утворюються прості ароматичні і ненасичені вуглеводні, наприклад з етилбензолу утворюється бензол і етилен.



Крім цього можлива конденсація ароматичних вуглеводнів, яка є джерелом коксоутворення.

Термічний крекінг можна розділити на крекінг, що протікає у двофазній системі пара – рідина, так званий рідкофазний і крекінг у паровій фазі – парофазний. Перший проводять при $470 - 540^{\circ}\text{C}$ і $(40-60) \cdot 10^5$ Па, другий – при 550°C і вище при тиску $(2-5) \cdot 10^5$ Па

Схему установки термічного крекінгу представлено на рис. 1.2

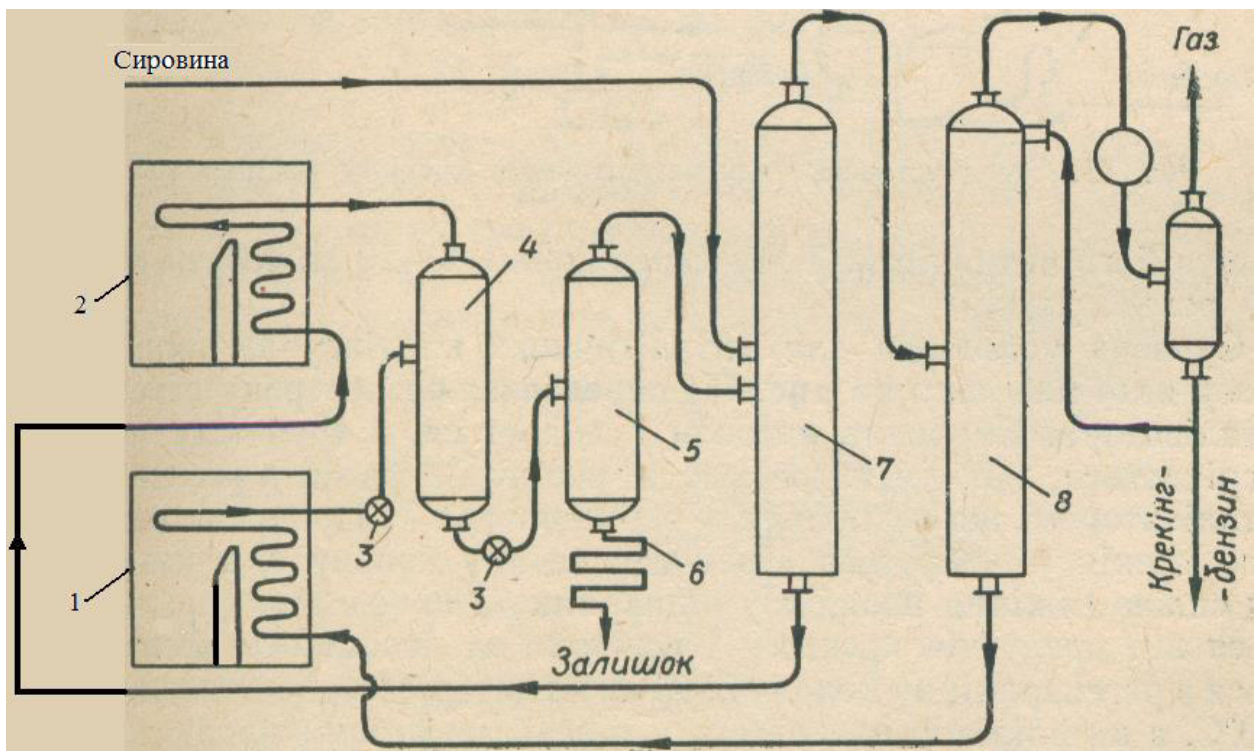


Рис.2.1. Схема установки для термічного крекінгу

1, 2 – трубчасті печі; 3 – дросель; 4 – реактор; 5 – випарник;

