

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

сборник учебно-методических материалов

для направления подготовки 18.04.01 – Технология и процессы переработки нефти и газа

Благовещенск, 2023

*Печатается по решению
редакционно-издательского совета
инженерно-физического факультета
Амурского государственного
Университета*

Составитель: Охотникова Г.Г.

Высокотемпературные процессы переработки углеводородного сырья: сборник учебно-методических материалов для направления подготовки 18.04.01. – Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2023.

Рассмотрен на заседании кафедры химии и химической технологии
01.09.2023, протокол № 1.

© Амурский государственный университет, 2023

© Кафедра химии и химической технологии, 2023

©Охотникова Г.Г., составление

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	Стр. 4
Краткое изложение теоретического материала	5
Методические рекомендации к практическим занятиям	43
Методические указания для самостоятельной работы	49
Методические рекомендации по выполнению курсовой работы	51

ВВЕДЕНИЕ

Целью дисциплины «Высокотемпературные процессы переработки углеводородного сырья» является формирование у обучающихся знаний об особенностях сырьевой базы высокотемпературных процессов переработки углеводородного сырья, основных химических продуктах, получаемых в результате высокотемпературной переработки углеводородов, их назначении и особенностях использования, а также об основных процессах производства переработки углеводородного сырья при высоких температурах, технологическом оформлении этих производств.

Задачи дисциплины:

- формирование знаний о высокотемпературных процессах переработки углеводородного сырья, сырье и продуктах, классификации процессов;
- формирование представлений о сущности технологии высокотемпературной переработки углеводородов на базе теоретических подходов, методов и приемов использования закономерностей химических и технологических наук для решения задач химической технологии массового производства материалов на основе высокотемпературной переработки углеродных материалов.

Профессиональные компетенции и индикаторы их достижения

Код и наименование профессиональной компетенции	Код и наименование индикатора достижения Профессиональной компетенции
ПК-1 Способен обеспечивать контроль соблюдения технологических параметров в пределах, утвержденных технологическим регламентом	ИД-1 _{ПК-1} Знает технологии переработки нефти и газа, физические, физико-химические и химические основы технологических процессов; основное оборудование процессов, принципы его работы и правила, технической эксплуатации; системы и методы ведения и контроля режимов технологического процесса ИД-2 _{ПК-1} Умеет составлять планы размещения оборудования, технического оснащения и организации рабочих мест, рассчитать производственные мощности и загрузку оборудования технологической установки; анализировать причины брака и выпуска продукции низкого качества, разрабатывать мероприятия по его предупреждению ИД-3 _{ПК-1} Владеет навыками руководства разработкой мероприятий по реконструкции и модернизации производства; контроля соблюдения проектной, конструкторской и технологической дисциплины; обеспечения своевременной подготовки технической документации

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Введение в курс

Трудно представить современную мировую экономику без энергии, транспорта, света, связи, радио, телевидения, вычислительной техники, средств автоматизации, космической техники и т.д., основой развития которых является топливно-энергетический комплекс (ТЭК). Энергия является основой развития промышленности, сельского хозяйства, транспорта, быта человека, определяет экономическое развитие страны в целом. Уровень развития топливно-энергетического комплекса отражает социальные и научно-технический прогресс и часто определяет политику государства.

Экономически наиболее значимой составной частью топливно-энергетического комплекса в настоящее время является нефтегазовый комплекс, который включает нефтегазодобывающую, нефтегазоперерабатывающую, нефтегазохимическую отрасли промышленности, а также различные отрасли транспорта нефти, газового конденсата, природного газа и продуктов их переработки.

Нефть и газ – уникальные и исключительно полезные ископаемые. Продукты их переработки применяют практически во всех отраслях промышленности, на всех видах транспорта, в военном и гражданском строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, в быту и т. д. Из нефти и газа вырабатывают разнообразные химические материалы и многое другое.

Природный газ, в том числе, попутный нефтяной газ, является смесью целого ряда углеводородов, азота, углекислого газа, водорода, редких газов и многих других примесей, в том числе, воды. Состав газа каждого месторождения индивидуален и требует особых технологических режимов переработки как для очистки от примесей, так и для получения целевых компонентов.

Газовая промышленность – наиболее молодая отрасль топливного комплекса. Газ применяется в народном хозяйстве в качестве топлива в промышленности и в быту, а также и как сырье для химической промышленности. В народном хозяйстве используется природный газ, добываемый из газовых месторождений, газ, добываемый попутно с нефтью, и искусственный газ, извлекаемый при газификации сланцев из угля. Кроме того, используется газ, получаемый при производственных процессах в некоторых отраслях металлургической и нефтеперерабатывающей промышленности

Газопереработка представляет собой совокупность технологических процессов выделения компонентов природного, попутного нефтяного и сланцевого газа, метана угольных пластов и газового конденсата и переработки выделенных компонентов в целевые продукты. Предприятия, на которых осуществляется переработка газа и газового конденсата, называют газоперерабатывающими заводами (ГПЗ), при этом ГПЗ, перерабатывающие газовый конденсат, по составу процессов могут быть аналогичны нефтеперерабатывающим заводам. На ГПЗ, перерабатывающих газ, основными целевыми продуктами, являются метан, этан, пропан, бутаны, пентаны, высшие углеводороды и их смеси. Крупнейшей компанией по переработке природного газа является Группа Газпром (96,3 % от переработки природного газа в РФ), в переработке попутного нефтяного газа (ПНГ) лидирует «СИБУР-Холдинг» (56,2 % от переработки ПНГ в РФ). Также переработкой газа занимаются такие компании, как: «ЛУКОЙЛ», «Роснефть», «НОВАТЭК», «Татнефть». К последним достижениям в данной отрасли относятся: Сила Сибири и Амурский ГПЗ.

Переработка газа обусловлена как экономическими, так и экологическими соображениями. Метан является одним из самых экологичных видов топлива. Оборудование и технологии для переработки газа дорогостоящи и энергоемки, и поэтому экономически целесообразна комплексная переработка, которая позволяет значительно снизить удельные издержки на выделяемые виды целевых продуктов.

Продукция, вырабатываемая на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) и газопромысловых установках (ГПУ), условно подразделяется на пять групп:

- газовые смеси, используемые как топливо, где основным компонентом является метан. В составе компонентов в состав смесей входят также другие углеводороды, диоксид углерода, азот, сернистые соединения, суммарное содержание которых достигает нескольких процентов. Содержание сернистых соединений в газовых топливных смесях регламентируется, а содержание углеводородов – нет;

- газообразные технические чистые углеводороды (этан, пропан, бутаны) и гелий, а также смеси газовых компонентов определенного состава;
- углеводороды, относящиеся ко второй группе, но в сжиженном виде, жидкий гелий и широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ). Общим признаком газов этой группы является то, что в жидком состоянии при 20 °С они находятся при определенном избыточном давлении;
- продукты, находящиеся в нормальных условиях в жидком состоянии, такие как газовый конденсат и продукты его переработки;
- твердые продукты переработки природного газа – технический углерод и газовая сера.

Историю развития мировой газопереработки можно условно разделить на четыре этапа:

I этап (20 – 40-е гг. XX в.) – эра газового бензина, поскольку основные процессы, реализуемые на ГПЗ имели целью извлечение газового бензина (компонент моторных топлив) и подготовку газа к дальнейшей транспортировке. На заводах имелись установки отбензинивания газа, удаления из него механических примесей и осушки.

II этап (50–70-е гг. XX в.) – эра сжиженных газов: на ГПЗ, помимо извлечения газового бензина и подготовки газа к транспортировке, начали получать сжиженные газы (пропан и бутаны), которые использовали в качестве коммунально-бытового и моторного топлива и сырья для нефтехимии. На заводах появились абсорбционные процессы, включая низкотемпературную абсорбцию, и процессы низкотемпературной сепарации и конденсации.

III этап (начало – 70-е гг. XX в.) – эра этана; на ГПЗ стали получать этановую фракцию и применять процессы глубокого охлаждения газа до минус 80 – минус 100 °С.

IV этап (начало – 90-е гг. XX в.) – эра сжиженных природных газов и газохимии (производство из газа водорода, синтетических жидких топлив, полиолефинов и др.).

Нефтепереработка является важной отраслью промышленности страны, дающей возможность получения огромного ассортимента товарной продукции, потребляемой населением ежедневно. Нефтепереработка представляет собой последовательность сложных процессов, в ходе которых сырая нефть превращается в товарные продукты.

Одним из первых людей, утверждающих, что нефть – это больше чем просто топливо, был Дмитрий Иванович Менделеев: «Сжигать нефть – всё равно, что топить печку ассигнациями».

Развитие нефтепереработки началось еще в XVIII в., именно тогда прошла первая лабораторная перегонка нефти (21 апреля 1741 г.). После этого ученые активно изучали именно этот процесс: проводили его при разных условиях, изменяли оборудование и вскоре запустили его в производственных масштабах. Особый спрос на перегонку нефти и полученные в ходе этого процесса продукты начался в XIX в., когда был изобретен двигатель внутреннего сгорания, керосиновые лампы и многие другие изобретения. Уже в XX в. человечество стало изучать и практиковать получение из нефти продуктов, не связанных с сжиганием его в качестве топлива.

Большинство нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ) на территории России были построены в первые два десятилетия после Великой Отечественной войны: с 1945 по 1965 гг. было введено 16 заводов; около половины из них ныне действующие.

За период экономических реформ 1990-х гг. в нефтепереработке и нефтехимических отраслях произошло значительное сокращение объема производства. Из-за резкого сокращения внутреннего потребления нефти при суммарных мощностях по первичной её переработке 296 млн т в год в 2000 г. фактически было переработано 168,7 млн т, то есть загрузка НПЗ упала до 49,8 %. Это обусловило низкую глубину переработки нефти и низкое качество выпускавшихся нефтепродуктов. Глубина переработки нефти в 1999 г. составила в среднем по России 67,4 %, и только на Омском НПЗ она достигла 81,5 %, приблизившись к стандартам западноевропейских стран и США. После распада СССР в России к 2012 г. было построено 5 новых нефтеперерабатывающих предприятий общей мощностью около 14 млн т.

На данный момент в России функционирует около 33 крупных НПЗ и около 200 мини-НПЗ; некоторые ГПЗ также занимаются и переработкой жидких углеводородов. По данным ОПЕК (организация стран – экспортеров нефти) прогноз по добыче нефти (с учетом газового конденсата) в России – 10,28 млн барр./сут. При оценке работы предприятий нефтяной отрасли не следует также забывать, что 5 декабря 2022 г. вступило в силу эмбарго ЕС на морские поставки нефти из России,

5 февраля 2023 г. – на поставки нефтепродуктов. Одновременно начали действовать предельные цены, по которым недружественные страны (ЕС, страны G7, Австралия) могут покупать российскую нефть и продукты ее переработки.

Лидерами по переработке нефти в нашей стране являются: ООО «НОВАТЭК-Усть-Луга», ОАО «Газпром нефтехим Салават», ООО «Газпром переработка Сургут», ООО «Газпром добыча Астрахань», АО «Газпром-нефть Омский НПЗ».

Если проводить анализ по нефтеперерабатывающим компаниям, то лидером является ПАО «НК Роснефть», далее идет ПАО «ЛУКОЙЛ», ПАО «Газпром», а также ПАО АНК «Башнефть» (принадлежит ПАО «Роснефть»), АО «ТАНЭКО», ПАО «Татнефть». Большая часть из перечисленных компаний являются вертикально-интегрированными (ВИНК), то есть представляют собой структура, которая объединяет предприятия, охватывающие все этапы технологического процесса от добычи ресурсов и переработки до маркетинга и продажи готового продукта конечному потребителю.

Технологические процессы нефтеперерабатывающего завода принято классифицировать на следующие две группы: физические и химические. Физическими (массообменными) процессами достигается разделение нефти на составляющие компоненты (топливные и масляные фракции) без химических превращений и удаление (извлечение) из фракций нефти, нефтяных остатков, масляных фракций, газоконденсата и газов нежелательных компонентов (полициклических аренов, асфальтенов, тугоплавких парафинов), неуглеводных соединений. Физические процессы по типу массообмена можно подразделить на типы:

- гравитационные (электрообессоливающая установка);
- ректификационные (атмосферная трубчатка (перегонка), атмосферно-вакуумная трубчатка, газофракционирующая установка и др.);
- экстракционные (деасфальтизация, селективная очистка, депарафинизация кристаллизацией);
- адсорбционные (депарафинизация цеолитная и/или контактная очистка);
- абсорбционные (абсорбционно-газофракционирующая установка, очистка от H_2S , CO_2).

В химических процессах переработка нефтяного сырья осуществляется путем химических превращений с получением новых продуктов, не содержащихся в исходном сырье. Химические процессы, применяемые на современных нефтеперерабатывающих заводах, по способу активации химические реакции подразделяют на:

- термические (термолитические):
 - термодеструктивные (термический крекинг, висбрекинг, коксование, пиролиз, пекование, производство технического углерода и др.);
 - термоокислительные (производство битума, газификация кокса, углей и др.).
- каталитические.
 - гетеролитические, протекающие по механизму кислотного катализа (каталитический крекинг, алкилирование, полимеризация, производство эфиров и др.);
 - гомолитические, протекающие по механизму окислительно-восстановительного (электронного) катализа (производство водорода и синтез газов, метанола, элементной серы);
 - гидрокаталитические, протекающие по механизму бифункционального (сложного) катализа (гидроочистка, гидрокрекинг, каталитический риформинг, изомеризация, гидродеароматизация, гидродепарафинизация и др.).

В термодеструктивных процессах протекают преимущественно реакции распада (крекинга) молекул сырья на низкомолекулярные, а также реакции конденсации с образованием высокомолекулярных продуктов, например кокса, пека и др.

Нефтеперерабатывающая промышленность вырабатывает исключительно большой ассортимент (более 500 наименований) газообразных, жидких и твердых нефтепродуктов. Требования к ним весьма разнообразны и диктуются постоянно изменяющимися условиями применения или эксплуатации того или иного конкретного нефтепродукта. Поскольку требования как к объему производства, так и к качеству товаров диктуют их потребители, то принято классифицировать

нефтепродукты по их назначению, т. е. по направлению их использования в отраслях народного хозяйства.

В соответствии с этим различают:

- Моторные топлива:
 - бензины (авиационные и автомобильные);
 - реактивное топливо;
 - дизельное топливо;
- Энергетические топлива:
 - газотурбинные;
 - котельные и судовые;
- Нефтяные масла:
 - смазочные;
 - несмазочные;
- Углеродные и вяжущие материалы.
 - нефтяные коксы;
 - битумы
 - нефтяные пеки (связующие, пропитывающие, брикетные, волокнообразующие и специальные);
- Нефтехимическое сырье.
 - арены (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.);
 - сырье для пиролиза (нефтезаводские и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции, алкен содержащие газы и др.);
 - парафины и церезины: жидкие (карбамидная и адсорбционная депарафинизация нефтяных дистиллятов) и твердые (депарафинизация масел).
- Нефтепродукты специального назначения.
 - термогазойль (сырье для производства технического углерода);
 - консистентные смазки (антифрикционные, защитные и уплотнительные);
 - осветительный керосин;
 - присадки к топливам и маслам, деэмульгаторы;
 - элементная сера;
 - водород и др.

Термические процессы

Продукты первичной переработки нефти, как правило, не являются товарными; темные нефтяные фракции могут быть подвергнуты дальнейшей переработке. Поэтому, нефтяные фракции поступают на установки вторичных процессов, которые обеспечивают улучшение качества нефтепродуктов и углубление переработки нефти

Процессы вторичной переработки нефти считаются более сложными и развивающимися, но при этом более перспективными и полезными для нефтяной промышленности. Именно эти процессы представляет основную глубину переработки.

Часть из процессов направлено на получение различных продуктов, не используемых в качестве топлив (сырье для нефтехимии). Многие из них направлены на производство компонентов, которые в дальнейшем будут добавлены к топливу с целью повышения октанового (ОЧ) или цетанового числа.

Все процессы можно условно подразделить на несколько групп:



К *термическим процессам* относят термический крекинг, висбрекинг, коксование, производство нефтяных пеков, производство технического углерода, пиролиз.

Термокаталитические процессы включают каталитический крекинг, каталитический риформинг, изомеризацию.

Термогидрокаталитические процессы – гидроочистка, гидрокрекинг.

Под крекингом (англ. *cracking* – расщепление) понимают процессы высокотемпературной переработки нефти и нефтяных фракций с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы: моторных топлив, смазочных масел и т. п., а также сырья для химической и нефтехимической промышленности. Крекинг протекает с разрывом связей С-С и образованием свободных радикалов или карб-анионов. Одновременно с разрывом С-С связей происходит дегидрирование, изомеризация, полимеризация и конденсация как промежуточных, так и исходных веществ. В результате последних двух процессов образуются так называемый крекинг-остаток (фракция с температурой кипения более 350 °С) и нефтяной кокс.

Термический крекинг проводят с целью получения дополнительного количества светлых нефтепродуктов, термогазойля и дистиллятного крекинг-остатка.

В результате любого термического процесса переработки нефтяного сырья образуются газообразные и жидкие продукты; глубокие формы крекинга сопровождаются появлением твердых продуктов уплотнения (кокс). Состав углеводородных газов крекинга в основном зависит от режима процесса.

Жидким продуктам крекинга свойственно присутствие непредельных и ароматических углеводородов. При средней глубине процесса крекинг-бензины обладают ОЧ 60–65; с углублением процесса концентрация ароматических УВ возрастает, поэтому ОЧ повышается.

В зависимости от режима процесса и качества сырья эти продукты более или менее ароматизированы. Крекинг-остатки содержат довольно много смолисто-асфальтеновых веществ и некоторое количество твердых веществ.

Промышленные процессы термического крекинга включают термический крекинг под давлением, висбрекинг, коксование тяжелого нефтяного сырья, пиролиз нефтяного сырья. Все эти процессы считаются промышленными разновидностями термического крекинга.

Первые научные исследования высокотемпературных превращений нефти принадлежат инженеру-химику А. А. Летнему, впервые обнаружившему (1875 г.), что при температуре выше 300°С тяжелые нефтяные остатки частично разлагаются на более легкие продукты: бензин, керосин, газы. Это открытие легло в основу разработки крекинг-процесса. В 1877 г. А. А. Летний впервые выделил из нефти ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол, антрацен и др.) и установил закономерности пиролиза нефти.

Первая в мире промышленная установка непрерывного термического крекинга была создана и запатентована инженером В. Г. Шуховым и С. П. Гавриловым в 1891 г. Первые отечественные промышленные установки крекинга построены В. Г. Шуховым в 1934 г. на заводе «Советский крекинг» в Баку.

Оптимальные условия для крекинга, дающие наибольший выход легких бензиновых фракций, были установлены в начале XX в. английским химиком У. Бартоном.

- выше селективность по выходу газойля;
- низкое потребление топлива и электроэнергии;
- низкие капитальные затраты;
- более высокая управляемость процесса.

Принципиальная схема установки висбрекинга представлена на рисунке 2.

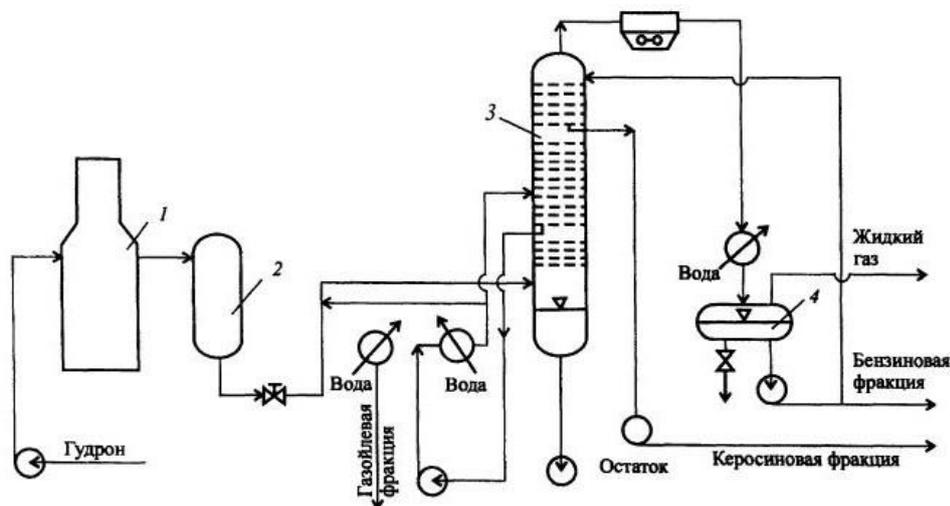


Рисунок 2 – Принципиальная схема установки висбрекинга:

1 – печь; 2 – реакционная камера; 3 – ректификационная колонна; 4 – сепаратор.

