

ТЕХНОЛОГИЯ И УСТАНОВКИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

Н. Н. Агибалова

www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**



Н. Н. АГИБАЛОВА

ТЕХНОЛОГИЯ И УСТАНОВКИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

Учебное пособие



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2020

УДК 665.6
ББК 35.514я723

А 24 Агибалова Н. Н. Технология и установки переработки нефти и газа : учебное пособие / Н. Н. Агибалова. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 308 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-4213-3

Пособие разработано в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом и программой учебного междисциплинарного курса «Технология и установки переработки нефти и газа», входящего в профессиональный модуль базового уровня обучения ПМ 02 «Ведение технологического процесса на установках I и II категорий».

В книге изложены сведения о химических свойствах углеводородных систем, описаны методы и способы поиска и разведки месторождений нефти и газа. Подробно рассмотрены вопросы ведения технологического процесса на установках первичной перегонки нефти и вторичных процессов переработки нефтяного сырья, пути повышения эффективности и направления совершенствования важнейших процессов нефтепереработки, переработки газов и газовых конденсатов.

Пособие предназначено для студентов образовательных учреждений СПО, обучающихся по специальности «Переработка нефти и газа».

УДК 665.6
ББК 35.514я723

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020
© Н. Н. Агибалова, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Технология и установки переработки нефти и газа» разработано в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом для студентов, обучающихся по специальности 18.02.09 «Переработка нефти и газа», программы учебного междисциплинарного курса «Технология и установки переработки нефти и газа», входящего в профессиональный модуль базового уровня обучения ПМ 02 «Ведение технологического процесса на установках I и II категорий».

Данное учебное пособие является частью учебно-методического комплекта для изучения профессионального модуля ПМ 02 «Ведение технологического процесса на установках I и II категорий».

Изучение междисциплинарного курса «Технология и установки переработки нефти и газа» предусматривается на базе опорных знаний по химизму основных технологических процессов в нефтегазопереработке, принципу действия технологического оборудования и устройству технологических установок.

В пособии рассматриваются химические свойства углеводородных систем. Описываются методы поиска и разведки месторождений нефти и газа; способы подготовки к переработке и технологии их переработки. Подробно рассмотрены вопросы ведения технологического процесса на установках первичной перегонки нефти и вторичных процессов переработки нефтяного сырья; пути повышения эффективности и направления совершенствования важнейших процессов нефтепереработки, переработки газов и газовых конденсатов на основе последних достижений науки и техники.

В результате изучения междисциплинарного курса «Технология и установки переработки нефти и газа» осваиваются общие и профессиональные компетенции: организация собственной деятельности, выбор типовых методов и способов выполнения профессиональных задач, оценка их эффективности и качества; принятие решений в стандартных и нестандартных ситуациях; умение ориентироваться в условиях частой смены технологий и профессиональной деятельности; способность контролировать и регулировать технологический режим с использованием средств автоматизации и результатов анализа.

При самостоятельной подготовке с использованием пособия студентам рекомендуется прорабатывать лекции совместно с материалами электронных ресурсов, которые содержат теоретические и практические модули с интерактивными упражнениями и тренажерами, мультимедийные объекты, и ресурсов в Интернете.

ВВЕДЕНИЕ

Нефть — это жидкий горючий минерал, относящийся к каустобиолитам. Теплота ее сгорания 42 МДж/кг, т. е. выше, чем у твердых горючих ископаемых.

По составу нефть представляет собой сложную смесь жидких углеводородов и сернистых, кислородных и азотистых органических соединений, в которой также растворены твердые углеводороды и смолистые вещества. Кроме того, в нефти часто растворены и газообразные предельные углеводороды.

По внешнему виду нефть — маслянистая, чаще всего темная жидкость, флуоресцирующая на свету. Цвет ее зависит от содержания и строения смолистых веществ. Встречаются иногда красные, бурые и даже почти бесцветные нефти. Нефть легче воды. Взаимная растворимость нефти и воды ничтожна, однако при интенсивном перемешивании образуются иногда очень стойкие нефтяные эмульсии.

Вязкость нефти в зависимости от состава может быть различной, но всегда значительно выше, чем у воды. В отличие от твердых каустобиолитов — каменного и бурого угля, сланцев, торфа — нефть содержит очень мало золы.