6 – холодильник; 7, 8 - колони

Сировину подають у колону 7, яка змішується з продуктами термічного крекінгу. При цьому з неї відділяються легкі продукти, а залишок (важка фракція) надходить у піч 2, де нагрівається до $400 - 480^{\circ}\text{C}$ під тиском $(15-20) \cdot 10^5$ Па і подається в реактор 4. Легкі фракції, що виділяються з колони 7, подаються в колону 8, в якій відганяється бензин і газ, а залишок подається в піч 1, де нагрівається до $500 - 510^{\circ}\text{C}$ під тиском $60 \cdot 10^5$ Па. З печі 1 продукти крекінгу після проходження через дросель 3 теж подаються в

реактор, звідки через дросель 3а попадають у випарник 5, а потім у колону 7. Залишок видаляється через холодильник 6.

Під час термічного крекінгу мазуту утворюється лише 7-15% бензину і 15-25% газойле-солярної фракції; при крекінгу лігроїну вихід бензину досягає 70%.

Бензини термічного крекінгу володіють більш високою детонаційною стійкістю, ніж деякі бензини прямої гонки, дякуючи тому, що в них є ароматичні вуглеводні і вуглеводні розгалуженої будови. Октанове число таких бензинів біля 70. Присутність в крекінг – бензинах реакційно здатних ненасичених вуглеводнів робить їх менш стабільними, ніж бензини прямої гонки. Гази термічного крекінгу – суміш насичених і ненасичених вуглеводнів: етану, етилену, пропану, пропілену, бутанів, бутиленів, пентанів і ін. Крекінг – залишок використовується головним чином, як котельне паливо.

Каталітичний крекінг

В даний час це один з основних деструктивних методів виробництва автомобільних бензинів. 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 – 500⁰С проти 470 – 540⁰С при термічному) і проводити процес при низькому тиску (1,5·10⁵ Па проти 60·10⁵ 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 500⁰С під тиском не вище 1,5·10⁵ Па у паровій фазі. У якості каталізаторів застосовують природні, синтетичні і змішані алюмосилікати, у складі яких міститься в середньому 10-25% Al₂O₃, 80-75%SiO₂ і деяка кількість води. Каталізатори з підвищеним вмістом Al₂O₃ 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.

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. Виходи метану, етану і етилену незначні. У газі накопичуються вуглеводні $C_3 - C_4$.

Ненасичені вуглеводні розщеплюються по $C - C$ зв'язку, ізомеризуються, полімеризуються, а також піддаються реакціям ароматизації. 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.

Нафтові 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.

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 паро- 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.

Регенерація каталізатора полягає у випалюванні з його поверхні коксу при продувці повітрям при температурі 550-600⁰С, після чого каталізатор знову використовується для крекінгу. Таким чином, каталітичний крекінг практично включає чергування робочого процесу і процесу регенерації каталізатора.

Сировиною для каталітичного крекінгу служить газойль.

Технологічні процеси каталітичного крекінгу відрізняються один від одного станом шару каталізатора. В даний час існує три види установок: з нерухомим, фільтруючим шаром каталізатора, з завислим або киплячим шаром каталізатора, з рухомим каталізатором. Регенерація каталізатора в контактних апаратах з фільтруючим шаром каталізатора полягає в тому, що періодично зупиняється подача сировини і підводиться до них повітря для випалення коксу.

В установках з киплячим шаром і рухомим каталізатором процеси крекінгу і регенерації каталізатора розділені: крекінг проводиться в контактних апаратах, регенерація—в спеціальних апаратах-регенераторах, конструкція яких принципово не відрізняється від конструкції контактних апаратів. Каталізатор безперервно циркулює між контактним апаратом і регенератором.

Сучасна установка для каталітичного крекінгу нафтопродуктів, яка зображена на рис. 1.3 передбачає безперервну регенерацію каталізатора.