Процесс висбрекинга является одним из востребованных, поскольку позволяет превратить гудрон в топочный мазут заданной вязкости, что позволяет снизить использование дизельных фракций в качестве разбавителя гудрона. Наиболее известны технологии компаний Shell, Lummus, UOP. В России хорошо зарекомендовала себя технология уфимского ГУП «Нефтехимпереработка», которая отличается применением нового типа выносной камеры, имеющей внутренние устройства, которые обеспечивают режим «идеального вытеснения» потока, и углеводородного турбулизатора. В то же время процесс висбрекинга не может конкурировать с гидрокрекингом гудрона по глубине переработки и качеству получаемых продуктов. Поэтому в случае строительства установок гидрокрекинга остатков установки висбрекинга останавливают. Для улучшения показателей процесса в сырье вводят различные поверхностно-активные добавки, снижающие образование и осаждение кокса в змеевиках печи и остаточном продукте, пенообразование в колонне и коррозию в холодильном оборудовании.

Процесс коксования. Коксованием называют процесс термического крекинга нефтяных остатков, целью которого является либо получение светлых нефтепродуктов, либо производство нефтяного кокса, либо одновременное решение данных задач.

В качестве сырья для процесса коксования используют тяжелые нефтяные остатки: гудроны, мазуты, смолы пиролиза, крекинг-остатки, а также каменноугольные пеки, сланцевые смолы, тяжелые нефти из битуминозных пород.

При коксовании гудрона сернистой нефти (в камерах) при выходе кокса 24 % образуется 16 % бензина, 26 % керосина – газойлевой фракции и 23 % тяжелого газойля. Все эти дистилляты содержат непредельные углеводороды, т.е. нестабильны. Углеводородный газ после сероочистки используется в качестве технологического топлива или подвергается газофракционированию с получением сухого газа, пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций для нефтехимии. Бензиновая фракция характеризуется низкой октановой характеристикой, химической нестабильностью вследствие высокого содержания непредельных углеводородов и повышенным содержанием серы. Бензиновая фракция подвергается сероочистке и служит в качестве компонента сырья установок каталитического риформинга. Легкий газойль коксования также подвергается гидроочистке в смеси с прямыми дизельными фракциями с получением высококачественного дизельного

топлива. Тяжелый газойль коксования используется либо в качестве компонента сырья процесса гидрокрекинга с получением дизельного топлива, либо в качестве компонента сырья без или после гидрооблагораживания процесса каталитического крекинга с получением высокооктанового бензина.

Существует три метода производства нефтяного кокса: периодический в обогреваемых печах; полунепрерывный в необогреваемых реакторах (замедленное коксование); непрерывный термомоноконтакный.

Периодическое коксование – наиболее старая технология процесса коксования. Основным аппаратом данного процесса является коксовый куб. Этим способом получают электродный кокс с низким содержанием летучих. Выход кокса максимален по сравнению с другими способами коксования (до 50 % по массе на сырье). Процесс протекает медленно. При этом достигается высокая кратность циркуляции, т.е. возврата тяжелых смолистых фракций на повторное коксование, что увеличивает выход кокса. Выгрузку кокса начинают при температуре 150 – 200 °С электролебедкой при помощи стальных тросов. Давление в кубе 0,2 – 0,4 МПа.

Замедленное коксование – наиболее распространённый процесс коксования на НПЗ. При замедленном коксовании из гудрона малосернистых нефтей получают до 25 % по массе электродного кокса, а из дистиллятного крекинга остатка – около 40 % по массе. Установка включает в себя блоки: нагревательный, реакционный, фракционирующий и для выгрузки и сортировки кокса. Отличительная черта процесса – сырье нагревают в печи до 500 °С, направляют в необогреваемую камеру, где оно пребывает достаточно длительное время и за счет аккумулированной им теплоты происходит его коксование. С верха камеры удаляют потоки легких дистиллятов. После заполнения камеры коксом на 70 – 90 % поток сырья переключают на другую камеру, а из отключенной камеры выгружают кокс.

В настоящее время в России по технологии замедленного коксования эксплуатируются 10 установок. Схема установки замедленного коксования по технологии Lummus приведена на рисунке 3.

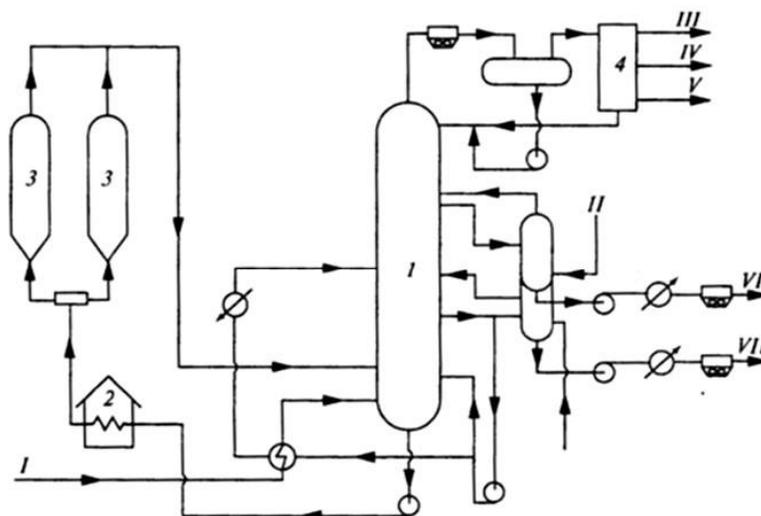


Рисунок 3 – Схема установки замедленного коксования по технологии Lummus:

1 – ректификационная колонна; 2 – нагревательная печь; 3 – необогреваемые камеры, 4 – блок разделения бензина и газа;

I – сырье; II – пар; III – топливный газ C₁–C₂; IV – фракция C₃–C₄; V – бензин; VI – легкий газойль; VII – тяжелый газойль

Преимущества процесса замедленного коксования:

- полное превращение остаточного сырья и ликвидация производства остаточного котельного топлива;

- технологическая гибкость, позволяющая перерабатывать любые виды сырья с высоким содержанием асфальтенов, коксового остатка, металлов и одновременно получать продукты, отвечающие соответствующим спецификациям, и которые достаточно легко включить в технологическую схему переработки нефти на НПЗ для получения экологически чистых моторных топлив;
- практически 100 % деметаллизация;
- умеренные капитальные вложения и эксплуатационные расходы на техобслуживание;
- процесс хорошо освоен.

При непрерывном коксовании или термоконтантном крекинге (ТКК) сырье вступает в контакт с нагретым до более высокой температуры инертным теплоносителем и коксуется на его поверхности в реакционном аппарате, из которого постоянно выводят в регенератор часть теплоносителя с отложившимся на нем коксом. В регенераторе часть кокса выжигают и зачёт теплоты, выделившейся при сгорании, происходит нагрев теплоносителя до требуемой температуры и затем его возврат в зону реакции. Теплоносителем является порошкообразный кокс с размером частиц до 0.3 мм. И коксование проходит в его кипящем слое.

Процесс коксования наиболее распространён на нефтеперерабатывающих заводах, однако существуют и другие процессы, которые реже применяются при нефтепереработке или идут на установках параллельно с другим более популярными процессами.

В последние годы за рубежом интенсивно развивается процесс Fluid Coking (флюид-кокинг). Этот процесс имеет ряд принципиальных технологических решений, позволяющих ему занимать важнейшее место среди процессов термолитиза углеводородных остатков. Развитие процесса Fluid Coking неразрывно связано с совершенствованием процесса Flexi Coking (флекси-кокинг – сочетание технологии флюид-кокинг с газификацией кокса). В технологии Fluid Coking кокс, не используемый для получения технологического тепла, извлекается в качестве конечного продукта. В технологии Flexicoking излишки кокса направляются в газификатор. Кокс реагирует с паром и воздухом при температуре 930 °С. При этом образуется насыщенный оксидом углерода(II) низкокалорийный газ, который используется в качестве чистого топлива. Технологии Fluid Coking и Flexicoking представляют собой непрерывные процессы в псевдооживленном слое. Эти технологии имеют потенциал увеличения выхода продукции по сравнению с технологией замедленного коксования. Технологическая схема процесса флюид-кокинга представлена на рисунке 4.

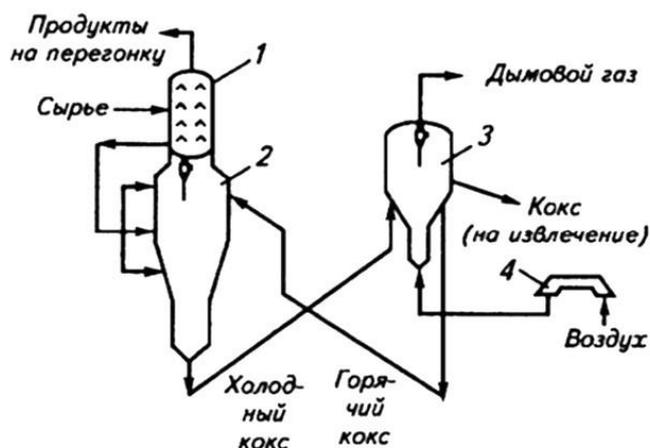


Рисунок 4 – Технологическая схема процесса Fluid Coking:
1 – скруббер; 2 – реактор; 3 – печь; 4 – воздуходувка.

Производство нефтяных пеков. Основным назначением является производство пека из смол пиролиза крекинг-остатка. Технологические параметры процесса: температура 360 – 420 °С; давление 0,1 – 0,5 МПа; время реакции 0,5 – 10 часов.

Продуктами реакции являются: пек (при определенном подборе состава сырья возможно получение волокнообразных пеков), газойль. Нефтяные пеки находят применение как связующий

или пропиточный материал при изготовлении графитированных электродов, анодной массы, обожженных анодов, конструкционных материалов на основе графита, электроугольных изделий, угольных и коксовых брикетов.

Перспективными считаются следующие технологии производства нефтяных пеков:

- термополиконденсацией крекинг-остатка в течение 3 – 5 ч при температуре 420 – 430 °С с получением пека с температурой размягчения 65 – 90 °С;
- высокотемпературной термополиконденсацией нефтяного сырья при температуре 485 – 500 °С и давлении 1,5 – 3,5 МПа в термоизолированном реакторе в течение 65 – 90 мин. с последующим фракционированием продуктов. В этом случае получают нефтяной пек с температурой размягчения 75 °С и 140 °С;
- термополиконденсацией смолы пиролиза по двухстадийной схеме при атмосферном давлении и температуре 350 – 380 °С на первой стадии, и под давлением 0,2 – 0,5 МПа, и при температуре 390 – 400 °С на второй стадии. В данном процессе продуктами являются мягкий пек (температура размягчения 50 – 60 °С) и электродный пек (температура размягчения 70 – 90 °С, содержание нерастворимых в толуоле веществ 18 – 20 %).

Производство технического углерода. Основной целью является производство технического углерода, который применяют в резиновой промышленности, для производства пластмасс и для других промышленных сфер.

В производстве технического углерода (ТУ) можно выделить две категории процессов: процессы, основанные на неполном сгорании и термическом разложении углеродов; процессы, зависящие от присутствия или отсутствия кислорода.

Существует несколько способов получения технического углерода: печной, канальный, ламповый, основанные на неполном сжигании углеводородов, а также термический, осуществляемый за счет термического разложения природного газа или ацетилена. Продуктами перечисленных процессов являются разные типы ТУ, классифицируемые по способам их получения: печной технический углерод из жидкого сырья, ламповый, канальный, термический и ацетиленовый типы ТУ. Незначительное количество ТУ, являющегося побочным продуктом производства синтез-газа из жидких углеводородов, находит применение в электропроводных резиновых смесях. Известен плазменный способ получения ТУ. Многочисленные марки, получаемые различными способами, обладают разнообразными характеристиками. В настоящее время более 99 % технического углерода получают в процессах неполного сгорания.

В качестве сырья для получения высококачественного ТУ в настоящее время используют каталитический газойль, тяжелую смолу пиролиза и коксохимическое сырье.

Технологические параметры процесса: температура 1200 – 2000 °С, давление 0,5 – 0,7 МПа, время реакции 0,01 – 0,02 с.

Пиролиз углеводородного сырья представляет собой термическое разложение органических природных соединений без доступа кислорода. Одним из первых химических процессов, взятых на вооружение людьми, является процесс пиролиза древесины. Начиная с XII в. его широко использовали в России для выработки сосновой смолы, используемой для просмолки деревянных судов и пропитки канатов. Этот процесс назывался смолокурение. Считается, что в Швеции в XVI в. впервые началось применение технологии пиролиза в промышленных масштабах. С развитием металлургии появился другой промысел, основанный на технологии пиролиза древесины, – углежжение. При сжигании древесины без доступа воздуха получался древесный уголь.

В 1877 г. эффект пиролиза углеводородов был запатентован А. А. Летним.

Большой толчок к развитию промышленного применения технологии пиролиза дала Первая мировая война, когда возникла большая потребность в толуоле – сырье для производства тротила. В XX в. существенный вклад в разработку новых направлений пиролиза внес профессор Д. В. Тищенко. В нашей стране на протяжении долгого времени (до начала использования природного газа) пиролиз твердого топлива был важным направлением в энергетике. На многих предприятиях было установлено мощное газогенераторное оборудование, а автомобили оснащались двигателями, работающими на генерируемом в процессе пиролиза газе.

Пиролиз – это термическое разложение органических соединений при их нагревании до 950 °С без доступа воздуха с образованием газообразных, жидких продуктов и твердого остатка. Пиролиз также можно назвать сухой перегонкой, где в качестве сырья могут быть использованы сырая нефть, различные соединения, содержащие органические компоненты, такие как древесины, уголь, торф и т. д. Главная особенность пиролиза заключается в том, что он проходит при недостатке кислорода. Процесс термического пиролиза углеводородного сырья остается основным способом получения низкомолекулярных олефинов – этилена и пропилена. Существующие мощности установок пиролиза составляют 113,0 млн т/год по этилену или почти 100 % мирового производства и 38,6 млн т/год по пропилену или более 67 % мирового производства. Среди оставшихся мощностей 30 % производства пропилена приходится на каталитический крекинг, около 3 % производится из газов процессов замедленного коксования и висбрекинга. Среднегодовой прирост потребления этилена и пропилена в мире составляет более 4 %.

Наряду с производством этилена и пропилена, процесс пиролиза является основным источником дивинила, выделяемого из сопутствующей пиролизной С₄-фракции и бензола, получаемого из жидких продуктов пиролиза. Около 80 % мирового производства дивинила и 39 % производства бензола осуществляется пиролизом углеводородов. Также пиролиз часто используют для обезвреживания, утилизации и вторичного использования различных органических отходов.

Основные реакции пиролиза протекают по радикально-цепному механизму, включающему зарождение цепи, развитие цепи и ее обрыв.

Выделяют два основных метода реализации процесса пиролиза:

- Сухой пиролиз;
- Окислительный пиролиз.

Метод термообработки углеводородного сырья (отходов), при котором обеспечивается их эффективное обезвреживание и применение в качестве химического сырья или топлива, носит название сухой пиролиз. На базе данного процесса создаются безотходные и малоотходные технологии, которые способствуют рациональному расходованию природных ресурсов. Продуктами процесса является пиролизный газ с высоким значением теплоты сгорания, твердые углеродистые остатки и жидкие продукты. На сегодняшний день сухой пиролиз является наиболее используемым методом. С его помощью проводится обработка широкого спектра органических соединений с целью утилизации и выделения отдельных веществ, которые являются ценным сырьем для дальнейшего промышленного синтеза.

Существует три температурных режима, при которых протекает процесс сухого пиролиза:

1. При температуре 450 – 550 °С протекает низкотемпературный пиролиз (полукоксование), для которого характерен выход в максимальном количестве жидкого и твердого остатка (полукокса) и минимальное количество пиролизного газа с максимальным значением теплоты сгорания. С помощью данного метода получают первичные смолы (ценное топливо в жидком виде) и перерабатывают нетоварный каучук в мономеры, которые используются для вторичного получения каучука. Твердый остаток используется как энергетическое и бытовое топливо.

2. При температуре 800 °С протекает среднетемпературный пиролиз, для которого характерен большой выход газа с меньшей характеристикой теплоты сгорания и небольшое количество кокса и жидкого остатка.

3. При температуре 900 – 1050 °С протекает высокотемпературный пиролиз (коксование), для которого характерен минимальный выход жидких и твердых остатков и максимальное количество вырабатываемого газа с минимальным значением теплоты сгорания. Продукт представляет собой высококачественное горючее, пригодное для перемещения на большие расстояния.

Процесс, направленный на разложение отходов при их частичном сжигании или под воздействием высоких температур в среде горячих дымовых газов называется окислительным пиролизом.

Температурный режим осуществления процесса варьируется от 600 до 900 °С и зависит от свойств обрабатываемых отходов. Его применяют с целью обезвреживания некоторых видов отходов и в частности тех, которые непригодны для процессов сжигания или газификации (пастообразные отходы, вязкие, влажные осадки, шламы с содержанием большого количества золы, пласт-

массы, загрязненный мазутом или маслами грунт, сильно пылящие отходы). Данный метод позволяет обрабатывать в присутствии кислорода отходы с содержанием металлов, а также их солей, имеющих свойство плавиться и возгораться при сжигании, например, такие как отходы автомобильной промышленности, отработанные шины, измельченные кабели. Окислительный пиролиз представляет значительный интерес для утилизации промышленных твердых отходов и сточных вод.

Помимо температурного режима немаловажное значение имеет скорость подведения тепловой энергии. Поскольку пиролиз разрушает нормальную структуру вещества с помощью экстремально высоких температур в отсутствие кислорода, в промышленности часто используют его быстрый вариант. Это делает процесс менее энергоемким и более экологически чистым. Медленный процесс пиролиза подобен доведению воды до закипания, быстрый же более похож на взрывное закипание.

Основными преимуществами быстрого пиролиза являются замкнутый и непрерывный производственный процесс, а также его минимальная энергоемкость. Кроме этого, быстрый пиролиз дает сравнительно чистые конечные продукты, поскольку при его проведении не происходит процесс осмоления. Еще одним преимуществом считается выделение большого количества тепловой энергии, ввиду преобладания экзотермических реакции над эндотермическими.

Пиролиз газовых углеводородов (природный и попутный газы) и нефтепродуктов (бензиновая и газойлевая фракции) являются основным источником низших олефинов (этилена, пропилена), бутилена, дивинила, бензола и других продуктов.

Пиролиз углеводородов в промышленных условиях реализуется при температурах 800 – 900 °С и близких к атмосферному давлению (0,3 МПа на входе и 0,1 МПа на выходе из устройства). Обработка сырья происходит в течение максимального времени пребывания 0,5 секунд.

Для выработки этилена при пиролизе углеводородного сырья выбирают различные способы выполнения процесса:

1. Реализация пиролиза в трубчатых печах, которые представляют собой змеевиковый реактор, передающий тепло через поверхность нагрева. Данный метод считается самым распространенным на сегодняшний день и выделяется среди других своей высокой производительностью (до 20 000 т этилена ежегодно). К недостаткам описанного метода можно отнести конструктивные решения печей, требующие использования специальных сортов стали, высокая металлоёмкость печей и необходимость удаления коксовых отложений.

2. Метод термоконтактного пиролиза, при котором применяют твердый гранулированный теплоноситель или теплоноситель мелкозернистого (порошкообразного) материала, при контакте сырья с которым тепло напрямую подводится в область реакции. Выделившийся в процессе термического разложения кокс отлагается на теплоносителе и выносится из зоны реакции вместе с ним. За счет этого процесс пиролиза тяжелого сырья значительно облегчается. Теплоноситель состоит, как правило, из огнеупорного материала.

Достоинствами данного метода являются легкость подвода тепла, способность переработки самого тяжелого сырья (сырая нефть, мазут), высокая производительность агрегата. Минусами этого метода считаются значительные капитальные затраты и трудность правильного технологического ведения процесса, которая связана с минимальным временем пребывания сырья в реакционной зоне.

3. Гомогенный тип пиролиза, при котором теплоносителем могут служить водяной пар или продукты, образуемые в процессе сгорания топлива. Теплоноситель нагревается до очень высокой температуры. При использовании этого метода выход этилена высокий, что является одним из достоинств метода, а недостаток его заключается в большом расходе водяного пара. От последнего негативного фактора можно избавиться, повысив температуру перегрева пара, однако метод получения, перегретого высокотемпературного пара пока не отработан.