Свое название нефть получила от индийского слова «нафата» (просачивающаяся, вытекающая). В русский язык слово «нефть» вошло в XVI в.

Вопрос о происхождении нефти является одним из наиболее сложных в мировой науке. До настоящего времени он еще не получил однозначного решения. Значительное большинство геологов и химиков являются сторонниками теории органического происхождения нефти из захороненных в осадочных породах остатков живой природы. Однако отдельные ученые считают, что углеводороды нефти образуются в природе абиогенным путем за счет различных химических превращений неорганических веществ.

Впервые мысль о неорганическом происхождении нефти из карбидов металлов и паров воды высказал Д. И. Менделеев (1877). В наше время делаются различные предположения о других возможных путях образования углеводородов непосредственно из углерода и водорода в недрах земли при очень высоких температурах. Теоретически при определенных условиях абиогенный синтез углеводородов в природе возможен. Но решающее значение должен иметь, видимо, масштаб этих процессов, могущий объяснить образование огромных количеств нефти в земных недрах.

Большая часть геологических и геохимических наблюдений и фактов, накопленных в мировой науке о нефти на сегодняшний день, включая и масштабы различных процессов образования углеводородов, лучше подтверждают гипотезу органического происхождения нефти. Особенно убедительно выглядит хорошо доказуемая генетическая связь между компонентами нефти, живого вещества и органического вещества древних осадочных пород и современных осадков. Что же касается количества углеводородов органического происхождения, то оно исключительно велико и вполне обеспечивает образование залежей нефти и газа.

Сущность органической теории происхождения нефти заключается в том, что нефть и газ образуются из органического вещества, находящегося в рассеянном состоянии в осадочных породах. Считается, что основным органическим материалом, накапливающимся в осадочных породах, являются отмершие остатки микрофлоры и микрофауны (планктон, бентос и др.), развивающиеся в морской воде, к которым примешивались остатки животного и растительного мира.

В верхних слоях осадочной породы захороненный органический материал подвергается воздействию кислорода и бактерий и в значительной мере разлагается с образованием газов (CO_2 , N_2 , NH_3 , CH_4 и др.) и растворимых в воде жидких продуктов. Наиболее устойчивая к химическому и бактериальному воздействию часть исходного органического материала остается в осадке.

В дальнейшем, по мере погружения в толщу осадочной породы, эти органические вещества в течение многих миллионов лет на глубине 1,5–3,0 км и ниже подвергаются уже в восстановительной среде действию повышенных температур (примерно до 120–150, реже 200°C) и давления 10–30 МПа, а также каталитическому влиянию вмещающих пород (в основном глин). По современным воззрениям именно в этой стадии в результате термических и термокаталитических процессов органические вещества, и главным образом липиды (жиры, воски, масла), превращаются в углеводороды нефти.

Нефтеобразование — весьма сложный, многостадийный и очень длительный химический процесс, детали механизма которого пока не ясны. Так как исходный органический материал находится в рассеянном состоянии, то очевидно, что продукты его превращения — нефть и газ — также первоначально рассеяны в нефтематеринской, чаще всего глинистой породе. Но вследствие своей подвижности нефть и газ, так же как и вода, способны передвигаться в толще пород. Геологи называют эти перемещения миграцией. Различают первичную и вторичную миграцию. В результате первичной миграции из нефтематеринских пород нефть и газ собираются в соседствующих пористых песчаных и карбонатных породах. Миграция может происходить в результате различных факторов: отжатия или прорыва вследствие давления породы, диффузии, особенно газов, перемещения с водой, растворения жидких веществ нефти в газах при высоких давлениях и перемещения в виде парогазовой смеси, фильтрации по порам и трещинам вмещающих пород при наличии перепада давления и др.

В дальнейшем в результате движения по пористым пластам и при вертикальной миграции, возникающей под влиянием гравитационного и тектонического факторов, нефть и газ скапливаются в так называемых ловушках, т. е. в таких участках пористых горных пород, откуда дальнейшая миграция невозможна или очень затруднена.

Скопления нефти в этих ловушках называются нефтяными залежами. Если количество нефти (или газа) в залежи достаточно велико или в данной структуре пластов горных пород имеется несколько залежей, то говорят о нефтяном, нефтегазовом или газовом месторождении.