Сировина насосом 1 подається в трубчасту піч 2, де нагрівається і потім подається в реактор 3 разом з регенованим каталізатором, що рухається з регенератора 7. Продукти каталітичного крекінгу подаються в ректифікаційну колону 4, а каталізатор під силою тяжіння попадає у відпарник 5, де водяною парою очищається від продуктів крекінгу і повітрям за допомогою насоса 6 подається в регенераційну колону 7. Кокс на каталізаторі згорає при температурі 500-550⁰С, а каталізатор повертається в реакцію разом з продуктами, що надходять в реактор. Оскільки каталізатор подрібнюється, то

дрібні частинки його виносяться топковими газами з регенератора, уловлюються електрофільтром 8 і частково повертаються в систему. Втрати каталізатора компенсуються введенням необхідної кількості свіжого каталізатора.

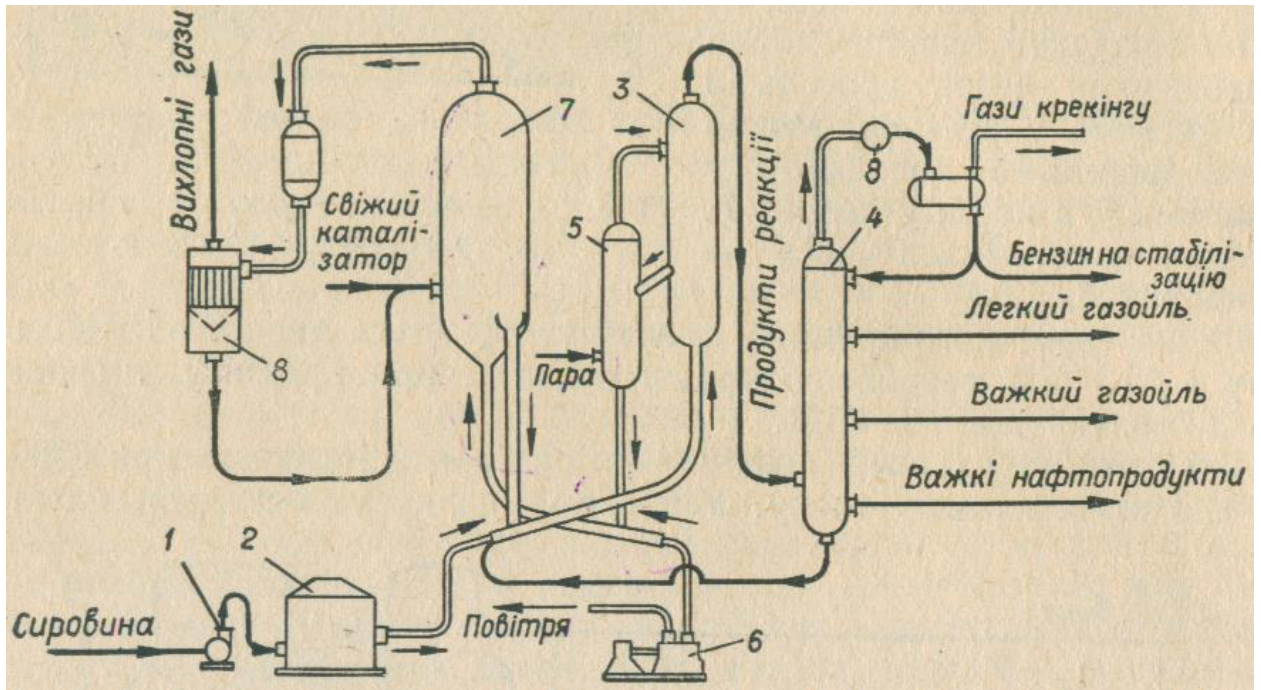
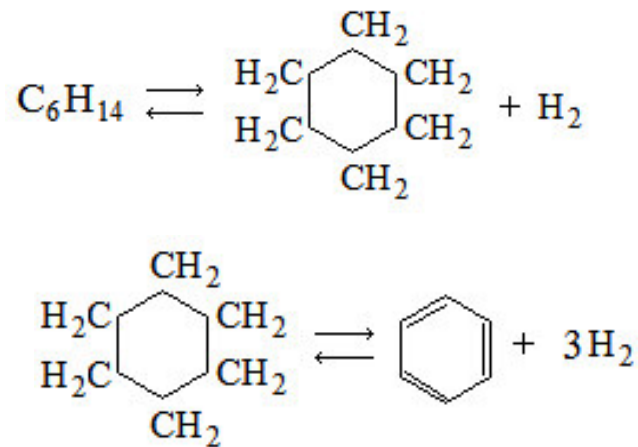