4. При окислительном методе пиролиза углеводороды нагреваются до 600 °С, а смесь пара с кислородом нагревается отдельно до 400 °С, затем в смесителе компоненты смешиваются и подаются в реактор, откуда продукты пиролиза поступают в зону охлаждения. Широкого применения для выработки этилена он не получил, так как его основной недостаток – высокий расход сырья на

реакцию окисления, что понижает экономичность процесса в целом. При использовании окислительного метода доля полученных олефинов значительно ниже, чем при использовании других методов пиролиза.

Перечисленные методы являются наиболее распространенными.

Термодеструктивные процессы переработки твердых горючих ископаемых зачастую разделяют на два отдельных процесса полукоксования и коксования, которые протекают в разных температурных режимах и с разным типом продуктов на выходе.

При температуре 500 – 600 °С протекает низкотемпературный пиролиз, также называемый полукоксованием. Главным направлением процесса полукоксования является дальнейшее использование получаемых продуктов в качестве источников энергии. Исходным сырьем для процесса полукоксования являются уголь (бурый, каменный), торф и сланец. После их переработки выделяются такие продукты как пиролитический газ, первичная смола, подсмольная вода (смесь воды с тяжелыми остатками) и твердый остаток (полукокс). Получаемые газы содержат много метана, который обладает высокой теплотой сгорания, что подходит для их дальнейшего использования в виде бытового топлива. После дальнейшей обработки и очистки из первичных смол получают моторные топлива и масла. Полукокс используют в виде сырья для процесса газификации, ввиду высокого содержания в нем летучих соединений.

При более высоких температурах (900 – 1100 °С) проходит процесс коксования, его главным назначением служит получение твердого остатка – кокса, который используется в цветной и черной металлургии. При высокотемпературной переработке угля выход кокса составляет около 80 %, остальное газовая смесь – вторичный продукт разложения твердых углеводородов. После охлаждения и разделения газовой смеси выделяют такие ценные продукты, как смола, содержащая ароматические углеводороды. Основным сырьем для процесса коксования является каменный уголь.

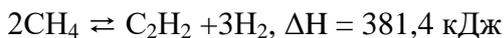
Технология и процессы термической переработки твердых углеводородов практически не поменялись еще с XX в.; изменениям подверглось только оборудование, используемое для пиролиза. Благодаря усовершенствованию оборудования и эволюции технических решений стали намного эффективнее процессы пиролиза достигли высоких энергетических и экологических показателей.

Пиролиз метана представляет собой реализуемый в условиях высокой температуры (1200 – 1500 °С) процесс в присутствии кислорода и называется окислительным пиролизом, после которого требуется быстрое охлаждение продуктов, участвующих в разложении.

Ацетилен, получаемый в ходе пиролиза метана, не всегда является конечным продуктом. Он может быть и промежуточным звеном, используемым для дальнейшего производства продукции органического синтеза. Получать только ацетилен из метана экономически невыгодно, это делается в основном на перерабатывающих ацетилен заводах, которые ориентированы на производство синтетического каучука. Степень эффективности пиролиза метана определяет высокотемпературная стойкость как получаемых углеводородов, так и исходных углеводородных веществ.

С уменьшением свободной энергии при определенной температуре повышается стабильность углеводорода. При соответствующих условиях углеводороды способны превратиться в ацетилен. Так как при температуре 1200 °С характерная для образования ацетилена свободная энергия меньше свободной энергии образования метана, значит, можно получить ацетилен непосредственно из метана. Однако, при температуре 1500 °С ацетилен является неустойчивым веществом, а значит, он способен за короткое время разложиться на следующие вещества: сажу (углерод) и водород. Во избежание разложения ацетилена, полученного в ходе пиролиза метана, необходимо следить за временем пребывания пиролизного газа в реакционной зоне, которое должно быть не более сотой доли секунды. В целях сохранения ацетилена продукты, полученные в ходе пиролиза метана, быстро охлаждают до температуры 200°С (это достигается за счет впрыска воды в газовый поток), или ниже, и ацетилен прекращает дальнейшее превращение. Процесс резкого охлаждения ацетилена называют закалкой.

Метод и реакции в ходе пиролиза метана могут быть представлены в виде химических уравнений. Ацетилен, например, получают из метана при его термическом распаде по следующей реакции:



Общая схема установки пиролиза представлена на рисунке 5.

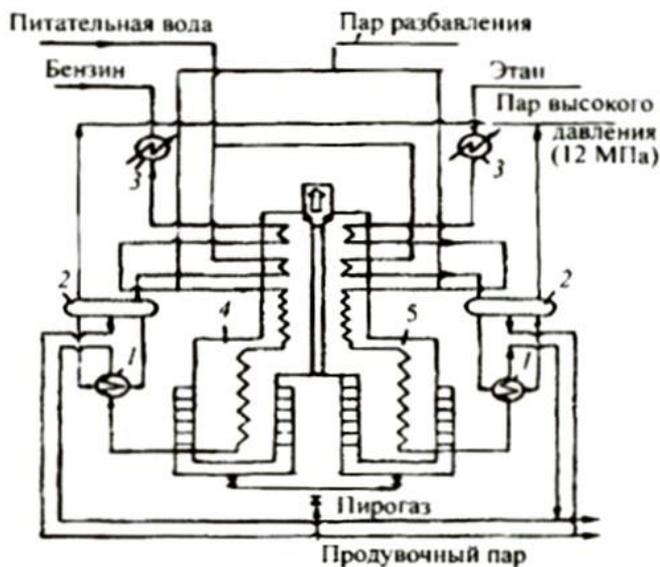


Рисунок 5 – Схема установки пиролиза

1 – закально-испарительные аппараты; 2 – паросборник; 3 – теплообменники; 4 – печь пиролиза бензина; 5 – печь пиролиза этана

В настоящее время процесс пиролиза является также и одним из важнейших процессов для нефтесинтеза, поскольку позволяет получить огромный ассортимент продуктов, трудно получаемых в ходе других процессов. На рисунке 6 представлена поточная схема площадки ООО «ЗАПАДНО-СИБИРСКИЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ КОМБИНАТ» (состав, мощности действующих технологических процессов) – проекта, направленного на развитие глубокой переработки значительных объемов побочных продуктов нефтегазодобычи Западной Сибири, в том числе попутного нефтяного газа, и импортозамещение наиболее востребованных на российском рынке полимеров.

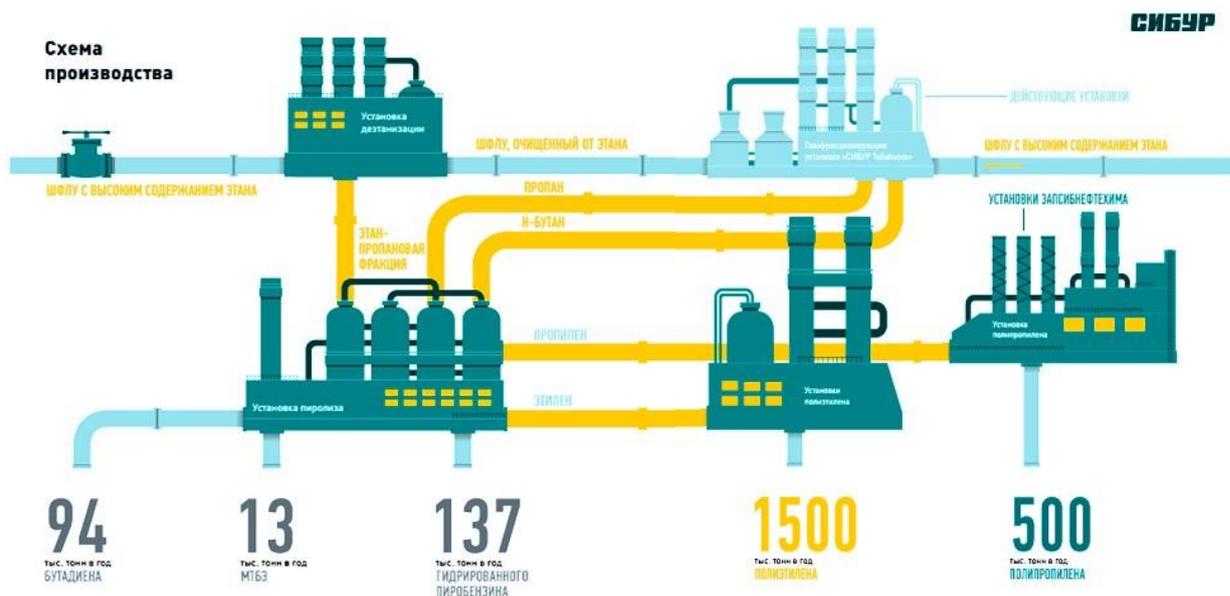


Рисунок 6 – Поточная схема площадки ООО «ЗапСибНефтехим»

Высокотемпературные процессы очистки газов

Угледородные газы являются одним из важнейших видов энергетических ресурсов и источником сырья для нефтехимии. В начале технологической цепочки переработки газа располагаются установки сероочистки газов, поскольку сероводород и оксид углерода(IV) являются кислыми коррозионно-агрессивными компонентами горючих газов. Помимо указанных веществ к кислым примесям также относятся серооксид углерода, сероуглерод и меркаптаны, а в газовом конденсате – также сульфиды и дисульфиды.

Во влажной среде эти примеси способствуют внутренней коррозии труб и оборудования, приводят к ухудшению топливных качеств газа. Содержание кислых компонентов в газах изменяется в широком интервале, но основным компонентом, влияющим на все показатели переработки, является сероводород. Необходимость очистки газа от кислых компонентов объясняется следующими причинами:

- H_2S с парами воды образует слабую кислоту, которая вызывает коррозию в присутствии кислорода или диоксида углерода.
- Сернистые соединения являются ядами большинства катализаторов, которые могут применяться при дальнейшей химической переработке газа.
- При сжигании газа сера окисляется до диоксида серы SO_2 и попадает в атмосферу.
- С увеличением содержания CO_2 в газе снижается его теплота сгорания.

Многочисленные технологии переработки природного и попутного газа, направленные на производство сжиженных газов и жидких моторных топлив, рентабельны только при наличии достаточных ресурсов газового сырья, нуждаются в предварительном удалении сернистых примесей. От сероводорода природный газ очищают даже при малых его количествах (допустимое содержание H_2S при закачке газа в магистральные трубопроводы не может превышать 20 мг/м^3).

Анализ свойств сероводорода показывает, что очистка угледородного газа от этого компонента вызвана не только требованиями санитарно-гигиенического порядка, но и диктуется производственной необходимостью:

- предохранение труб, аппаратуры и оборудования от коррозии при транспорте, переработке и использовании газа;
- наличие газа, пригодного для бытового, энергетического и промышленного использования;
- получение путем переработки очищенных газов продуктов надлежащей конденсации без примеси сернистых соединений.

Поэтому перед транспортировкой и переработкой газов данные примеси необходимо удалить. Очистка газов от кислых примесей реализуется в следующих процессах (рисунок 7):



Рисунок 7 – Способы очистки угледородного газа

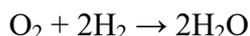
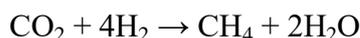
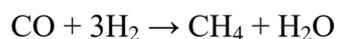
Каталитические методы очистки газов применяют в тех случаях, когда в газе присутствуют соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью жидких или твердых поглотителей: сероуглерод, серооксид углерода, сульфиды, дисульфиды, тиофен; а также в тех случаях, когда требуется тонкая очистка газа. В промышленности применяют два вида каталитических процессов: окислительные и восстановительные.

Окислительные методы заключаются в проведении реакций каталитического окисления сероводорода до элементарной серы или каталитического окисления меркаптанов до дисульфидов.

Восстановительные методы заключаются в восстановлении сернистых соединений при взаимодействии их с водородом (гидрирование) или с водяным паром (гидролиз), а также в гидрировании диоксида углерода до метана. При восстановлении сернистых соединений все они превращаются в сероводород. После проведения любых каталитических процессов очистки от сернистых соединений требуется последующее отделение продуктов каталитических превращений, например, после каталитического гидрирования газ направляют на очистку от сероводорода.

В качестве катализаторов в этих процессах используют оксиды кобальта, никеля и молибдена, нанесенные на оксид алюминия.

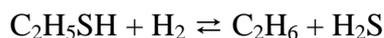
Метод каталитического гидрирования применяют для удаления небольших количеств примесей, являющихся каталитическими ядами: оксида углерода(IV), оксида углерода(II) и кислорода. Метод основан на реакциях, протекающих при давлении 32 МПа, температуре 300 – 350 °С (катализатор Fe) и 200 °С (катализатор Ni–Cr или Ni–Al):



Методы очистки газа, представленные на схеме (рисунок 7), направлены на удаление из газов сероводорода, но не позволяют удалить из него меркаптаны. Для удаления меркаптанов используют три типа процессов: абсорбционные, адсорбционные и каталитические.

Применяют три метода каталитической очистки газов от меркаптанов: гидрирование, гидролиз и окисление.

Гидрирование (гидроочистка) – процесс превращения серосодержащих соединений в сероводород и соединения, не содержащие серу.

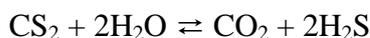
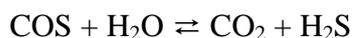
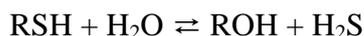


По убыванию реакционной способности сероорганические соединения можно расположить в следующий ряд: серооксид углерода > меркаптаны > тиофен.

Процесс проводят при давлении 2 – 5 МПа, температуре 300 – 400 °С в присутствии кобальт- или никель-молибденового катализатора.

Чаще всего этот процесс используют для демеркаптанализации сжиженных газов (ШФЛУ).

Гидролиз представляет собой процесс взаимодействия сероорганических соединений с водяным паром при высоких температурах:



Данный процесс используется реже, чем остальные.

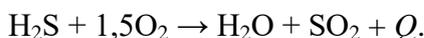
Окисление сероорганических соединений в присутствии катализатора (сульфид никеля Ni₂S₂ на носителе) и при температуре 300 – 350 °С приводит к образованию оксида серы(IV), выделяемого в последующем из газа.

Для демеркаптанализации сжиженных газов используют процесс абсорбционно-каталитической демеркаптанализации (процесс «Мерокс»), разработанный американской фирмой UOP. В России для демеркаптанализации углеводородного сырья применяется технология DEMER-US. Но указанные процессы реализуются в мягких условиях и не относятся к высокотемпературным.

Побочным продуктом очистки углеводородного сырья является кислый газ, который направляется на получение серы. Одним из основных технологических блоков ГПЗ являются установки производства газовой серы, сырьем для которых служат кислые газы, выделенные из сероводородсодержащих газов.

После извлечения сероводорода его перерабатывают методом Клауса в элементную серу. Процесс Клауса (К. Клаус, 1883 г.) является основным процессом получения серы из сероводорода и основан на окислении сероводорода до серы. В качестве источника кислорода в систему, как правило, подается воздух.

До настоящего времени механизм превращения сероводорода в элементную серу полностью не определен. Наиболее общепринятым считается двухстадийное окисление сероводорода в серу. В первой стадии кислый газ смешивается с воздухом, при этом часть сероводорода окисляется в SO₂ по реакции:



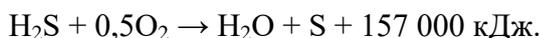
Во второй стадии диоксид серы окисляется до элементной серы:



где n – число атомов серы в молекуле, $n = 2 \div 8$;

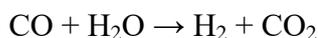
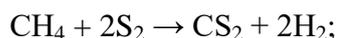
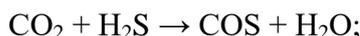
Q – теплота реакции.

Одновременно в процессе протекает также реакция прямого окисления сероводорода в серу:



Эти реакции в литературе именуются реакциями Клауса, по имени ученого, предложившего их механизм.

Основная часть тепла, получаемого по реакции Клауса на промышленных установках, рекуперируется, за счет чего производится водяной пар. При взаимодействии сероводорода с кислородом протекают также следующие побочные реакции:



Установки получения серы, основанные на реализации реакций Клауса, принято называть установками Клауса. В общем случае установки Клауса включают в себя термическую и каталитические ступени.

Технологическая схема процесса Клауса оформляется таким образом, чтобы она включала термическую ступень и несколько последовательно включенных каталитических конверторов. После каждой ступени реакционные газы охлаждают до температуры конденсации серы, отделяют серу, а газы после необходимого подогрева направляют на следующую ступень. Принципиальная технологическая схема промышленной установки Клауса с разветвленным потоком сероводорода и двумя конверторами приведена на рисунке 5.

Отходящие газы установок Клауса обычно содержат (по объему) 1 – 2 % сероводорода, до 1 % оксида серы(IV), небольшие количества серооксида углерода, сероуглерода, капельной и паровой серы, а также водород, оксид углерода, углекислоту, водяные пары и азот. Постоянно ужесточающиеся экологические требования диктуют необходимость доочистки отходящих газов Клауса.

Все процессы доочистки в зависимости от заложенного в них принципа можно разделить на две основные группы:

1. Процессы, основанные на реакции Клауса, которые являются дополнением к основным установкам и обеспечивают общую степень извлечения серы до 99,0–99,7 %. Данные процессы могут осуществляться как в слое твердого катализатора (Sulfreen, CBA, MCRC), так и в жидкой среде, содержащей катализатор (ФИН-Клаусполь, Таунсенд и др.)

2. Процессы, основанные на превращении всех сернистых компонентов в один, и обеспечивающие общую степень извлечения серы до 99,9 % и выше. Эта группа процессов, в свою очередь, также может быть представлена в виде двух направлений:

- Процессы, основанные на восстановлении всех сернистых соединений в сероводород с последующим его извлечением. Наибольшее распространение получили процессы SCOT и BSRP.
- Процессы, основанные на окислении всех сернистых соединений до SO_2 или до элементарной серы с последующим их извлечением (Wellman-Lord, A_T_C, Stretford).

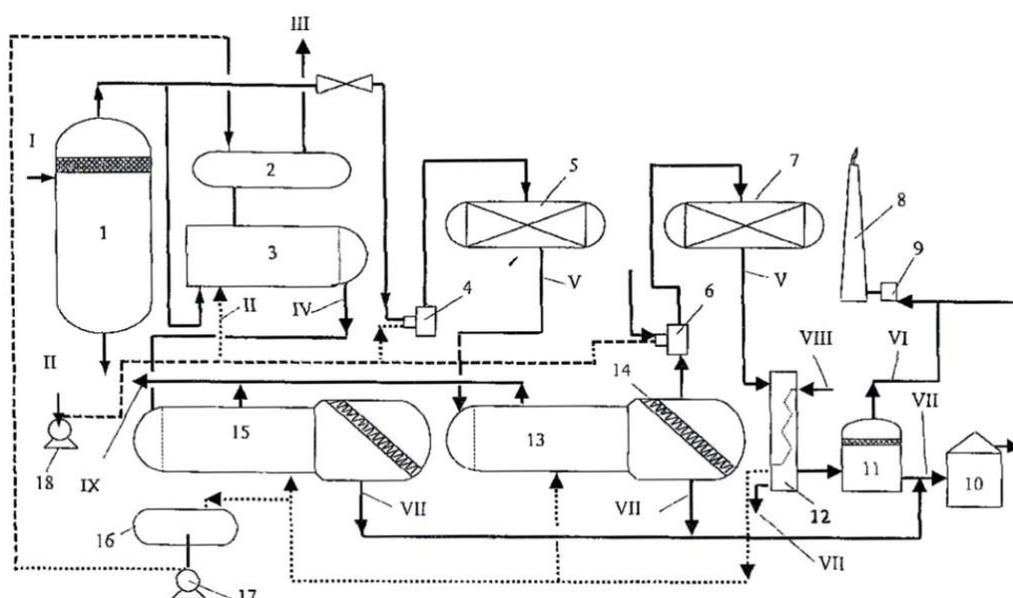


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема установки Клауса с двумя конвертерами: 1, 11 – сепаратор; 2 – барабан парового котла; 3 – реакционная печь; 4, 6 – печь для нагрева кислых газов; 5, 7 – конвертеры; 8 – дымовая труба; 9 – печь дожигания очищенных газов; 10 – серная яма; 12, 13, 15 – конденсаторы серы; 14 – сетка-коагулятор; 16 – емкость горячей воды; 17 – насос; 18 – воздуходувка;

I – кислый газ; II – воздух; III – пар высокого давления; IV, V – продукты реакций; VI – остаточные газы; VII – жидкая сера; VIII – вода для питания котла и охлаждения газов в конденсаторах; IX – пар низкого давления.