Условия залегания нефти в горных породах таковы, что нефть и газ заполняют поры вмещающей породы, чем больше коэффициент пористости по-

роды, тем больше порода насыщена нефтью. Так как глины, особенно увлажненные, практически не имеют пор, то глинистые покрытия пористых пород хорошо предохраняют залежь от дальнейшей миграции. Вместе с нефтью и газом в залежах почти всегда присутствует и вода, так как она также заполняет поры пород.

Как правило, большая часть нефтяных ловушек — залежей — находится на значительной глубине (900–2300 м). Выходы нефти на поверхность земли достаточно редки. На таких близких к поверхности земли месторождениях в давние времена, в частности в Азербайджане, возникла колодезная добыча нефти.

Задачами геологов-нефтяников являются поиск и разведка нефтяных и газовых месторождений. В настоящее время поиски нефти осуществляют сочетанием геологических, геофизических и геохимических методов.

Геологический метод заключается в изучении структуры осадочных пород с помощью шурфов и скважин. Эти скважины могут достигать значительной глубины. По результатам бурения составляют структурные карты, на которых отмечаются состав и возраст горных пород и особенности рельефа пластов. Далее бурят поисковые скважины для обнаружения нефтяных или газовых ловушек. После нахождения залежей начинают разведочное бурение, чтобы установить размеры нефтеносной площади и запасы нефти или газа.

Геофизические методы исследования горных пород начали развиваться сравнительно недавно. Они базируются на измерении точнейшими приборами таких явлений и физических параметров, как гравиметрические аномалии, магнитные аномалии, электропроводность пород, особенности распространения сейсмических колебаний, возникающих при искусственных взрывах в неглубоких скважинах. Применяются также акустические и радиометрические методы с использованием нейтронной бомбардировки скважин.

Комплексное применение геофизических и геологических методов значительно расширило возможности изучения структуры пород, нахождения ловушек, установления глубины и точного нахождения нефтяных пластов.

Наконец, геохимические методы позволяют найти и количественно оценить непосредственные признаки присутствия нефти и газа в изучаемых пластах. Одним из таких методов является газовая съемка, предложенная В. А. Соколовым. Она заключается в отборе проб породы и подземных вод с глубины от 2 до 50 м, дальнейшей их дегазации и в микроанализе газов методом хроматографии. В связи с неизбежной диффузией газов по пластам и трещинам в районах нефтегазовых залежей в окружающих породах наблюдается повышенная концентрация углеводородных газов.

Для извлечения нефти из земных глубин, так же как при поиске и разведке, бурят скважины, чаще всего в вертикальном направлении, но современная техника позволяет бурить и наклонные скважины под любым углом.

Для разрушения породы применяют разнообразные долота, чаще всего шарошечного типа. Они состоят из зубчатых конусов, которые, перекатываясь по породе, дробят и истирают ее. В последнее время стали применять алмазные долота. При работе долота должно все время вращаться. Это достигается либо

вращением всей бурильной системы труб (ротаторное бурение), либо применением турбобура или электробура. В этом случае вместе с долотом в забой скважины спускается многоступенчатая турбина или электродвигатель, которые и приводят долото в действие. Это наиболее прогрессивный метод. Им преимущественно и пользуются при бурении газовых и нефтяных скважин. Удаление из скважины измельченной, раздробленной породы производится путем нагнетания в скважину через бурильные трубы глинистого раствора. Роль этого раствора при бурении очень велика. С его помощью выносятся из скважины порода, охлаждается бурильный инструмент, цементируется поверхность ствола скважины, что препятствует его разрушению и прорыву воды, нефти и газа. Кроме того, глинистый раствор при турбинном бурении является движителем, приводящим в действие турбину и долото. Глубина нефтяных и газовых скважин при современной технике бурения может достигь 6–7 км. В перспективе бурение скважин глубиной до 10–15 км.

По мере проходки скважины необходимо наращивать бурильные трубы. Отдельная труба имеет длину 6–10 м. На обоих концах трубы имеется нарезка для соединения с другими трубами. Кроме бурильных труб в скважину вводят также обсадные стальные трубы большого диаметра (до 426 мм) для крепления ствола. Все трудоемкие операции на бурильной установке теперь механизированы.