Рис. 1.3. Схема установки для каталітичного крекінгу нафтопродуктів
1,6 – насоси; 2 – трубчаста піч; 3 – реактор; 4 – ректифікаційна колона;
5 – відпарник; 7 – регенераційна колона; 8 – електрофільтр.

Каталітичний риформінг і платформінг

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 500°C і тиску $(15-20) \cdot 10^5$ Па, а при ароматизації нафтових вуглеводнів—при температурі 550°C і тиску $(30-60) \cdot 10^5$ 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 риформінгу-

ванню, 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 180⁰С приводить до більших відкладів коксу на каталізаторах.

Піроліз це високотемпературний крекінг. Цей процес здійснюють при температурі 670-720⁰С і атмосферному тиску. У цьому випадку утворюється багато газів в яких міститься близько 30% олефінових (етилен, пропілен, бутилен) і ароматичних вуглеводнів (нафталін, бензол та його похідні), які після уловлювання використовують як сировину для хімічної промисловості. Ароматичні вуглеводні добавляють до авіаційного бензину.

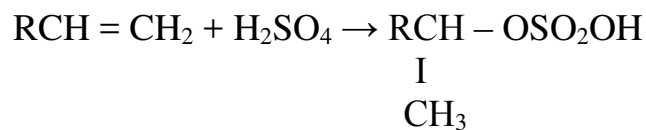
Піролізу піддаються природні вуглеводневі гази, попутні гази нафто - видобутку і гази, які виділяються з нафти при її стабілізації на промислах і нафтопереробних заводах, а також продукти переробки нафти, такі як ненасичені газові потоки установок термічної переробки нафти і каталітичного крекінгу, прямогонний бензин і бензин-рафінат з установок екстракції ароматичних вуглеводнів.

Очистка нафтопродуктів

Під час крекінгу та перегонки нафти утворюються погони, які мають темне забарвлення, неприємний запах, змінюються при зберіганні, утворюють нагар в циліндрах та призводять до корозії деталей машин. Пояснюється це тим, що в нафтопродуктах містяться сірчисті сполуки, карбонові кислоти, діолефіни, асфальтени та різні сполуки, які здатні утворювати полімери або коксуватися при згоранні палива. Тому всі нафтопродукти слід очищати, застосовуючи хімічні та фізико-хімічні методи. До хімічних методів очищення нафтопродуктів належать сірчано-кислотний і лужний, а також метод гідроочищення.

Сірчаноокислотний метод.

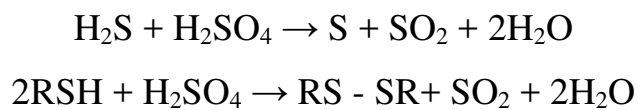
Із названих вище продуктів, а також парафінів, олефінів та ароматичних вуглеводнів з сульфатною кислотою при кімнатній температурі реагують сірчисті сполуки (тіофен), діолефіни та олефіни. Ароматичні сполуки реагують з H_2SO_4 тільки при високій температурі, а парафіни та нафтени зовсім не реагують. Олефіни утворюють алкілсульфати, розчинні у сульфатній кислоті



Діолефіни і асфальтени під дією H_2SO_4 полімеризуються і випадають з очищених продуктів. У вигляді чорної маси (її називають "чорний контакт" або "кислий гудрон") її нейтралізують і використовують для деемульсації сирі нафти.