Каталитические процессы

Термокаталитическими процессами называют термические процессы переработки нефтегазового сырья в присутствии катализаторов. Это делает возможным использовать более мягкие технологические режимы процессов (например, непродолжительное время контакта реагирующих компонентов, более низкую температуру и т.д.).

Общие требования к каталитическим системам:

- активность – способность сохранять продолжительное время свои свойства при эксплуатации;
- избирательность – способность вести процесс в сторону нужных реакций;
- термическая стабильность. Чем выше, тем лучше и легче его регенерировать;
- механическая прочность;

тализаторов в псевдооживленном слое. Около 30 установок применяют крекинг с движущимся слоем катализатора. В качестве добавок к катализаторам крекинга запатентованы композиции, содержащие, в основном, оксид алюминия, оксиды металлов II группы Периодической системы химических элементов и оксиды, обладающие окислительными свойствами.

Процессы каталитического крекинга очень гибкие, а рабочие параметры можно регулировать в соответствии с изменяющимся спросом на продукцию. Три основных типа процессов каталитического крекинга:

- флюидный каталитический крекинг (FCC)
- каталитический крекинг с подвижным слоем
- термокаталитический крекинг (ТКК).

Основные факторы процесса:

- свойства сырья;
- свойства катализатора;
- тепловой эффект процесса – суммарный эффект реакций разложения и уплотнения, зависит от состава сырья, глубины его переработки, режима процесса (в промышленных условиях 150 – 250 кДж/кг);
- температура (450 – 530 °С);
- давление (0,13 – 0,28 МПа);
- объемная скорость подачи сырья (от 1,5 – 3 ч для шарикового катализатора; до 16 – 20 ч для микросфер);
- время контакта сырья и катализатора.

Существует несколько типов каталитического крекинга:

1. Каталитический крекинг с регенерацией катализатора в псевдооживленном слое. Крекинг данного типа представлен на отечественных заводах установками типа 43-102. Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока установки такого типа приведена на рисунке 8.

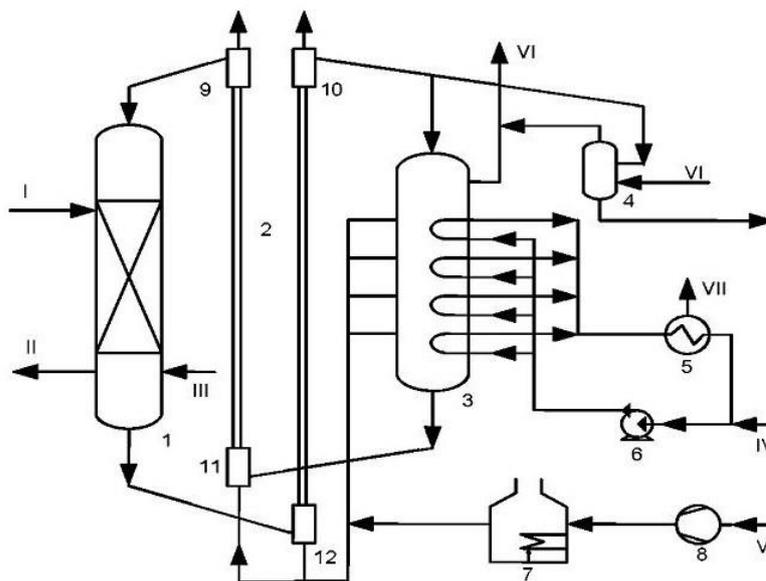


Рисунок 8 – Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока установок с движущимся шариковым катализатором:

- 1 – реактор; 2 – напорные стояки катализатора; 3 – регенератор; 4 – сепаратор; 5 – паросборник; 6 – насос; 7 – печь; 8 – воздуходувка; 9, 10 – бункеры-сепараторы; 11, 12 – дозаторы пневмотранспорта;
- I – сырье; II – продукты крекинга; III – водяной пар; IV – вода; V – воздух; VI – дымовые газы; VII – водяной пар.

Большим недостатком подобных установок стала недостаточно большая мощность по сырью. Фактически она составляла не выше 4 – 5 тыс. т в сутки из-за большого расхода транспортирующего агента (не менее 1 кг на 20 кг катализатора). Также длительное пребывание катализатора в зоне реакции (15 – 20 минут) приводит к недостаточно эффективному его использованию. По этой причине новых установок такого типа больше не строится, а старые по мере возможности выводятся из эксплуатации.

2. Каталитический крекинг в лифт-реакторе на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе. Открытие каталитической активности цеолитов и разработка промышленных цеолитсодержащих синтетических катализаторов крекинга привело к существенному изменению конструкции реакторного блока. Для наиболее полного использования активности цеолитсодержащих катализаторов процесс проводят в прямоточном лифт-реакторе при повышенной температуре, высокой кратности циркуляции катализатора и времени контакта катализатора с сырьем порядка 3-5 с. Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока установок с лифт-реактором и циркулирующим микросферическим катализатором приведена на рисунке 9.

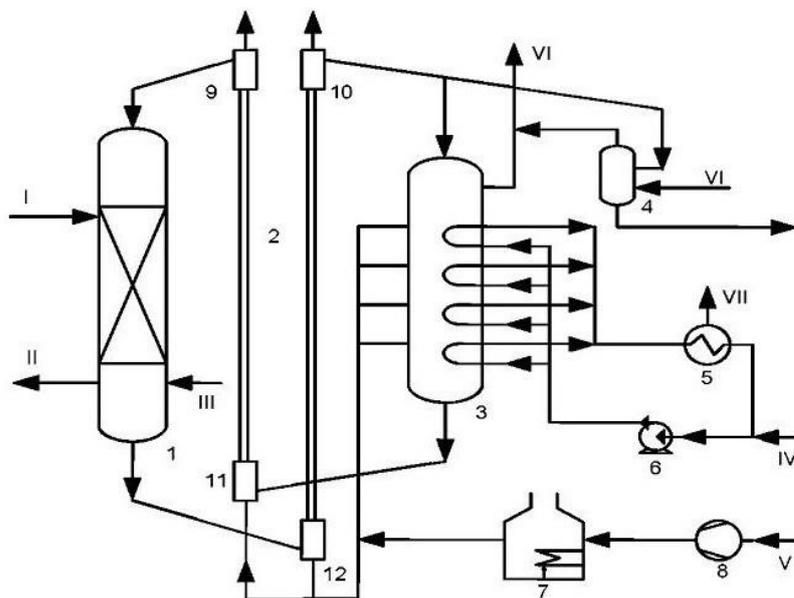


Рисунок 9 – Принципиальная схема реакторно-регенераторного блока установок с лифт-реактором.

1 – трубчатая печь; 2 – теплообменник; 3 – насос; 4 – подогреватель воздуха; 5 – бункер для катализатора; 6, 13 – циклоны; 7 – электрофильтр; 8 – котел-утилизатор; 9 – сепарационная зона реактора; 10 – отпарная зона реактора; 11 – регенератор с кипящим слоем; 12 – лифт-реактор; 13 – емкость;

I – сырье; II – топливо на нагрев воздуха; III – воздух; IV – свежий катализатор на догрузку системы; V – очищенные дымовые газы; VI – катализаторная пыль; VII – дымовые газы; VIII – закоксованный катализатор; IX – продукты реакции; X – водяной пар; XI – регенерированный катализатор; XII – шлам.

Каталитический риформинг – один из самых крупнотоннажных процессов нефтепереработки, предназначенный для производства из низкооктановой бензиновой фракции высокоароматизированных дистиллятов, используемых в качестве высокооктанового компонента бензина или для выделения из них индивидуальных аренов: бензола, толуола, ксилолов. Преимущество технологии риформинга состоит в том, что образующийся риформат не содержит сернистых, непредельных и азотистых соединений, имеет высокое октановое число, которое определенно повышенным содержанием в нем нежелательного с экологической точки зрения бензола. Другое преимущество риформинга заключается в получении дешевого водородсодержащего газа, являющегося побочным продуктом процесса.

Процесс каталитического риформинга осуществляют при температуре около 500 °С под давлением водорода 0,7 – 3,5 МПа на бифункциональном катализаторе. Используемые катализаторы должны выполнять 2 основные функции: дегидрирующую и кислотную. Дегидрирующую функцию обычно выполняют металлы: платина, палладий, никель. Самым эффективным металлом является платина, ее функция – ускорение реакций дегидрирования, что способствует образованию аренов, непрерывному гидрированию и частичному удалению промежуточных продуктов реакций, ведущих к коксообразованию. В качестве носителя катализатора используют активный оксид алюминия, промотированный хлором или фтором.

В качестве сырья установок каталитического риформинга используются прямогонные бензиновые фракции с низким октановым числом, содержащие нормальные и разветвленные парафины, нафтены (C₅ – C₆) и ароматические углеводороды. Вовлечение в сырье бензинов вторичных процессов (бензинов термокрекинга и коксования, отгонов гидроочистки дизельных топлив и др.) в смеси с прямогонными бензинами возможно в количествах, не превышающих 10% на смесь.

Все сырье, поступающее на каталитический риформинг, должно быть подвергнуто предварительной гидроочистке с целью удаления соединений, содержащих серу, азот, кислород, галогены и металл, а также олефиновые углеводороды и влагу.

В результате сложных химических реакций, протекающих при каталитическом риформинге, углеводородный состав бензиновых фракций глубоко изменяется. Целевыми реакциями процесса, назначение которых – повышение ОЧ, являются реакции ароматизации нафтенов, ароматизации и изомеризации парафинов. Для риформинга нежелательными реакциями являются гидрокрекинг и гидрогенолиз парафинов, а также реакции конденсации полимеризации, приводящие к образованию кокса на катализаторе (реакции уплотнения).

Сырье процесса риформинга подвергают предварительной подготовке, включающей ректификацию и гидроочистку на катализаторах. Фракционный состав сырья риформинга зависит от конкретной схемы переработки бензиновых фракций на предприятии и ресурсов самого предприятия. Подготовленное в процессе ректификации сырье подвергают каталитической гидроочистке для удаления соединений серы, азота, кислорода. Требования к очистке сырья от примесей повышаются по мере совершенствования катализаторов. Для предотвращения удаления хлора из промотированного катализатора гидроочищенное сырье обезвоживают.

Основными условиями процесса риформинга являются температура и давление, поскольку именно они определяют селективность протекания процесса и стабильность используемого катализатора (скорость закоксовывания).

Повышение давления препятствует быстрому отравлению катализатора; частично это происходит вследствие того, что закоксовывание катализатора и чувствительность к отравлению вредными примесями с повышением давления значительно уменьшаются. В результате уменьшается выход водорода, жидких продуктов процесса и содержание в них ароматических углеводородов; одновременно увеличивается выход газов. При снижении давления резко увеличивается скорость закоксовывания катализатора, а, следовательно, сокращается рабочий цикл установки. Применение биметаллических катализаторов, в первую очередь платинорениевых, медленнее закоксовывающихся и хорошо регенерирующихся, позволяет проводить процесс под давлением 1,5 – 2 МПа с периодической регенерацией.

С повышением температуры (460 – 500 °С) в процессе каталитического риформинга при прочих равных условиях уменьшаются выход стабильного катализата и содержание водорода в циркулирующем водородсодержащем газе, повышаются содержание ароматических углеводородов в катализате и его октановое число, а также отложение кокса на катализаторе. Кроме того, возрастает выход более легких углеводородов – пропана, бутана и изобутана.

С повышением объемной скорости подачи сырья увеличиваются выход стабильного продукта и содержание водорода в циркулирующем газе, снижается выход водорода, легких углеводородов и, что особенно важно, ароматических углеводородов. Таким образом, ресурсы ароматических углеводородов при каталитическом риформинге снижаются, а выход бензина, хотя и увеличивается, но октановое число его становится меньше; давление насыщенных паров бензина и содержание в нем ароматических углеводородов и фракций, выкипающих до 100 °С, также уменьшаются.

Для поддержания необходимого мольного соотношения *водород : сырье* в зоне реакции часть водород-содержащего газа (ВСГ), являющегося продуктом процесса, рециркулируют. Изменение указанного соотношения может приводить к изменению селективности ароматизации сырья риформинга, изменению скорости дезактивации катализатора. Поэтому величину мольного отношения выбирают в зависимости от свойств сырья, требований к качеству продукции и характеристик катализатора.

По своему технологическому и аппаратурному оформлению процесс риформинга близок к гидрогенизационным процессам при повышенном давлении.

По организации технологического процесса различают три группы модификаций каталитического риформинга:

- риформинг полурегенеративного типа со стационарным слоем катализатора (рисунок 10);
- риформинг с циклической регенерацией катализатора;
- риформинг с непрерывной регенерацией катализатора – процесс с движущимся слоем катализатора (рисунок 11).

Прямогонные бензиновые фракции 62 – 105 °С являются сырьем для получения бензола и толуола, а бензиновые фракции 105 – 140 °С – сырьем для получения ксилолов и этилбензола. Процесс проводится на установках как с неподвижным слоем катализатора, так и с движущимся, но в более жестком режиме (рисунок 12). Поскольку ароматизация углеводородов $C_6 - C_7$ происходит труднее, чем тяжелой части сырья, ужесточение режима достигается снижением давления и повышением температуры до 540 °С. Кроме того, имеется дополнительный реактор для гидрирования присутствующих в катализате непредельных углеводородов. Гидрирование проходит на алюмоплатиновом катализаторе, содержащем 0,1 % платины. После стабилизации риформат поступает на блок экстракции и ректификации. В качестве растворителей применяют ди- и триэтиленгликоли, сульфолан, диметилсульфид, N-метилпирроллидон. Наиболее эффективными являются этиленгликоли.

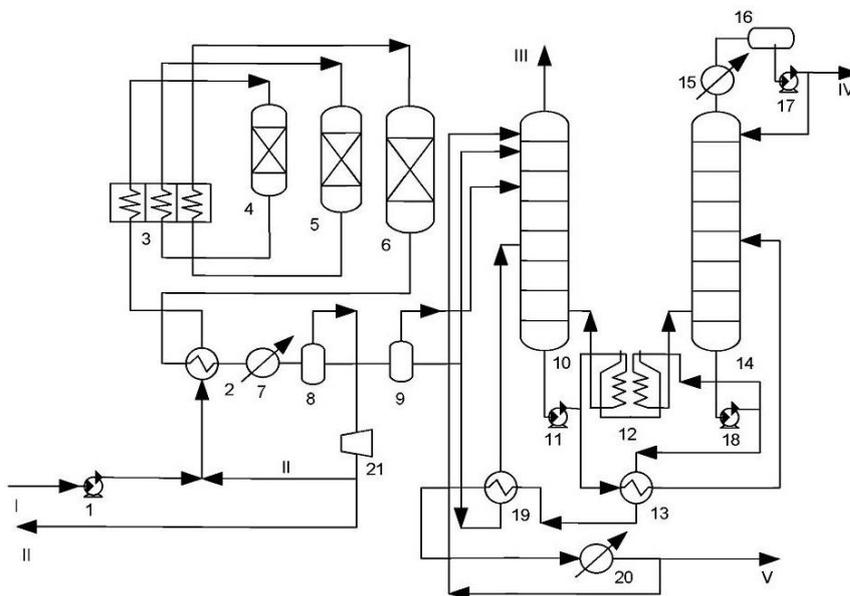


Рисунок 10 – Технологическая схема установки риформинга со стационарным катализатором:
 1, 11, 17, 18 – насосы; 2, 13, 19 – теплообменники; 3 – многосекционная печь; 4, 5, 6 – реакторы;
 7, 15, 20 – холодильники; 8, 9 – сепараторы; 10, 14 – колонны, 12 – печь; 16 – емкость;
 21 – компрессор;

I – гидроочищенный низкооктановый бензин; II – водородсодержащий газ; III – сухой углеводородный газ; IV – стабильная головка; V – стабильный бензин

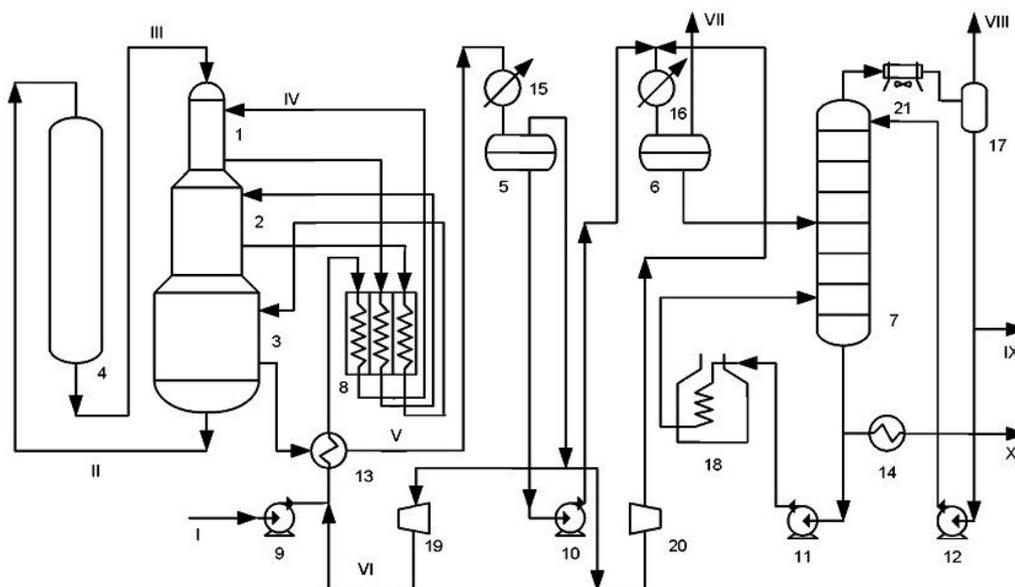


Рисунок 11 – Технологическая схема установки риформинга с движущимся слоем катализатора (CCR-риформинг):

1, 2, 3 – реакторы; 4 – регенератор; 5, 6 – сепараторы высокого и низкого давления; 7 – стабилизационная колонна; 8 – многосекционная печь; 9, 10, 11, 12 – насосы; 13, 14 – теплообменники; 15, 16 – холодильники; 17 – сепаратор; 18 – печь; 19, 20 – компрессоры; 21 – аппарат воздушного охлаждения;

I – сырье (бензин 85 – 180 °С); II – катализатор на регенерацию; III – регенерированный катализатор; IV – газосырьевая смесь; V – газопродуктовая смесь; VI – циркулирующий водородсодержащий газ; VII – избыточный водородсодержащий газ; VIII – сухой газ; IX – головная фракция стабилизации; X – стабильный реформат.

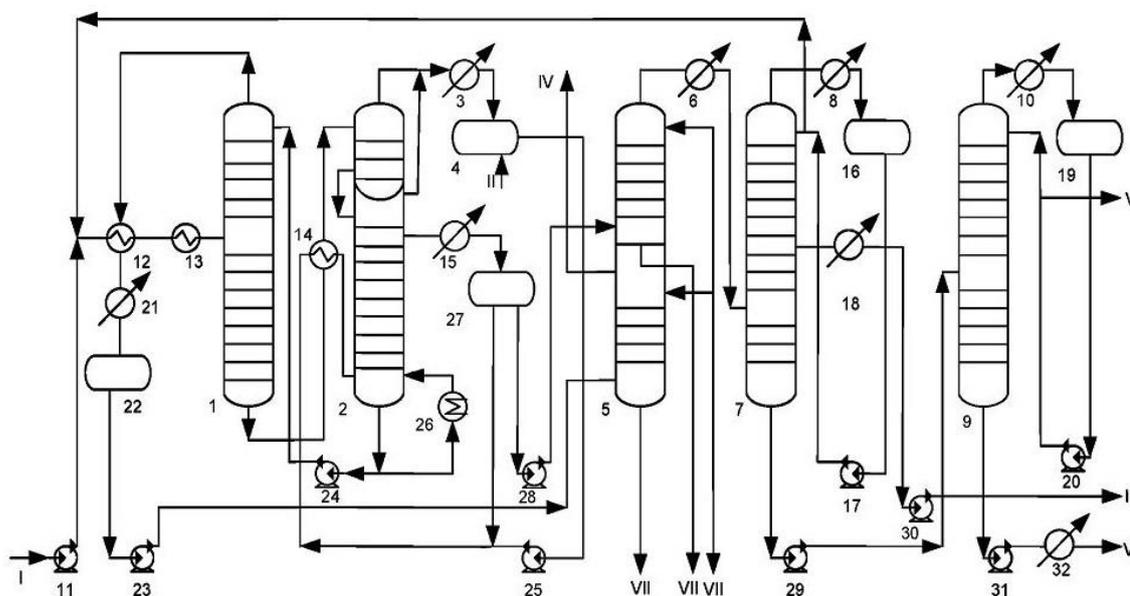


Рисунок 12 – Технологическая схема установки экстракции ароматов из катализата фракции 62 – 105 °С диэтиленгликолем:

1, 2, 5, 7, 9 – колонны; 3, 6, 8, 10, 15, 18, 21, 32 – холодильники; 4, 16, 19, 22, 27 – емкости; 11, 17, 20, 23, 24, 25, 28-31 – насосы; 12, 14 – теплообменники; 13 – пароподогреватель; 26 – кипятильник; I – сырье; II – ДЭГ; III – бензол; IV – рафинат; V – толуол; VI – ксилольная фракция; VII – вода.

Изомеризация. Основное назначение данного процесса – превращение низкооктановых малоразветвленных и нормальных алканов в их более разветвленные изомеры, имеющие более высокое октановое число. Увеличение мощностей по производству высокооктановых компонентов моторных топлив происходит по двум основным направлениям: за счет реконструкции установок каталитического риформинга с последующим переводом этих установок на процесс каталитической изомеризации; проектирование и ввод в эксплуатацию новых установок.

Процесс изомеризации имеет ряд положительных технологических и экологических особенностей: он малозатратен, имеет высокий выход целевой продукции, низкое потребление водорода и др. Получаемый в процессе продукт – изомеризат – ценнейший компонент товарного автомобильного бензина, так как он не содержит бензола, аренов, сернистых соединений, алкенов и имеет высокие значения ОЧ. Изомеризат характеризуется минимальной разницей (2 – 3 пункта) между октановыми числами по исследовательскому и моторному методам, поскольку изопарафины, в отличие от ароматических и непредельных углеводородов, имеют почти одинаковое октановое число по каждому из этих методов.

Процесс изомеризации является одним из самых рентабельных способов получения высокооктановых и экологически чистых компонентов бензина. Он широко применяется в нефтепереработке для повышения октанового числа путем перегруппировки молекулярной структуры нормальных парафинов $C_5 - C_6$ в их изомеры с более высоким октановым числом.

Современная установка изомеризации легких бензиновых фракций $C_5 - C_6$ состоит из нескольких основных блоков:

- блок гидроочистки сырья;
- блок реакторов изомеризации с высокоактивным цеолитным или аморфным катализатором;
- блок стабилизации изомеризата;
- блоки выделения и рециркуляции низкооктановых углеводородов нормального строения, как непрореагировавших, так и содержащихся в исходном сырье.

Сырьем установок изомеризации могут быть легкий прямогонный бензин (н.к. – 62 °С), бензин-рафинат (после экстракции аренов) и непосредственно фракция $C_5 - C_6$.

Товарными продуктами изомеризации $C_5 - C_6$ являются изопентановая и изогексановая фракции. Октановое число изопентановой фракции равно 89 (по моторному методу), а изогексановой, содержащей не более 1 % *n*-гексана, – 78. Кроме того, на установке выделяют бутановую и гексановую фракции, а также углеводородный газ.

Существует три типа ведения процесса промышленной изомеризации: низкотемпературная, среднетемпературная и высокотемпературная. Схемы для реализации перечисленных процессов в большинстве аналогичны, различаются используемыми катализаторами и температурными режимами. Температура ведения процесса оказывает влияние на основной показатель – октановое число получаемого товарного изомеризата. Для воздействия на октановое число получаемого продукта технологические схемы процесса дополняют различными колоннами для использования рециклов, предварительной очистки сырья от уже изомеризованных углеводородов.

Низкотемпературная изомеризация протекает в интервале температур 180 – 210 °С на сульфатированных оксидах металлов и на оксиде алюминия, который промотируется хлором при температуре 120 – 180 °С. Это процесс PENEX компании UOP, который специально предназначен для каталитической изомеризации пентанов, гексанов и их смесей; процесс Изомалк-2 НПП «Нефтехим».

Среднетемпературную изомеризацию проводят при температурах от 250 °С до 300 °С. Как правило, в этом случае используют металл-цеолитовые катализаторы с содержанием платины 0,8 % по массе.

Для процесса высокотемпературной изомеризации характерны невысокие выход изомеризата и октановое число продукта, что резко сужает ее применение в промышленности. В настоящее время эта технология практически не применяется, поскольку уступает низкотемпературной по всем характеристикам. Ранее высокотемпературный процесс проводили при температуре 360 – 440 °С на фторированных алюмоплатиновых катализаторах, с выходом изомеризата до 95 – 97 %

по массе и значением октанового числа 78 – 80. Схема установки высокотемпературной изомеризации представлена на рисунке 13.

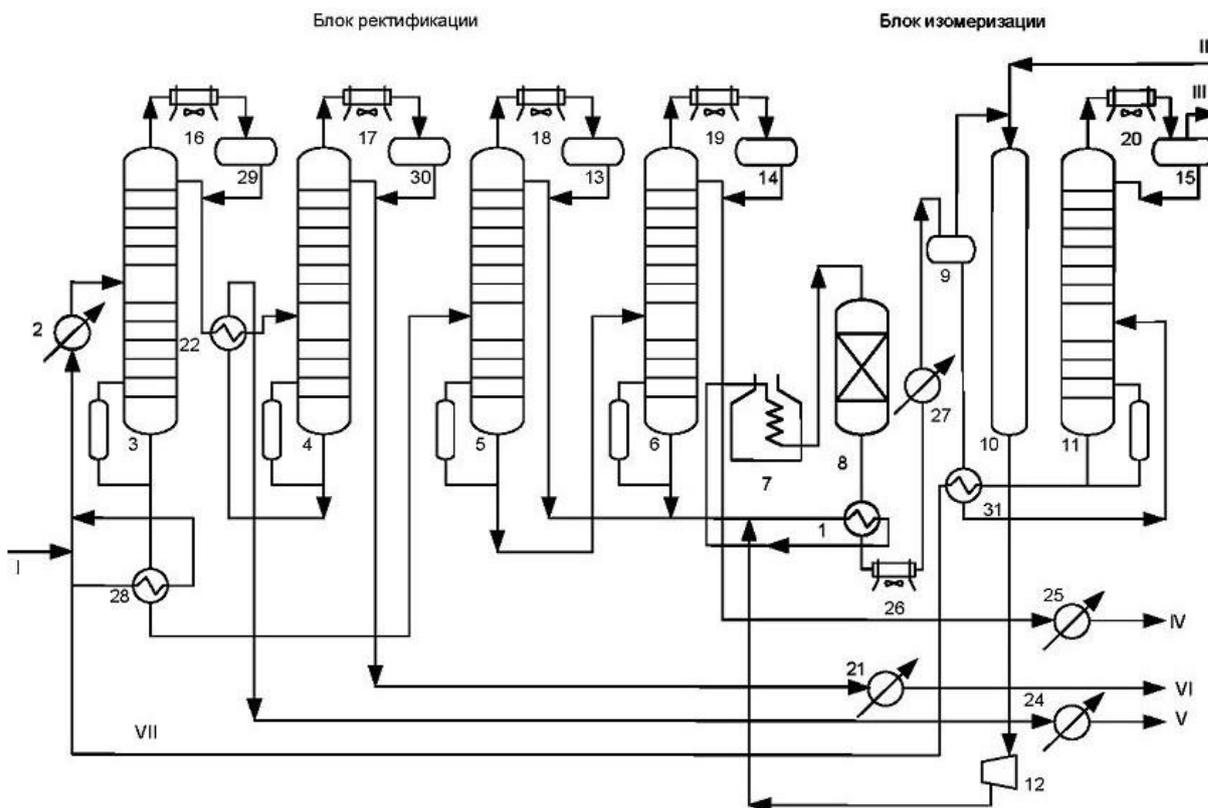


Рисунок 13 – Схема установки высокотемпературной изомеризации:

1, 22, 28, 31 – теплообменники; 2, 21, 24, 25, 27 – холодильники; 3 – изопентановая колонна; 4 – бутановая колонна; 5 – пентановая колонна; 6 – изогексановая колонна; 7 – печь; 8 – реактор; 9 – сепаратор; 10 – адсорбер; 11 – стабилизационная колонна; 12 – компрессор; 13, 14, 15, 29, 30 – емкости; 16, 17, 18, 19, 20, 26 – аппараты воздушного охлаждения;

I – сырье; II – свежий водородсодержащий газ; III – углеводородный газ; IV – изогексан;

V – изопентан; VI – бутаны; VII – стабильный изомеризат.

Гидрокаталитические процессы

Классификацию термогидрокаталитических процессов можно представить в виде следующей схемы:



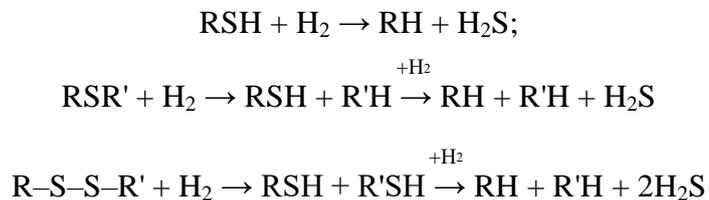
Сырьем гидрогенизационных процессов являются бензиновые, керосиновые, дизельные фракции и вакуумный газойль, содержащие серу, азот, непредельные углеводороды.

Назначение этих процессов заключается в улучшении качества и повышение стабильности светлых дистиллятов, сырья каталитического крекинга, в результате использования реакций деструктивного гидрирования сероорганических соединений и гидрирования непредельных углеводородов. Данный вид процессов, называемых в технической литературе «гидрогенизационными», занимает важное место среди процессов переработки нефти и уже давно являются неотъемлемой частью современных нефтеперерабатывающих заводов. Быстрое развитие гидрогенизационных процессов в последние годы объясняется повышением требований к качеству товарных нефтепродуктов, значительным снижением стоимости производства водорода и созданием высокоэффективных катализаторов.

Гидроочистка – гидрогенизационный процесс, способствующий очистке нефтяных фракций или остатков от вредных примесей – от серо-, азот- и кислородсодержащих компонентов, непредельных и полициклических ароматических соединений, солей тяжелых металлов. Гидроочисткой принято называть процесс, в котором конверсия исходного сырья составляет менее 10 % по массе; в остальных случаях процесс называют гидрокрекингом. Активными компонентами, осуществляющими гидрирующие/дегидрирующие функции являются сульфиды и оксиды Mo, Ni и Co; количество их в катализаторе от 18 до 25 % по массе. Соединения, отвечающие за кислотные функции: оксиды алюминия, цеолиты и аморфные алюмосиликаты. На них происходят реакции крекинга и изомеризации. Соединения, отвечающие за связующие функции: вещества с кислотными функциями: Al₂O₃, алюмосиликаты, но также применяют оксиды кремния, титана, циркония.

В настоящее время процесс гидроочистки используют как на стадии подготовки сырья (для физико-химических процессов каталитического крекинга или риформинга), так и на стадии производства товарной продукции (для дистиллятов большинства термических процессов) в составе современных технологических комплексов.

Химизм реакции выглядит следующим образом:



Гидроочистку проводят в интервале температур 260 – 420 °С. Ниже 260 °С происходит замедление реакции обессеривания, выше 420 °С идет ускорение реакции крекинга и коксования.

Общее давление в системе варьируют от 2,5 до 6 МПа, парциальное давление водорода составляет при этом 1,5 – 3,7 МПа. С утяжелением сырья увеличивается содержание в нем непредельных углеводородов, следовательно, парциальное давление водорода в водородсодержащем газе на входе в реактор должно увеличиваться, что приводит к улучшению степени очистки сырья, уменьшению коксообразования, увеличению срока службы катализатора..

К основным факторам, влияющим на процессы гидроочистки, относят сырье, температуру, давление, тепловой эффект реакции и расход воздуха.

В сырье, поступающем на установку гидроочистки, содержание влаги не должно превышать 0,02 – 0,03 % по массе, так как оно влияет на прочность катализатора, усиливает интенсивность коррозии. Сырье не должно содержать механических примесей, так как, попадая в реактор, они скапливаются на катализаторе, снижая тем самым эффективность его работы. Во избежание поликонденсации непредельных и кислородных соединений, содержащихся в сырье, за счет контакта последнего с кислородом воздуха, снабжение установок гидроочистки сырьем следует организовывать по схеме прямого питания или хранить его в промежуточных сырьевых парках в резервуарах под «подушкой» инертного газа. Контакт сырья с кислородом воздуха может привести к образованию отложений в системе реакторного блока (теплообменниках, компрессорах, реакторах).

При гидроочистке дистиллятов с высоким содержанием непредельных углеводородов или смолистых веществ, например, дизельных фракций коксования или вакуумного газойля, соотно-

шение циркуляционного газа и сырья наибольшее. Повышение кратности циркуляции способствует увеличению длительности безрегенерационного пробега установки. Объемная скорость колеблется от 1 до 10 ч⁻¹ и зависит как от качества исходного сырья, так и от требуемой степени очистки.

Реакция гидрирования непредельных, ароматических и серосодержащих соединений является экзотермической. При гидроочистке легких прямогонных топлив: бензина, керосина, дизельного топлива тепловой эффект реакции сравнительно невелик и составляет 70 – 80 кДж/кг сырья. При гидроочистке топлив с высоким содержанием непредельных, а также тяжелых топлив тепловой эффект реакции достигает 260 – 500 кДж/кг. Для отвода избыточной теплоты из реакционной зоны применяют подачу в реактор между слоями катализатора холодного циркуляционного газа или смеси холодного газа и холодного жидкого нестабильного продукта гидроочистки (гидрогенизата).

Водород при гидроочистке расходуется на гидрирование, растворение и отдув. Расход водорода на гидрирование зависит в наибольшей степени от содержания непредельных углеводородов, а также смол в сырье и колеблется от 0,1 % на прямогонный бензин до 1,3 % на бензин коксования или вакуумный газойль. Потери водорода на растворение в жидких продуктах реакции возрастают с увеличением молекулярной массы очищаемого продукта и общего давления в системе. В процессе гидроочистки используют не чистый водород, а газ, в котором объемное содержание водорода составляет от 50 % до 95 %, остальную часть составляют метан, этан, пропан и бутан. В результате реакций гидроочистки водород поглощается, образуются углеводородные газы, сероводород и вода. Поэтому содержание водорода в водородсодержащем газе на входе в реактор выше, чем на выходе.

В процессе гидроочистки дизельных топлив выделяется значительное количество газов разложения – до 2,8 % по массе, поэтому при использовании водородсодержащего газа с содержанием водорода примерно 80,0 % по объему появляется необходимость в отдувке газа. Парциальное давление связано с составом водородсодержащего газа, который подается в реактор.

Промышленные установки гидроочистки нефтяного сырья включают следующие блоки:

- блок подготовки сырья;
- реакторный блок;
- блок сепарации газопродуктовой смеси с выделением ВСГ;
- блок очистки циркулирующего ВСГ и углеводородного газа от сероводорода;
- компрессорный блок;
- блок стабилизации гидрогенизата.

Гидроочистка бензиновых фракций представлена двумя направлениями: гидроочистка прямогонных бензиновых фракций и гидрирование бензинов вторичного происхождения (термических и термокаталитических). Гидроочистка бензинов вторичных процессов осложнена значительным содержанием непредельных углеводородов. Для гидрирования бензинов вторичного происхождения используют два типа технологий: технологию гидрирования бензинов термических процессов и технологию гидрирования бензинов каталитического крекинга (БКК).

Технологические схемы процессов гидроочистки бензиновых фракций приведены на рисунках 14 – 15.

Для улучшения эксплуатационных свойств керосинов за счет снижения содержания в них сернистых, олефиновых соединений и других примесей используют процесс гидроочистки керосиновых фракций. При этом повышается термическая стабильность керосинов, улучшаются характеристики их сгорания, стабильность цвета при хранении. В зависимости от вида получаемого товарного топлива процессу гидроочистки керосинов подвергают фракции с различными пределами кипения: 130 – 230 °С, 140 – 240 °С, 160 – 240 °С, 170 – 280 °С, 195 – 315 °С. Основным сырьем для процесса являются фракции прямой перегонки нефти 130 – 240 °С; основным продуктом – гидроочищенная керосиновая фракция. Выход отгона зависит от температуры вспышки исходного сырья и режима процесса. При соблюдении требований к сырью и нормальном ведении процесса выход отгона составляет 1,5 % по массе на сырье. Если исходное сырье имеет высокую температуру вспышки (низкое содержание фракций, выкипающих до 150 °С), то в процессе гидро-

очистки отгон составит не выше 0,5 %. В этом случае ухудшаются условия отпарки сероводорода из гидрогенизата. Принципиальная схема установки гидроочистки керосина практически идентична схеме гидроочистки бензиновых фракций.

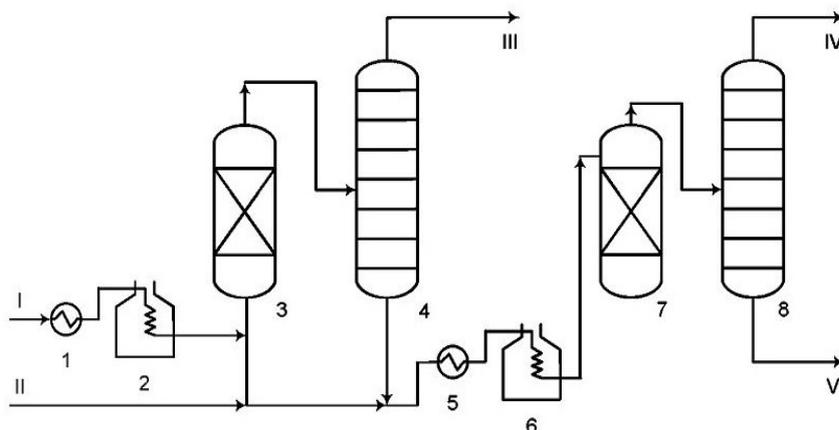


Рисунок 14 – Технологическая схема процесса гидроочистки бензина каталитического крекинга: 1,5 – теплообменники; 2, 6 – печи; 3 – реактор; 4 – разделительная колонна; 7 – реактор глубокой гидроочистки; 8 – стабилизационная колонна;

I – сырье (бензин каталитического крекинга); II – водород; III – легкий гидрогенизат бензина каталитического крекинга; IV – газ; V – тяжелый гидрогенизат бензина каталитического крекинга.

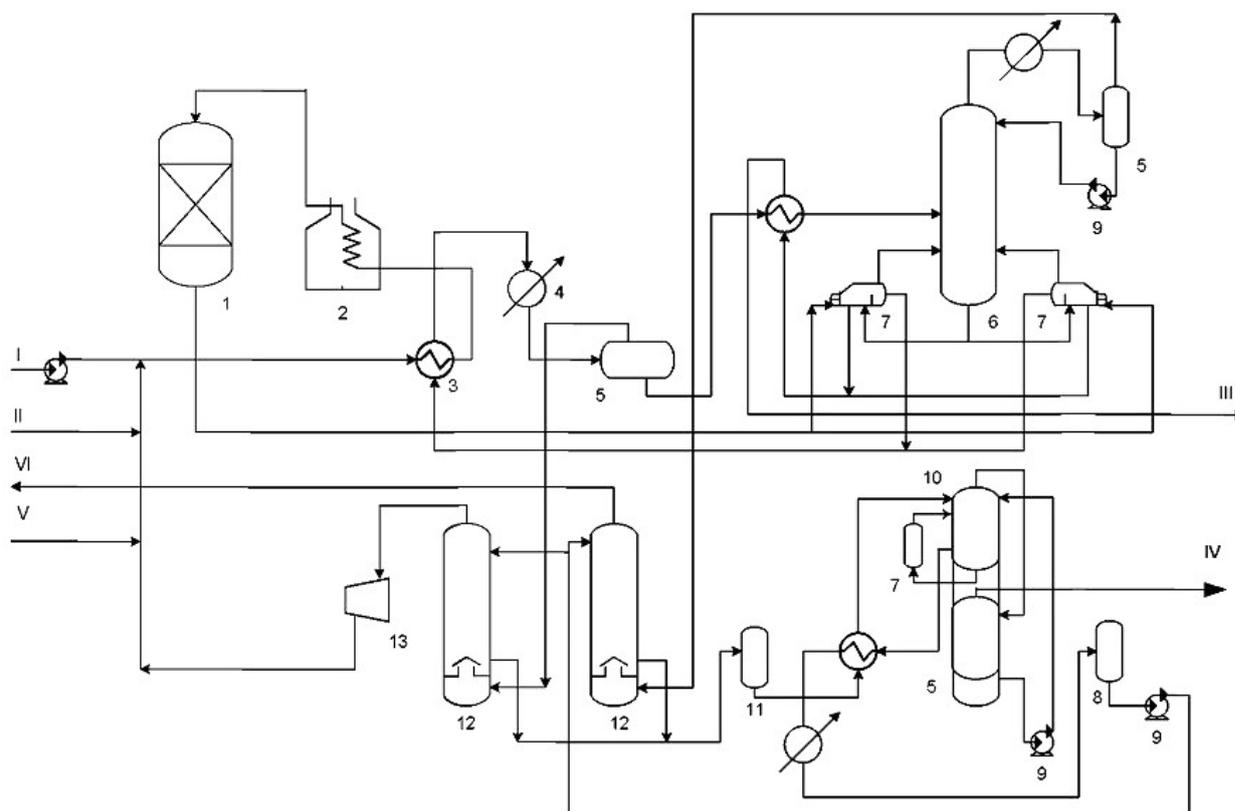


Рисунок 15 – Технологическая схема блока гидроочистки бензина установки риформинга: 1 – реактор; 2 – секционная печь; 3 – теплообменник; 4 – холодильник; 5 – сепаратор; 6 – отпарная колонна; 7 – ребойлер; 8 – емкость для регенированного раствора МЭА; 9 – насос; 10 – отгонная колонна; 11 – дегазатор; 12 – абсорбер для очистки газов; 13 – компрессор;

I – сырье (прямогонный бензин); II – ВСГ; III – гидроочищенный бензин; IV – сероводород; V – ВСГ в заводскую сеть; VI – углеводородный газ.