Щоб зменшити витрату сульфатної кислоти і запобігти видаленню з нафтопродуктів олефінів, H_2SO_4 додають невеликими порціями при ретельному перемішуванні. Щоб очистити нафтопродукти від залишків сульфатної кислоти, їх промивають водою, розчином соди або лугу.

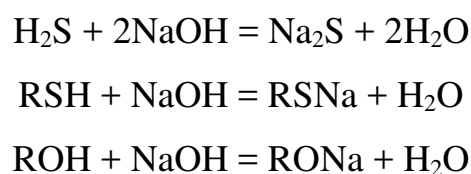
Сірководень і меркаптани, якщо вони попередньо не були видалені залуговуванням, реагують з сульфатною кислотою

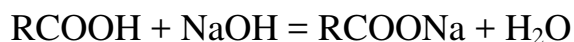


Сірка і дисульфіди залишаються в продукті, що очищується.

Лужний метод.

Нафтопродукти з високим вмістом сірчистих сполук (меркаптанів, нафтенних кислот та фенолів) краще очищати лужним методом. Ці сполуки добре реагують з лугом і переходять у водну фазу:



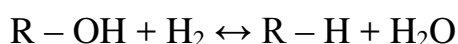
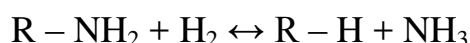
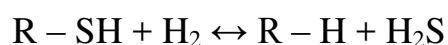


де R – радикал органічної сполуки.

Для більш повного вилучення меркаптанів у систему вводять метанол, що сприяє переходу їх у водно-метанольну фазу.

Метод гідроочищення.

Цей метод набуває дедалі широкого застосування, оскільки він не призводить до видалення з нафтопродуктів цінних компонентів, нафтопродукти гідруються при температурі 260-430⁰С і тиску в системі (10-100)·10⁵ Па при наявності відповідних каталізаторів, наприклад алюмо-молібдату. При цьому насамперед гідруються меркаптани, аміни та кисневі сполуки:



Сірководень і аміак уловлюють і переробляють на відповідні продукти, одночасно при цьому гідруються діє нові сполуки і частково олефіни. На очищення 1 м³ нафтопродуктів витрачається 9-18 м³ водню. Тому метод гідроочищення комбінують з методом ароматизації вуглеводнів, при якому виділяється велика кількість водню. Метод гідроочищення застосовують для рідких нафтопродуктів і масел з високим вмістом сірки. Тому очищені нафтопродукти при згоранні не руйнують апаратури і не забруднюють навколишнє середовище шкідливими газами.

Фізико-хімічні методи очищення.

Вони ґрунтуються на адсорбції алюмосилікатами з добавкою каталізаторів окислених сірчистих і інших речовин, що містяться в нафтопродуктах. Вони поділяються на парофазні і рідкофазні, причому перші застосовуються для очищення бензинів, лігроїну, гасу та газойлю, а другі – для очищення масел. Каталізаторами є суміш сульфідів нікелю та вольфраму або алюмо-кобальту-молібдену. На поверхні каталізатора сірчисті сполуки окислю-

ються, діолефіни і частково олефіни полімеризуються, а смоли адсорбуються. Процес очищення парофазним методом здійснюється при температурі 230-370⁰С і тиску $(50-55) \cdot 10^5$ Па, а рідкофазним—при температурі 390-420⁰С і тиску $(40-50) \cdot 10^5$ Па. Якщо масла очищають методом вибіркової екстракції, то застосовують різні розчинники. Так, наприклад, за допомогою рідкого діоксиду сірки з масел можна вилучити сірчисті сполуки, олефіни та ароматичні вуглеводні. Багато шкідливих домішок з масел видаляють фурфуролом.