Процесс удаления сернистых соединений из дизельных фракций существенно сложнее, чем из бензиновых, поскольку эти фракции менее реакционно способны. Поэтому для получения сверхнизких по содержанию серы дизельных топлив в одном процессе соединяют гидроочистку и гидрирование дизельных фракций. Процесс гидроочистки предназначен для очистки дизельных фракций от гетероатомных соединений, прежде всего сернистых, до уровня, определяемого современными экологическими требованиями. Типичным сырьем процесса гидроочистки дизельных топлив служат прямогонные дизельные фракции, выкипающие в пределах 180 – 330 °С, 180 – 360 °С и 240 – 360 °С. Схема установки гидроочистки дизельного топлива представлена на рисунке 16.

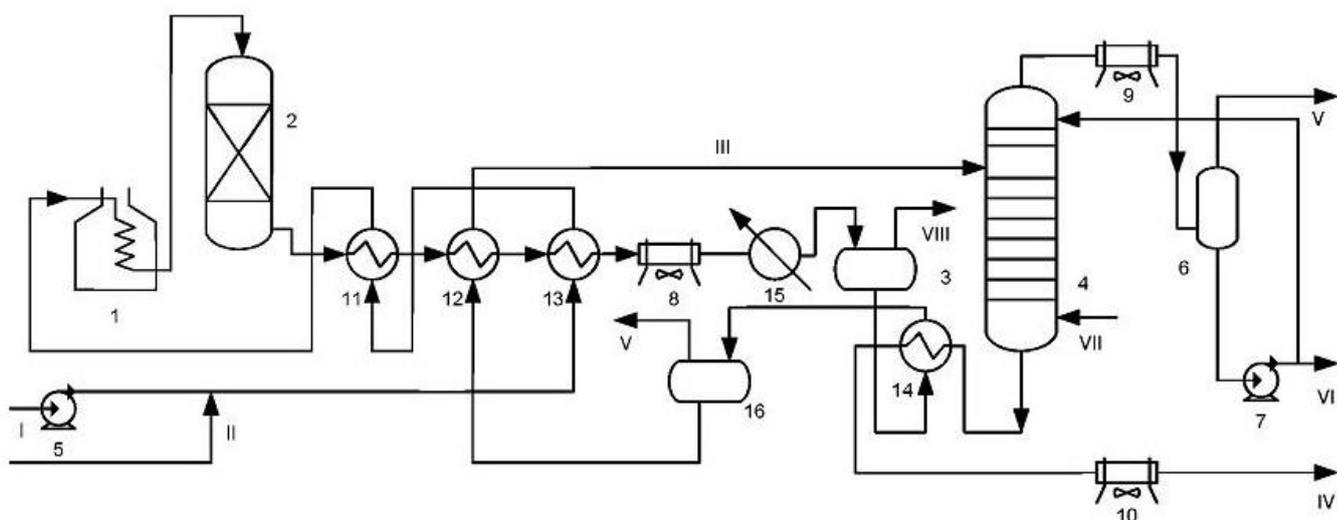


Рисунок 16 – Принципиальная схема установки гидроочистки дизельного топлива:
 1 – печь; 2 – реактор; 3, 6, 16 – сепараторы; 4 – стабилизационная колонна; 5, 7 – насосы; 8, 9, 10 – аппараты воздушного охлаждения; 11, 12, 13, 14 – теплообменники; 15 – холодильник;
 I – сырье; II – ВСГ; III – гидрогенизат; IV – очищенная дизельная фракция; V – газ; VI – бензин;
 VII – пар; VIII – ВСГ на очистку

Гидроочистка вакуумных дистиллятов предназначена, прежде всего, для снижения содержания серы в дистиллятах для каталитического крекинга и для получения базовых масел. Вакуумные дистилляты являются традиционным сырьем для процессов каталитического крекинга, гидрокрекинга и производства базовых масел. Качество вакуумных газойлей определяется глубиной отбора и четкостью ректификации мазута. Гидроочистка вакуумного газойля (350 – 500 °С) не представляет значительных трудностей и проводится в условиях и на оборудовании, аналогичных применяемым для гидроочистки дизельных топлив. Гидроочистку вакуумного газойля проводят при давлении от 4 до 5 МПа, температуре 360 – 410 °С; объемная скорость подачи сырья 1 – 1,5 ч⁻¹.

Помимо перечисленных к гидрогенизационным процессам относят **процессы гидрирования** дистиллятов вторичного происхождения: бензиновых, керосиновых, дизельных и вакуумных фракций с установок каталитического крекинга, коксования, висбрекинга, пиролиза и др. Все эти дистилляты содержат значительные количества непредельных и полициклических ароматических углеводородов, производных бензо- и дибензотиофенов. На многих НПЗ гидрирование непредельных и полициклических ароматических соединений во вторичных дистиллятах проводят вместе с гидроочисткой прямогонных нефтяных фракций. Но условия протекания реакций гидроочистки и реакций гидрирования соединений различаются. Для каждой из этих реакций предпочтительны свои специфические катализаторы, и существует оптимальный диапазон значений параметров технологического режима. Реакции гидрирования непредельных углеводородов являются экзотермическими; количество теплоты, выделяемое в результате этих реакций, значительно превышает тепловые эффекты реакций превращения органических соединений серы, что сопровождается значительным ростом температуры в слое катализатора. Для такого процесса необходимы иные технологические условия и катализаторы во избежание их быстрого закоксовывания. Повышенное

содержание в сырье полициклических ароматических соединений требует более высокого расхода водорода в процессе его гидрирования или деароматизации. Для улучшения качества гидрогенизата, процесс гидрирования дистиллятов вторичного происхождения необходимо отделять от процесса гидроочистки прямогонных дистиллятов. Как правило, в одном реакторе установки проводят гидрирование вторичного сырья, а затем в другом реакторе, который расположен после первого, осуществляют гидроочистку прямогонного.

Гидрирование олефиновых углеводородов происходит преимущественно на катализаторах, в состав которых входят оксиды благородных металлов (платина, палладий или никель) в температурном интервале 50 – 200 °С. Удаление серы, находящейся в замкнутых циклах органических соединений (бензтиофен или дибензтиофен), происходит преимущественно в результате реакций гидрирования и расщепления ароматических колец на алюмоникельмолибденовых катализаторах.

Гидрированию подвергают бензины термических процессов, керосиновые и дизельные фракции вторичного происхождения.

Большинство бензинов вторичного происхождения (за исключением бензина пиролиза) не имеют высокого октанового числа, и для его повышения эти бензины подвергают глубокой гидроочистке с полным насыщением непредельных углеводородов при давлении 5 МПа. Затем гидроочищенные бензины направляют на процессы риформинга или пиролиза. Процесс глубокой гидроочистки вторичных бензинов сопровождается высоким тепловым эффектом реакции и быстрой дезактивацией катализатора. Для предотвращения нежелательных явлений применяют полочный реактор, в котором между слоями катализатора вводят смесь холодного циркулирующего ВСГ и рециркулята (гидроочищенного бензина), либо технологию совместной глубокой гидроочистки смесового сырья: вторичных бензинов (10 – 30 %) с прямогонным дизельным топливом (90 – 70 %). Оптимальные условия совместной гидроочистки бензинов термических процессов и дизельного топлива предполагают ведение процесса при температуре 340 – 360 °С, давлении 4 МПа, соотношении *водород : сырье* 300 м³/м³.

Близкие результаты по степени очистки достигаются и при совместной гидроочистке прямогонных и вторичных бензинов. В этом случае содержание бензина коксования или термического крекинга не должно превышать 30 – 40 %.

Гидрирование дистиллятных фракций вторичного происхождения (смесь керосиновых и дизельных фракций) осуществляют в промышленности в смеси с прямогонными фракциями с последующей гидроочисткой, что позволяет получить компоненты моторных топлив со сверхнизким содержанием серы.

Гидрокрекинг является одним из самых быстроразвивающихся процессов нефтепереработки. Назначение процесса – получение с высоким выходом из любого углеводородного сырья широкого ассортимента высококачественных компонентов основных нефтепродуктов: сжиженных газов, бензинов, реактивных и дизельных топлив, компонентов масел.

В качестве сырья на установках гидрокрекинга используют вакуумные и атмосферные газойли, газойли термического и каталитического крекинга, деасфальтизаты, мазуты, гудроны.

Гидрокрекинг – это единственный вторичный процесс нефтепереработки, позволяющий расширить ресурсы реактивного топлива. В продуктах процесса гидрокрекинга существенно снижается содержание серы, азота, металлов, эти продукты характеризуются невысокой коксуемостью. Он представляет собой двухстадийный процесс, сочетающий каталитический крекинг и гидрирование, при котором дистиллятные фракции крекингуются в присутствии водорода и специальных катализаторов с получением более желаемых продуктов. Гидрокрекинг имеет преимущество перед каталитическим крекингом в том, что сырье с высоким содержанием серы можно перерабатывать без предварительной десульфурации. При этом тяжелое ароматическое сырье превращается в более легкие продукты при очень высоких давлениях и достаточно высоких температурах. Когда исходное сырье имеет высокое содержание парафинов, водород предотвращает образование ПАУ, снижает образование смолы и предотвращает образование кокса на катализаторе. Гидрокрекинг дает относительно большое количество изобутана для сырья для алкилирования, а также вызывает изомеризацию для регулирования температуры застывания и дымообразования, оба из которых важны для высококачественного реактивного топлива.

Процессы гидрокрекинга, в зависимости от конверсии сырья разделяются на легкий (или мягкий) и глубокий (или жесткий) гидрокрекинг.

Легкий гидрокрекинг – это процесс, проходящий при давлении 5 МПа, температуре 380 – 400 °С и избытке водорода в одном реакторе (стадии); он направлен на получение дизельного топлива и сырья каталитического крекинга.

Глубокий гидрокрекинг проходит при давлении 10 МПа, температуре 380 – 400 °С и избытке водорода в нескольких реакторах (стадиях); целью его является получение дизельного топлива, керосиновых и бензиновых фракций.

Важная особенность гидрокрекинга состоит в том, что в нем, вместе с реакциями распада углеводородов сырья, характерными крекинг-процессу, протекают реакции гидрирования образовавшихся веществ.

В процессе гидрокрекинга используются несколько типов катализаторов. Эти катализаторы бифункциональны и сочетают активность крекинга и гидрогенизации в различных пропорциях для достижения целевого превращения конкретного сырья в желаемый продукт. Активность гидрогенизации достигается за счет использования металлических промоторов, нанесенных на носитель катализатора. Промоторами могут быть металлы VI и VIII групп Периодической системы химических элементов (рений, родий, иридий). Активность крекинга достигается варьированием кислотности носителя катализатора. Эти варианты, в основном, достигаются за счет использования комбинации аморфного и кристаллического алюминия и оксида кремния или цеолита (молекулярное сито) в качестве материала для носителя. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галогены.

Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля используется для производства сырья для процесса каталитического крекинга, для получения дизельного топлива или сырья для производства масел. Сырьем данного процесса является атмосферный газойль, вакуумный газойль, циркулирующий газойль процесса ККФ (каталитический крекинг «Флюид») дистиллятного и остаточного сырья, газойль коксования, деасфальтизат и нефтяной газ для выработки сжиженного нефтяного газа.

Современные процессы легкого гидрокрекинга дистиллятного сырья осуществляют по одноступенчатому варианту на стационарном катализаторе. Технологические схемы процесса легкого гидрокрекинга близки к известным схемам гидроочистки нефтепродуктов. Основные отличия процесса: наличие системы рециркуляции непревращенного остатка, многосекционные реакторы, оборудованные устройствами ввода холодного ВСГ между секциями для снятия теплоты реакций гидрокрекинга, и блок фракционирования. К числу ведущих мировых компаний, владеющих технологиями легкого гидрокрекинга относят Axens, British Petroleum, ExxonMobil, Chevron, UOP. Принципиальная схема установки легкого гидрокрекинга представлена на рисунке 17.

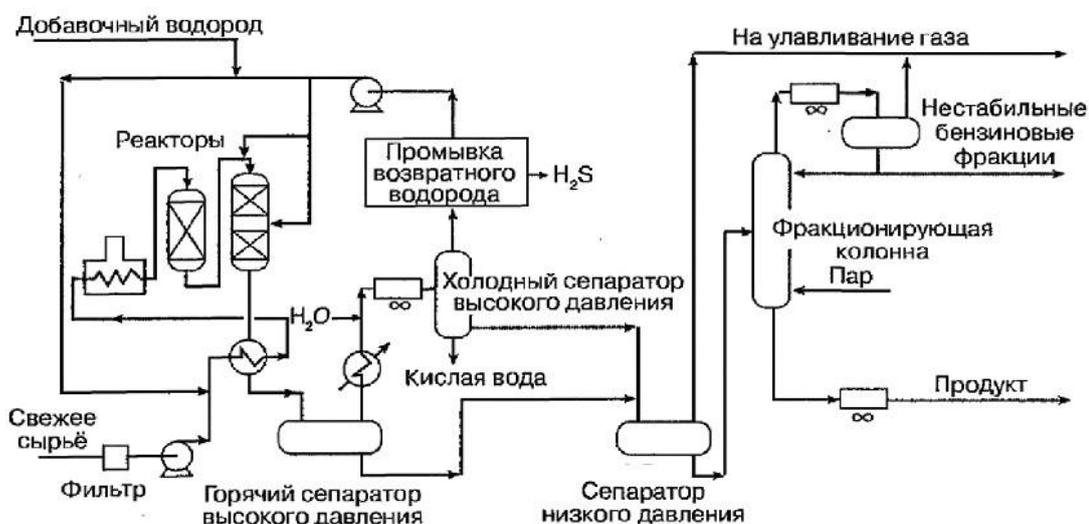


Рисунок 17 – Принципиальная схема установки легкого гидрокрекинга Chevron Lummus Global

Легкий гидрокрекинг не требует значительных аппаратных изменений в установке гидроочистки. В основе остается процесс гидроочистки вакуумного газойля с увеличением давления до 10 – 12 МПа и температуры до 400 – 450 °С. Примером подобного процесса служит установка мягкого гидрокрекинга (гидроочистка) вакуумного газойля на АО «РНПК» (г. Рязань), введенная в эксплуатацию в 2005 году.

Легкий гидрокрекинг – гидродепарафинизация масляных фракций – предназначен для получения базовых компонентов масел с высоким индексом вязкости и низкой температурой застывания. В качестве сырья для данного процесса используют масляные фракции (продукты изогидрокрекинга).

Процесс гидродепарафинизации основан на реакциях селективного гидрокрекинга *n*-алканов с образованием масел, имеющих улучшенные низкотемпературные и вязкостно-температурные свойства. Получение таких масел обусловлено катализатором, который селективно отделяет линейные алканы от разветвленных, но не удаляет все алканы. Канальная структура, размеры пор и гибкость изменения физико-химических характеристик катализатора позволяют эффективно осуществлять депарафинизацию масляного сырья различной вязкости. Серьезным недостатком процесса гидродепарафинизации является снижение индекса вязкости депарафинированных продуктов, особенно легких маловязких, на 7 – 8 единиц.

В качестве катализатора используют металл-цеолитные катализаторы. Катализаторы компании Chevron Lummus Global отличаются большей активностью и селективностью, меньшей чувствительностью к сере, лучшими выходами при использовании тяжелого сырья.

На рисунке 18 представлена принципиальная технологическая схема установки гидродепарафинизации вакуумного остатка топливного гидрокрекинга вакуумного газойля.

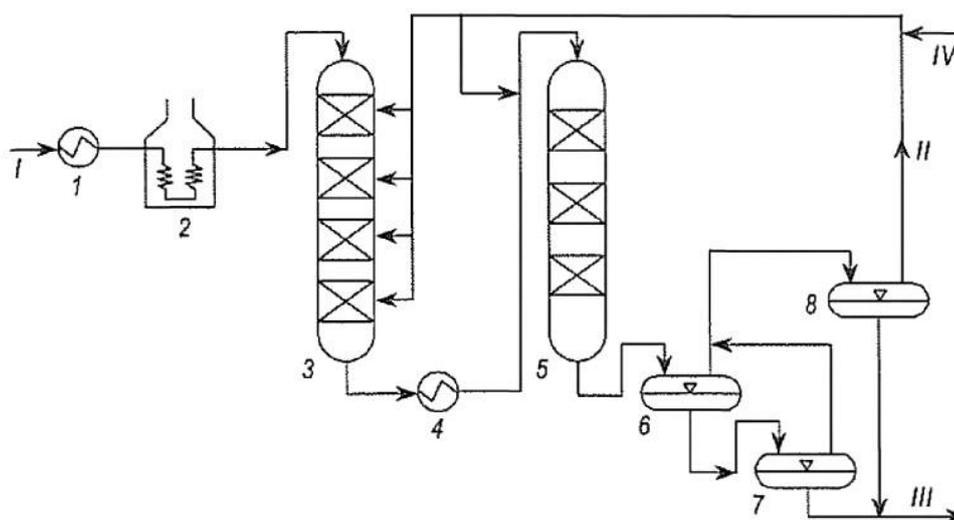


Рисунок 18 – Принципиальная схема установки гидродепарафинизации:

- 1, 4 – теплообменники; 2 – печь нагрева сырья; 3 – реактор гидродепарафинизации; 5 – реактор гидроочистки; 6, 7, 8 – сепараторы высокого и низкого давления;
 I – сырье; II – ВСГ; III – газожидкостные продукты реакции; IV – свежий водород.

Такая схема используется на АО «ТАНЕКО» (г. Нижнекамск).

Еще один из вариантов процесса легкого гидрокрекинга – гидроизомеризация высокопарафинистого сырья – проводится с целью получения низкозастывающих масел из высокопарафинистого масляного сырья (парафины, гач, петролатум, масляные дистилляты, фильтрат обезмасливания) в результате изомеризации нормальных парафиновых углеводородов в изопарафиновые на специальном катализаторе в присутствии водорода. Побочные продукты этого процесса являются топливный газ, нефтя и низкозастывающее дизельное топливо.

В процессе используются специальные катализаторы, содержащие благородные металлы платиновой группы на цеолитсодержащем носителе. Концентрация водорода в ВСГ должна быть не ниже 95 % по объему.

Глубокий одноступенчатый гидрокрекинг вакуумных дистиллятов предусматривает полное превращение с применением рециркуляции непревращенного продукта. Данный процесс применяется наиболее широко вследствие экономичности конструкции, обеспечивающей полное превращение при минимальных затратах. В зависимости от целевого продукта возможно использование сочетания катализаторов гидроочистки и крекинга или только аморфный катализатор крекинга.

В промышленном производстве чаще всего применяется одноступенчатая схема гидрокрекинга. Она позволяет осуществлять полное превращение широкого ассортимента сырья и получать максимальный выход практически любого целевого продукта. Конструкция такой установки оптимизирована для снижения капитальных затрат и улучшения эксплуатационных качеств. Коэффициент пребывания в эксплуатации, как правило, превышает 95%. Принципиальная схема такой установки представлена на рисунке 19.

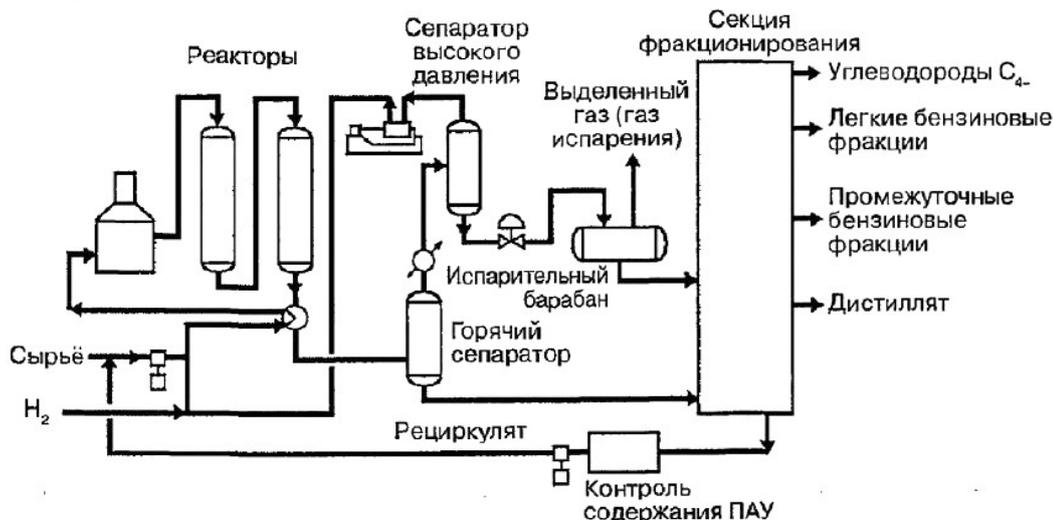


Рисунок 19 – Принципиальная схема установки одноступенчатого гидрокрекинга Unicracking UOP

Сырьем для глубокого двухступенчатого гидрокрекинга вакуумных дистиллятов является атмосферный газойль, вакуумный газойль, циркулирующий газойль процесса ККФ дистиллятного и остаточного сырья, газойль коксования, деасфальтизат и нефтяной газ для выработки сжиженного нефтяного газа. В число целей процесса входит выработка бензина, реактивного и дизельного топлива, дистиллятов смазочных масел, получение сырья для пиролизных этиленовых установок, получение высококачественного сырья для установок ККФ, выработка сжиженного нефтяного газа.

Различают одноступенчатый и двухступенчатый глубокий гидрокрекинг. Отличие первого от второго в том, что при двухступенчатом гидрокрекинге на первой ступени идет, по существу, гидроочистка сырья, а на второй ступени – непосредственно гидрокрекинг.

В процессе используются катализаторы гидроочистки и катализаторы гидрокрекинга, запатентованные фирмой UOP. Катализаторы гидроочистки используются для защиты катализатора гидрокрекинга от загрязняющих сырье примесей. Это никель-молибденовые катализаторы, отличающиеся высокой активностью по отношению к обессериванию, удалению азота и гидрированию. В реакторах гидрокрекинга используются катализаторы гидрокрекинга, представляющие собой катализаторы на носителе окиси алюминия, в котором содержится аморфный алюмосиликат и цеолит как активный носитель для металлов, активирующих процесс гидрогенизации. В промышленных процессах гидрокрекинга широко используются как аморфные, так и цеолитовые катализаторы.

Некаталитические гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков

В России разрабатываются и внедряются технологии направленные на переработку тяжелой нефти и получение продукции высокого качества. На все аспекты переработки тяжелых нефтей влияет присутствие высокой концентрации гетероатомных соединений.

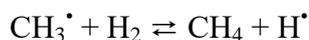
Технологии процессов термической переработки углеводородных остатков в среде водорода или водородсодержащего газа условно разделяются на:

- некаталитический гидровисбрекинг;
- гидровисбрекинг с использованием твёрдых адсорбентов и/или каталитических добавок;
- висбрекинг с использованием доноров водорода;
- каталитический гидровисбрекинг.

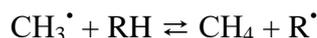
Гидротермический процесс крекинга тяжелого остаточного сырья, осуществляемый в среде водорода, называют гидровисбрекингом. *Некаталитический гидровисбрекинг* используется как для облагораживания тяжёлых углеводородных остатков, так и для получения дополнительного количества облагороженного сырья каталитического крекинга и (или) гидрокрекинга. Гидровисбрекинг с использованием твёрдых адсорбентов и (или) каталитических добавок и висбрекинг с использованием доноров водорода целесообразно применять для повышения качества получаемых нефтепродуктов и снижения образования кокса при осуществлении технологического процесса.

Некаталитический гидровисбрекинг имеет сходство как с висбрекингом, так и с каталитическим гидрокрекингом и осуществляется без катализатора с рециркуляцией водородсодержащего газа (водорода) при примерно тех же значениях температуры и времени контакта, что и гидрокрекинг. В отличие от висбрекинга при гидровисбрекинге глубина превращения сырья может достигать 90 % и степень обессеривания 50 %, при этом уменьшается закоксовывание реакционного оборудования. Технологическая схема процесса подобна технологической схеме обычного висбрекинга, но имеет узлы ввода, смешения и сепарации ВСГ. Процесс проводится без значительного коксообразования только при высоком давлении, поскольку при этом увеличиваются растворимость водорода в нефтяных остатках и скорость реакций гидровисбрекинга. Типичный диапазон рабочих температур процесса 450 – 550 °С; диапазон давления 2 – 10 МПа.

В последние годы разработано несколько новых видов пиролиза, в том числе – процесс *гидропиролиза*. Этот процесс заключается в замене части водяного пара – водородом. Роль водорода заключается в образовании радикалов водорода (H^{\bullet}) по реакции:



Радикал CH_3^{\bullet} замещается более активным радикалом H^{\bullet} . С этой реакцией конкурирует реакция:



Поэтому концентрация молекулярного водорода должна быть достаточно высокой.

Гидропиролиз, как и термический пиролиз, проводится при повышенных температуре (более 500 °С) и давлении (более 10 МПа) при времени контакта от нескольких секунд до одной минуты, но в среде водорода. Одной из модификаций гидропиролиза является процесс дина-крекинг.

Дина-крекинг позволяет перерабатывать разнообразное остаточное сырьё с высокой коксуемостью и большим содержанием металлов, азота и серы. Процесс проводится в трехсекционном реакторе с псевдоожиженным слоем и внутренней рециркуляцией инертного микросферического адсорбента. В верхней секции реактора при температуре примерно 540 °С и давлении около 2,8 МПа осуществляется собственно гидропиролиз тяжелого сырья. Носитель с осажденным коксом через зону отпаривания поступает в нижнюю секцию реактора, где проводится газификация кокса парокислородной смесью при температуре около 1000 °С с образованием ВСГ (смесь СО и H_2). ВСГ через отпарную секцию поступает в верхний слой теплоносителя, обеспечивая необходимую для протекания реакций гидропиролиза (гидрокрекинга) концентрацию водорода. Таким образом, в данном процессе гидротермолиз сырья осуществляется без подачи водорода извне. Регенерированный теплоноситель-адсорбент далее пневмотранспортом подается в верхнюю секцию реактора. Процесс дина-крекинга характеризуется высоким выходом газов с малым содержанием олефинов и бензина, заметным гидрообессериванием дистиллятов и гидрированием диенов. Для

процесса дина-крекинга характерно высокое содержание бензина в жидких продуктах, причем рециркуляция дистиллятов дополнительно увеличивает выход бензина.

Донорно-растворительный крекинг – это гидрокрекинг средних дистиллятов в присутствии донора водорода и катализатора. В настоящее время различными фирмами США и Канады разработано несколько вариантов донорно-растворительных процессов под разными названиями. В этих процессах тяжелый нефтяной отход смешивается с растворителем (растворителем) – донором водорода, в качестве которого чаще используют фракции нефтяных углеводородов, реже – чистые нефтени, обладающие способностью легко отдавать свой атомный водород в условиях крекинга, а затем легко подвергаться каталитическому гидрированию. Таким образом, смешиваемый компонент выполняет одновременно две функции: хорошего растворителя тяжелых нефтяных остатков и донора водорода. Использование ионов водорода значительно интенсифицирует термические процессы переработки тяжелого углеводородного сырья и газоконденсатных остатков, что повышает качество получаемых нефтепродуктов.

Воздействие высокотемпературных процессов на ОС

Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды от антропогенного загрязнения – наиболее важные проблемы современности, от решения которых зависит здоровье и благосостояние людей. Предприятия нефтегазопереработки оказывают заметное негативное влияние на состояние окружающей среды. По уровню загрязнения воздушного бассейна нефтепереработка занимает четвертое место среди других отраслей промышленности. При переработке углеводородного сырья в Российской Федерации ежегодно в атмосферу попадает около 1 500 тыс. т загрязняющих веществ.

Переработка природного и попутного газов, являясь сегментом нефтегазового комплекса, оказывает негативное воздействие на природные среды за счет выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух, забора воды на хозяйственно-питьевые и производственные нужды, сброса сточных вод, образования отходов производства и потребления, шумового и иных воздействий.

Основным значимым экологическим аспектом являются выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух от технологических процессов основного и вспомогательного производств.

К основным источникам воздействия на атмосферный воздух при переработке углеводородного сырья относятся:

- дымовые трубы технологических печей, подогревателей (выбросы продуктов сгорания газа);
- факелы утилизации продувочных газов (продукты сгорания продувочных газов);
- дымовые трубы установок сжигания производственных отходов (выбросы продуктов сгорания производственных отходов).

Основными загрязняющими веществами являются оксиды углерода, метан, оксиды азота и серы, взвешенные вещества.

Сегмент переработки природного газа относится к наиболее водоемким производствам в газовой отрасли в целом, однако объем водоотведения в поверхностные водные объекты невелик, так как основной объем потребляемой на технологические нужды воды находится в оборотной системе и превышает объем сбрасываемой воды более чем в 30 раз.

Тенденция развития системы водопользования в переработке газа направлена на создание полностью замкнутой системы водопользования для минимизации негативного воздействия на ОС.

В технологических процессах основными твердыми отходами являются отработанные катализаторы, которые появляются в качестве отходов при замене катализаторов по истечении срока годности и/или досрочном выходе из строя, а также металлы, загрязненные различными примесями, которые образуются в процессах ремонта оборудования.

Реализация перехода к малоотходному или безотходному производству при переработке природного и попутного газа требует проведение комплекса мероприятий, включающих совершенствование действующих технологических процессов с целью существенного сокращения производственных отходов, использования отходов в самом производстве или в других производствах, разработки и внедрения наиболее совершенных методов утилизации и обезвреживания.

Экологические проблемы НПЗ обусловлены тем, что эти промышленные объекты состоят из большого числа процессов, связанных огромными количествами сырья и готовой продукции, они также являются интенсивными потребителями энергии и воды, используемыми в ходе выполнения процесса. При операциях хранения сырья и продукции, в процессах переработки на НПЗ происходят воздействия на атмосферу, воду и почву. Управление природоохранной деятельностью – один из основных факторов поддержания экологической безопасности на НПЗ. Нефтеперерабатывающая промышленность России за многие годы существования выработала подходы к обеспечению экологической безопасности производства, в результате чего сократились воздействия на окружающую среду, а также потребление ресурсов и энергии на тонну перерабатываемой нефти, и снижение продолжается.

Изменения в составе нефти могут влиять на состав выбросов, сбросов и отходов процессов нефтепереработки. Это влияние считается незначительным, так как большинство технологических процессов рассчитаны на эти колебания в составе перерабатываемых материальных потоков.

Статистические данные по количеству выбросов промышленностью показывают, что нефтепереработка ответственна за значительную долю загрязнения атмосферы (11 %), особенно это относится к оксидам серы.

Электростанции, котлы, обогреватели и каталитический крекинг являются основными источниками выбросов оксида углерода(II) и оксида углерода(IV), оксидов азота (NO_x), твердых частиц и оксидов серы (SO_x) в атмосферу.

Процессы нефтепереработки требуют больших затрат энергии; обычно более 60 % выбросов в атмосферу НПЗ связано с производством энергии для различных процессов. Установки производства серы также вносят вклад в эти выбросы. Замена катализаторов и коксование приводят к выбросу твердых частиц. Летучие органические соединения выделяются при хранении и перевалке нефти и нефтепродуктов, очистными сооружениями заводов; выделяются также неорганизованные выбросы от фланцев, клапанов, уплотнений и дренажных отверстий. Другие выбросы в атмосферу: сероводород, аммиак, сероуглерод, серооксид углерода, фтороводород, ароматические соединения и металлы (V, Ni и другие) в качестве компонентов твердых частиц в выбросах.

Углекислый газ (CO_2) считается парниковым газом, который находится в фокусе дискуссии о глобальном изменении климата. Основным источником выбросов CO_2 – производство энергии. Несмотря на меры по повышению энергоэффективности и энергосбережению, предпринятые предприятиями нефтеперерабатывающей отрасли, спрос энергии на НПЗ увеличился из-за ужесточения технических характеристик готового продукта и с постепенным переходом от производства тяжелого топлива к топливу для транспорта.

Угарный газ (CO) всегда выступает как промежуточный продукт процессов сгорания, в частности, при нестехиометрических условиях горения. Тем не менее, отношение выбросов CO к нефтеперерабатывающим заводам не очень высокое по сравнению с CO_2 .

Оксиды азота (NO_x) при попадании в атмосферу могут соединяться с водой и стать причиной «кислотных дождей». Кроме того, NO_x в сочетании с летучими органическими соединениями и солнечным светом могут привести к образованию приземного озона. Источниками NO_x в основном являются процессы горения; при сгорании топлива азот преобразуется в смесь NO_2 и NO, причем важную роль в этом процессе играют условия горения. Еще один оксид азота – веселящий газ (N_2O) является мощным парниковым газом, который также способствует разрушению стратосферного озона.

Выбросы твердых частиц вызваны сжиганием жидкого топлива; другим важным источником являются каталитические установки, в первую очередь – установки каталитического крекинга, где выбросы твердых частиц происходят при регенерации катализатора. Процессы каталитической переработки нефтяного сырья являются одним из основных источников выбросов каталитической пыли в атмосферу. Низкая эффективность отделения каталитической пыли на установках каталитического крекинга приводит к неоправданно высоким потерям катализаторов и значительному загрязнению окружающей среды твердыми веществами. Частицы, содержащие токсические вещества (тяжелые металлы, полициклические ароматические углеводороды), представляют особый интерес в контексте экологичности процессов нефтепереработки.

Оксид серы (SO_2) при выделении в атмосферу может соединяться с атмосферной влагой и образовывать сернистую кислоту (компонент «кислотных дождей»). Основным источником выбросов SO_2 в нефтегазопереработке – нагрев сырья и технологических потоков за счет сжигания топлива собственного производства. При сжигании сера, входящая в состав топлива, преобразуется в SO_2 . При недостаточной мощности процессов извлечения из технологических потоков и утилизации серы существует прямая связь между содержанием серы в сырье и выбросами с дымовыми газами оксида серы(IV). Содержание серы в топливе нефтепереработки – это точный баланс между потребностью в нагреве потоков, содержанием серы в сырье, ограничениями выбросов и экономической целесообразностью. Другой источник образования оксида серы(IV) – газы с установок производства серы и серной кислоты. Ввиду неполного окисления на катализаторе либо неполного извлечения из продуктов реакции часть сернистых соединений остается в дымовых газах, выходящих с установок производства серы, серной кислоты.

Летучие органические соединения могут вступать в реакцию с NO_x в присутствии солнечного света, формируя низкоуровневый озон. Кроме того, выбросы летучих органических веществ могут привести к проблемам, связанным с запахами, которые вызывают жалобы со стороны жителей близлежащих районов. Источником выбросов таких соединений являются испарение и утечка углеводородных фракций, потенциально связанных со всей деятельностью переработки, например, неорганизованные выбросы от оборудования, работающего под давлением на технологических установках, при хранении и распределении потерь и от испарений при очистке сточных вод. Углеводороды могут также выходить при неоптимальных условиях горения, но это лишь небольшой вклад.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ПРАКТИЧЕСКИМ ЗАНЯТИЯМ

Значительную роль в изучении предмета выполняют практические занятия, которые призваны, прежде всего, закреплять теоретические знания, полученные в ходе прослушивания и запоминания лекционного материала, ознакомления с учебной и научной литературой, а также выполнения самостоятельных заданий. Тем самым практические занятия способствуют получению наиболее качественных знаний, помогают приобрести навыки самостоятельной работы.

Практические занятия – форма учебного процесса, построенная на практической работе по отработке ранее полученных знаний, формировании умений и навыков. Задачей практических занятий является изучение методов расчета типовых задач, анализ технологических схем процессов, а также практическое осмысление основных теоретических положений курса. При решении задач обращается внимание на логику решения, на физическую сущность используемых величин, их размерность. Далее проводится анализ полученного решения, результат сопоставляется с реальными объектами, что вырабатывает у студентов инженерную интуицию.

Очевидны три структурные части практического занятия: предваряющая (подготовка к занятию), непосредственно само практического занятия (обсуждение вопросов темы в группе, решение задач по теме) и завершающая часть (последующая работа обучающихся по устранению обнаружившихся пробелов в знаниях, самостоятельное решение задач и выполнение заданий по рассмотренной теме). Не только само практическое занятие, но и предваряющая, и заключающая части его являются необходимыми звеньями целостной системы усвоения вынесенной на обсуждение темы.

Перед практическим занятием необходимо изучить материал, изложенный на лекции, и выполнить самостоятельную работу, предусмотренную рабочим планом. Для этого используются: конспект лекций, соответствующие разделы печатных и электронных учебников, ответы на вопросы для самоконтроля знаний, задания для самостоятельной работы. После практического занятия рекомендуется самостоятельно решить задачи или выполнить задания.

Семинарские занятия (или семинар) – форма учебного процесса, построенная на самостоятельном изучении обучающимися по заданию преподавателя отдельных вопросов, проблем, тем для дальнейшего совместного обсуждения. Главной составляющей семинарской работы является самостоятельная работа обучающегося по подготовке теоретического материала. В процессе проведения семинара магистранты более глубоко осмысливают учебный материал, а преподаватель может оценить степень их готовности к занятию, уровень понимания обсуждаемых вопросов, прояснить наиболее сложные места.

Подготовка к семинарскому занятию включает 2 этапа: организационный; закрепление и углубление теоретических знаний.

На первом этапе обучающийся планирует свою самостоятельную работу, которая включает:

- уяснение задания на самостоятельную работу;
- подбор рекомендованной литературы;
- составление плана работы, в котором определяются основные пункты предстоящей подготовки.

Одной из форм работы для подготовки к семинару является выполнение доклада и презентации к нему. Презентация как документ представляет собой последовательность сменяющих друг друга слайдов. Демонстрация презентации проецируется на экране. Количество слайдов адекватно содержанию и продолжительности выступления (как правило, 1 слайд соответствует одной минуте доклада).

На первом слайде обязательно представляется тема выступления и сведения об авторах. Следующие слайды содержат фактический материал по теме (текст, таблицы, графики, изображения и т.п.). Содержание доклада должно соответствовать материалу презентации. Подготовленное выступление должно входить во временные рамки регламента.

На каждом занятии для проверки уровня самостоятельной подготовки и углубления знаний по теме решаются задачи или рассматриваются проблемные задания. Закрепления материала происходит при выполнении заданий соответствующей домашней работы. Кроме того, для контроля над самостоятельной работой и усвоением материала на каждом занятии проводится проверочная работа/тест по теме предыдущего либо текущего занятия.

Производственная структура процессов переработки углеводородного сырья

Цель занятия: Формирование навыков анализа производственной структуры процессов.

Требования к знаниям:

Химическое производство, химико-технологический процесс.

История развития технологических процессов переработки углеводородного сырья.

Современное состояние, проблемы и перспективы процессов переработки углеводородного сырья.

Принципы классификации процессов переработки углеводородного сырья.

Технологические критерии эффективности химико-технологического процесса.

Основные показатели процессов переработки углеводородного сырья.

Вопросы для подготовки к занятию / обсуждения на занятии:

- 1) Углеводородное сырье, его виды, состав и свойства.
- 2) Эволюция технологических процессов переработки углеводородного сырья.
- 3) Современное состояние технологических процессов переработки углеводородного сырья, основные направления переработки.
- 4) Пути совершенствования технологических процессов переработки углеводородного сырья.
- 5) Показатели процессов переработки углеводородного сырья.
- 6) Глубина переработки нефти в России и в мире. Расчет параметра и анализ показателей.
- 7) Пути увеличения глубины переработки нефти.
- 8) Индекс Нельсона. Расчет индекса Нельсона для НПЗ.

Рекомендации по подготовке к занятию

1. При подготовке к занятию необходимо изучить лекционный материал и выполнить задания для самостоятельной работы.
2. Знать содержание процессов переработки углеводородного сырья.
3. Знать современное состояние, проблемы и перспективы процессов переработки углеводородного сырья.
4. Знать определение всех критериев эффективности процессов переработки углеводородного сырья и формулы для их расчета.

Требования к знаниям, которые обучающийся должен приобрести в результате освоения темы:

В результате освоения темы магистрант должен:

знать: динамику изменений структуры перерабатываемого углеводородного сырья и условий его добычи; пути решения задачи углубления переработки углеводородного сырья; принципы классификации процессов переработки углеводородного сырья, структуру процессов; качественные и количественные критерии оценки эффективности производства; проблемы и перспективы процессов переработки углеводородного сырья;

уметь: анализировать процессы переработки углеводородного сырья; определять основные критерии оценки эффективности производства; обосновывать необходимость опережающего развития мощностей по углублению переработки углеводородного сырья и экономической эффективности этих процессов; использовать полученные знания на конкретных примерах;

владеть: навыками расчетов, навыками анализа критериев эффективности процессов.

Термический крекинг

Цель занятия: Формирование и закрепление знаний о термических процессах углубления переработки нефтяного сырья; формирование и закрепление навыков решения задач.

Требования к знаниям:

Теоретические основы процесса.

Химизм и механизмы протекающих реакций.

Требования к сырью и его характеристика.

Схемы технологических установок.

Продукты процесса.

Вопросы для подготовки к занятию / обсуждения на занятии:

- 1) Назначение процессов; сырье и продукты.
- 2) Основы термических превращений.
- 3) Технологические схемы процессов и основное оборудование.
- 4) Технологические показатели установок.
- 5) Материальные балансы процессов.
- 6) Достоинства и недостатки процессов.
- 7) Существующие установки.

Рекомендации по подготовке к занятию

1. При подготовке к занятию необходимо изучить лекционный материал и выполнить задания для самостоятельной работы.
2. Знать назначение термических процессов, их достоинства и недостатки; требования к сырью.
3. Знать теоретические основы термических процессов и механизмы протекающих реакций.

Требования к знаниям, которые обучающийся должен приобрести в результате освоения темы:

В результате освоения темы магистрант должен:

знать: назначение и варианты термического крекинга нефтяного сырья; влияние качества сырья на процесс термического крекинга; аппаратное обеспечение процессов; роль термического крекинга в углублении переработки нефти;

уметь: определять основные критерии сырьевых ресурсов и процессов подготовки сырья к переработке; использовать полученные знания на конкретных примерах;

владеть: навыками расчетов, навыками анализа сырьевых ресурсов.

Пиролиз углеводородного сырья

Цель занятия: Формирование и закрепление знаний о процессе пиролиза; формирование и закрепление навыков расчета.

Требования к знаниям:

Теоретические основы процесса.

Механизмы протекающих реакций.

Требования к сырью и его характеристика.

Схемы технологических установок.

Продукты процесса.

Вопросы для подготовки к занятию / обсуждения на занятии:

- 1) Сырье и продукты пиролиза.
- 2) Химизм процесса.
- 3) Технологические параметры процесса.
- 4) Промышленное оформление процесса.
- 5) Технологические схемы установок.
- 6) Основы расчета материального баланса процесса.
- 7) Расчет оборудования.
- 8) Существующие установки.

Рекомендации по подготовке к занятию:

1. При подготовке к занятию необходимо изучить лекционный материал и выполнить задания для самостоятельной работы.
2. Знать теоретические основы процесса.
3. Уметь давать сравнительную оценку видам сырья.
4. Знать и уметь характеризовать существующие установки.

Требования к знаниям, которые обучающийся должен приобрести в результате освоения темы:

В результате освоения темы магистрант должен:

знать: влияние типа сырья и параметров на процесс пиролиза; типы реакционных устройств;

уметь: составлять материальный баланс процесса; производить расчет оборудования; использовать полученные знания на конкретных примерах;
владеть: представлениями о различных вариантах и типах установок пиролиза с использованием различных видов сырья.

Процесс коксования

Цель занятия: Формирование и закрепление знаний о процессах коксования; формирование и закрепление навыков расчета.

Требования к знаниям:

Целевое назначение процессов.

Процессы коксования, их сравнительная характеристика.

Разновидности установок замедленного коксования (УЗК).

Области применения нефтяных коксов.

Параметры процесса замедленного коксования

Особенности технологии производства игольчатого кокса.

Вопросы для подготовки к занятию / обсуждения на занятии:

- 1) Назначение процесса и его значение для увеличения выработки светлых нефтепродуктов на предприятии.
- 2) Сырье процесса.
- 3) Состав и свойства продуктов коксования.
- 4) Требования к сырью для производства игольчатого кокса, подготовка сырья. Прокалка кокса. Параметры процесса.
- 5) Аппаратурное оформление вариантов прокалки.
- 6) Сравнительная экономическая характеристика процессов коксования.
- 7) Коксование в атмосфере водорода.

Рекомендации по подготовке к занятию:

1. При подготовке к занятию необходимо изучить лекционный материал и выполнить задания для самостоятельной работы.
2. Знать теоретические основы процесса.
3. Знать методику выбора сырья для получения кокса высокого качества; уметь давать сравнительную оценку видам сырья.
4. Знать и уметь характеризовать существующие установки.

Требования к знаниям, которые обучающийся должен приобрести в результате освоения темы:

В результате освоения темы магистрант должен:

знать: области использования нефтяного кокса в современной технологии и технике;

уметь: выполнять сравнительную оценку видам сырья коксования по их составу и способам коксования;

владеть: методикой выбора сырья для получения кокса высокого качества.

Окислительно-восстановительные процессы

Цель занятия: Формирование и закрепление знаний о высокотемпературных окислительно-восстановительных процессах, используемых в переработке углеводородного сырья; формирование и закрепление навыков расчета.

Требования к знаниям:

Общая характеристика высокотемпературных окислительно-восстановительных процессов, используемых в переработке углеводородного сырья.

Назначение и разновидности каталитических процессов окислительной демеркаптанзации.

Влияние технологических параметров на каталитическую окислительную конверсию сероводорода в элементарную серу.

Технологическая схема установки Клауса.

Технологический режим установки получения серы по методу Клауса.

Вопросы для подготовки к занятию / обсуждения на занятии:

1. Утилизация сероводорода. Производство серы модифицированным процессом Клауса. Химизм процесса, факторы, влияющие на процесс.
2. Основное оборудование для процесса Клауса. Технологические схемы установок.
3. Расчет установки получения серы методом Клауса
4. Принципиальная технологическая схема процесса демеркаптанизации углеводородного сырья «Мерокс».
5. Методы доочистки отходящих газов процесса Клауса.
6. Дегазация жидкой серы. Товарные формы серы. Рынок серы. Области применения серы

Рекомендации по подготовке к занятию

1. При подготовке к занятию необходимо изучить лекционный материал и выполнить задания для самостоятельной работы.
2. Знать классификацию и физико-химические основы окислительно-восстановительных процессов переработки углеводородного сырья.
3. Знать современное состояние, проблемы и перспективы указанных процессов.

Требования к знаниям, которые обучающийся должен приобрести в результате освоения темы:

В результате освоения темы магистрант должен:

знать: каталитические восстановительные методы очистки газов от сернистых соединений; каталитические методы очистки газов от меркаптанов; основное оборудование для процесса Клауса, технологические схемы установок; методы доочистки отходящих газов процесса Клауса

уметь: характеризовать существующие установки; проводить технологические расчеты; использовать полученные знания на конкретных примерах;

владеть: навыками анализа существующих процессов; навыками технологических расчетов.

Каталитические процессы

Цель занятия: Изучение технологии процессов углубления переработки тяжелого нефтяного сырья с целью получения высококачественных компонента топлив; формирование навыков расчета процесса каталитического крекинга.

Требования к знаниям:

Целевое назначение и этапы развития процесса каталитического крекинга

Теоретические основы процессов.

Механизмы протекающих реакций.

Требования к сырью и его характеристика.

Схемы технологических установок.

Продукты процесса.

Вопросы для подготовки к занятию / обсуждения на занятии:

- 1) Назначение каталитического крекинга и его место в заводской схеме глубокой переработки нефти..
- 2) Физико-химические основы каталитических процессов.
- 3) Марки современных катализаторов, их характеристика.
- 4) Сырье и продукты процесса, материальный баланс.
- 5) Типы установок каталитического крекинга, их сравнительная характеристика. Автоматизация работы установок.
- 6) Расширение сырьевой базы. Варианты использования тяжёлого газойля.
- 7) Перспективы развития процесса.
- 8) Технологический расчет реактора.
- 9) Достоинства и недостатки процессов.
- 10) Существующие установки.

Рекомендации по подготовке к занятию

1. При подготовке к занятию необходимо изучить лекционный материал и выполнить задания для самостоятельной работы.

2. Знать назначение термокаталитических процессов, их достоинства и недостатки; требования к сырью.
3. Знать основное оборудование и методики его расчета.

Требования к знаниям, которые обучающийся должен приобрести в результате освоения темы:

В результате освоения темы магистрант должен:

знать: роль катализатора и современные катализаторы каталитического крекинга; типы установок каталитического крекинга; аппаратное обеспечение процессов;

уметь: проводить сравнительную оценку типов установок каталитического крекинга; использовать полученные знания на конкретных примерах;

владеть: навыками расчетов, навыками анализа сырьевых ресурсов.

Гидрокаталитические процессы

Цель занятия: Изучение технологии процессов углубления переработки тяжелого нефтяного сырья с целью получения высококачественных компонента топлив, аппаратного оформления и перспектив развития гидрокаталитических процессов; формирование навыков расчета.

Требования к знаниям:

Целевое назначение гидрокаталитических процессов.

Химизм и механизм реакций гидрокрекинга.

Химизм гидрогенолиза серо-, азот- и кислородосодержащих гетероорганических соединений нефтяного сырья

Требования к катализаторам и их характеристика.

Разновидности промышленных гидрокаталитических процессов.

Вопросы для подготовки к занятию / обсуждения на занятии:

- 1) Назначение процессов; сырье и продукты.
- 2) Физико-химические основы каталитических процессов.
- 3) Классификация и особенности гидрокаталитических процессов.
- 4) Оборудование гидрокаталитических процессов: реакторы, регенераторы (назначение, классификация, принцип действия, конструкционные материалы).
- 5) Разновидности промышленных процессов и их технологические схемы
- 6) Технологические показатели установок.
- 7) Материальные балансы процессов.
- 8) Сравнительная характеристика процессов и перспективы развития.
- 9) Существующие установки.

Рекомендации по подготовке к занятию

1. При подготовке к занятию необходимо изучить лекционный материал и выполнить задания для самостоятельной работы.
2. Знать назначение гидрокаталитических процессов, их достоинства и недостатки; требования к сырью, получаемые продукты.
3. Знать требования к современным катализаторам; эволюцию катализаторов, их компонентный состав.
4. Владеть навыками составления материальных балансов.

Требования к знаниям, которые обучающийся должен приобрести в результате освоения темы:

В результате освоения темы магистрант должен:

знать: значение и основы технологии процессов, варианты процессов; влияние свойств катализатора на улучшение технико-экономических показателей процессов, катализаторы производства, их влияние на параметры процессов; аппаратное обеспечение процессов;

уметь: составлять материальные балансы процессов; проводить сравнительную характеристику процессов; использовать полученные знания на конкретных примерах;

владеть: навыками расчетов, методиками выбора катализатора для отдельных блоков процессов гидрокрекинга и процесса гидроочистки.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Самостоятельная работа – это вид учебной деятельности, которую обучающийся совершает в установленное время и в установленном объеме индивидуально или в группе, без непосредственной помощи преподавателя (но при его контроле), руководствуясь сформированными ранее представлениями о порядке и правильности выполнения действий.

Объем самостоятельной работы магистрантов определяется учебным планом. Самостоятельная работа включает в себя подготовку к практическим занятиям, в том числе – самостоятельное изучение теоретического материала, выполнение конспектов, подготовку и сдачу коллоквиумов, выполнение индивидуальных домашних заданий. Также к самостоятельной работе относится выполнение курсовой работы по дисциплине. Общая схема (содержание) самостоятельной работы представлена в рабочей программе по дисциплине.

Результаты выполнения самостоятельной работы учитываются в индивидуальном рейтинге обучающихся.

Цели и задачи самостоятельной работы:

- расширение и углубление теоретических знаний;
- формирование и развитие навыков самостоятельной работы с литературными и Internet-источниками информации;
- формирование способности к приобретению новых профессиональных знаний с использованием современных образовательных и информационных технологий;
- формирование способности к самостоятельному применению методов и средства познания, обучения и самоконтроля для приобретения новых знаний и умений в областях, непосредственно не связанных со сферой профессиональных компетенций;
- привитие навыков анализа, синтеза, сравнения, обобщения и использования полученной информации;
- приобретение практических навыков работы с документами разного уровня сложности и навыков конспектирования;
- приобретение навыков использования полученной информации в соответствии с поставленными задачами и с учетом действующего законодательства РФ в области авторских прав.

Способы организации самостоятельной работы

- работа с литературными источниками информации;
- работа с Internet-источниками информации и электронными библиотеками;
- поиск источников информации для решения поставленных задач/вопросов;
- обработка полученной информации с учетом поставленных задач и с учетом действующего законодательства РФ в области авторских прав.

Формами контроля над самостоятельной работой студентов являются защита курсовой работы; промежуточные тестовые задания и ряд вопросов к практическим занятиям, коллоквиумам и к экзамену, поскольку далеко не все темы рассматриваются не только в лекциях, но и на практике.

Введение в курс

Вопросы для изучения:

1. История развития технологических процессов переработки углеводородного сырья при высоких температурах. Вклад русских и российских ученых.
2. Характеристика и классификация НПЗ.
3. Перспективы развития нефтегазового комплекса.
4. Проблемы и пути развития глубокой переработки нефти в России
5. Характеристики топлив и методы их определения.

Термические процессы

Вопросы для изучения:

1. Периодическое коксование: сырье, продукты, технологическая схема, аппаратное оформление процесса.
2. Процесс непрерывного коксования и его особенности.

3. Процессы получения нефтяных пеков.
4. Производство технического углерода: сырье, продукты, потребители. Основные марки технического углерода в РФ. Производители технического углерода.

Высокотемпературные процессы очистки газов

Вопросы для изучения:

1. Физико-химические основы процесса Клауса.
2. Технологическая схема процесса Клауса.
3. Рынок серы и области ее применения.

Каталитические процессы

Вопросы для изучения:

1. Подготовка сырья каталитического крекинга
2. Катализаторы каталитического крекинга
3. Оборудование каталитических процессов

Гидрокаталитические процессы

Вопросы для изучения:

Физико-химические основы процессов гидрокрекинга и гидроочистки
Гидроочистка керосиновых фракций.
Гидроочистка дизельного топлива.
Гидроочистка нефтяных масел.

Некаталитические гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков

Вопросы для изучения:

1. Новые достижения в технологии переработки тяжелых нефтяных остатков.
2. Сравнительная характеристика некаталитических гидротермических процессов переработки тяжелых нефтяных остатков.

Воздействие высокотемпературных процессов на ОС

Вопросы для изучения:

1. Газовые выбросы НПЗ и ГПЗ, методы очистки газовых выбросов.
2. Использование воды в процессах нефтегазопереработки.
3. Состав сточных вод предприятий нефтегазохимического комплекса.
4. Твердые отходы процессов нефтегазопереработки: состав, объемы, способы утилизации.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВОЙ РАБОТЫ

Курсовая работа (КР) – самостоятельная учебная работа обучающихся, выполняемая в течение учебного года (семестра) по одной из актуальных проблем дисциплины.

Целью выполнения курсовой работы является закрепление и углубление теоретических знаний, полученных при изучении дисциплины «Высокотемпературные процессы переработки углеводородного сырья», формирование у обучающихся профессиональных компетенций, самостоятельное решение профессиональных задач. Выполнение курсовой работы направлено на углубление теоретических и прикладных знаний, полученных обучающимися в процессе обучения, овладение навыками исследовательской работы и получение первого опыта подготовки публикаций.

В процессе выполнения курсовой работы решаются следующие задачи:

- систематизация и конкретизация теоретических знаний по дисциплине;
- приобретение навыков ведения самостоятельной исследовательской работы, в том числе – поиск и анализ необходимой информации;
- формирование у обучающихся системного мышления через определение целей и постановку задач и навыков ведения научно-исследовательской работы;
- развитие логического мышления и умения аргументировать свои суждения и выводы при анализе теоретических проблем и практических примеров, умения формулировать выводы и предложения.

Выполнение курсовой работы включает в себя следующие этапы:

- 1) выбор темы курсовой работы;
- 2) подбор источников информации по теме курсовой работы;
- 3) составление плана курсовой работы;
- 4) систематизация и логическое изложение материала в соответствии с планом работы;
- 5) заключение (выводы);
- 6) оформление курсовой работы;
- 7) защита курсовой работы.

При выборе темы курсовой работы обучающемуся необходимо учесть возможности ее дальнейшего развития и использования собранного материала при выполнении выпускной квалификационной работы. Обучающийся может предложить свою тему с обоснованием целесообразности ее разработки, согласовав ее с заведующим кафедрой и научным руководителем. Задание на выполнение курсовой работы обучающемуся выдает научный руководитель. Примерная тематика курсовых работ приведена в Рабочей программе дисциплины.

Курсовая работа оформляется в соответствии с требованиями СТО СМК 4.2.3.21-2018 «Оформление выпускных квалификационных и курсовых работ (проектов)» и должна содержать следующие структурные элементы:

- титульный лист;
- задание;
- реферат;
- содержание;
- введение;
- основную часть: технологическая часть, расчетная часть;
- заключение, включающее выводы и, по возможности, рекомендации;
- библиографический список;
- приложения (при наличии).

Курсовая работа должна быть написана литературным и профессиональным языком, с грамотным использованием категориального аппарата. Содержание курсовой работы должно соответствовать названию темы и раскрывать ее в логичной последовательности. За принятые в курсовой работе технические решения и за правильность всех вычислений ответственность несет обучающийся – автор работы. Объем курсовой работы должен быть не менее 30 страниц.

Научный руководитель КР направляет работу обучающегося, обеспечивает систематические консультации, на которых обучающийся получает ответы на все возникающие у него вопросы и рекомендации по основным разделам работы.

Законченная и оформленная в соответствии с установленными требованиями КР должна быть сдана в бумажном сброшюрованном виде руководителю в установленные сроки для рецензирования, нормоконтроля и допуска к защите. При наличии положительной рецензии и соблюдении правил оформления КР допускается к защите.

Защита курсовых работ проводится до начала экзаменационной сессии. КР защищается публично на заседании комиссии в составе не менее двух преподавателей, назначаемой заведующим кафедрой.

Защита состоит из доклада обучающегося по теме курсовой работы и ответов на вопросы комиссии по защите. Продолжительность доклада 5-7 минут. Обучающийся должен логично построить сообщение о выполненной работе: привести описание технологической схемы рассматриваемого/модернизированного процесса с основным изложением принципов получения продукта; указать стадии производства и аппаратурное обеспечение, привести полученные расчетные данные, обосновать выводы и предложения; показать понимание теоретических положений, на основе которых выполнена работа; показать самостоятельность выполнения работы; дать правильные ответы на вопросы.

Решение об оценке курсовой работы принимается по результатам анализа предъявленной курсовой работы, доклада обучающегося на защите и его ответов на вопросы. Курсовая работа оценивается дифференцированной отметкой: «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно»:

При оценке курсовой работы учитываются следующие показатели:

- полнота раскрытия темы;
- степень охвата научной литературы, в т.ч. нормативных актов;
- творческий подход к написанию КР;
- последовательность и логика изложения материала;
- качество оформления, язык, стиль и грамматический уровень работы;
- качество оформления презентации.

Положительные оценки по курсовой работе заносятся в ведомость и зачетную книжку, неудовлетворительные оценки проставляются только в экзаменационную ведомость. Обучающийся, не предъявивший курсовую работу в установленный срок и/или не защитивший ее по неуважительной причине, считается имеющим академическую задолженность.