Когда скважина доходит до продуктивного пласта, в нее опускают эксплуатационную колонну труб, снабженную наверху системой труб, задвижек и штуцера, для предотвращения открытого фонтанирования. Такая «фонтанная елка» выдерживает давление до 25 МПа и выше. Далее глинистый раствор в скважине заменяют водой, и скважина как бы раскупоривается, так как давление в ней ослабляется. Чтобы вызвать приток нефти к скважине, у пласта обсадные трубы простреливаются пулевыми или торпедными перфораторами. Нефть и газ в залежи находятся под давлением пластовых вод, газа и упругости сжатых пород. Так как это давление по мере добычи нефти снижается, то для его поддержания за пределы контура месторождения нагнетают воду (законтурное обводнение) или компрессорами накачивают газ.

Если давление в нефтяном пласте высокое, то добычу нефти ведут фонтанным способом через запорную арматуру. Нефть в данном случае поступает в трапы и емкости из недр земли под собственным давлением.

Если давление в пласте мало, то нефть добывают методом газлифта (компрессорный способ). В скважину через кольцевое пространство между трубами накачивают под давлением до 5 МПа природный газ. В забое скважины он смешивается с нефтью, облегчает ее, что и способствует ее поступлению в эксплуатационную колонну труб.

Третьим способом добычи нефти является глубинно-насосный. Он применяется при эксплуатации глубоких скважин и при большом падении давления в пласте. Поршневые насосы опускаются в скважину. С помощью колонны штанг они соединяются со станком-качалкой. Балансирный станок-качалка приводится в действие от электродвигателя и осуществляет возвратно-поступательное движение плунжера насоса. Насос все время работает, и нефть

постепенно выкачивается на поверхность. В последнее время стали применять центробежные насосы с электродвигателем по типу электробура.

Нефть и газ играют решающую роль в развитии экономики любой страны. Природный газ — очень удобное для транспортировки по трубопроводам и сжигания, дешевое энергетическое и бытовое топливо. Из нефти вырабатываются все виды жидкого топлива: бензины, керосины, реактивные и дизельные сорта горючего — для двигателей внутреннего сгорания, газотурбинное топливо для локомотивов и мазуты для котельных установок. Из более высококипящих фракций нефти вырабатывается огромный ассортимент смазочных и специальных масел и пластичных смазок. Из нефти вырабатываются также парафин, технический углерод (сажа) для резиновой промышленности, нефтяной кокс, многочисленные марки битумов для дорожного строительства и многие другие товарные продукты.

Исключительно велико значение углеводородных газов, ароматических углеводородов, жидких и твердых парафинов и других продуктов, выделенных из нефти, как сырья для дальнейшей химической переработки.

Нефть и углеводородные газы являются универсальным химическим сырьем для производства огромного количества химических продуктов и потребительских товаров.

Химическая переработка нефтяного и газового сырья получила ныне название нефтехимического синтеза.

К нефтехимической продукции относятся: пластические массы, синтетические каучуки и смолы, синтетические волокна, синтетические моющие средства и поверхностно-активные вещества, некоторые химические удобрения, присадки к топливам и маслам, синтетические смазочные масла, белково-витаминные концентраты, многочисленные индивидуальные органические вещества, спирты, кислоты, альдегиды, кетоны, хлорпроизводные, эфиры, гликоли, полигликоли, глицерин и другие, применяющиеся в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и в быту.

Контрольные вопросы

1. Области применения горючих ископаемых.
2. Какие геологические методы применяются при нефтеразведке?
3. Принцип работы бурильной установки.
4. Системы эксплуатации и этапы разработки нефтяных месторождений.
5. Транспортировка нефти и газа от месторождения до нефтегазоперерабатывающих предприятий.

ТЕМА 1. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

1.1. Классификация процессов переработки нефти и газовых конденсатов

Промышленная переработка нефти и газовых конденсатов на современных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) осуществляется путем сложной многоступенчатой физической и химической переработки на отдельных или комбинированных крупнотоннажных технологических процессах (установках, цехах), предназначенных для получения различных компонентов или assortиментов товарных нефтепродуктов.

Существуют три основных направления переработки нефти:

- топливное;
- топливно-масляное;
- нефтехимическое, или комплексное (топливно-нефтехимическое или топливно-масляно-нефтехимическое).

Физико-химическая технология переработки углеводородного сырья (ФХТПУС), характеризующаяся протеканием в системах физических процессов (тепло- и массообмена, сорбции и т. п.) наряду с химическими реакциями (конденсации, расщепления, замещения и др.), позволяет регулировать производство получаемых углеводородных смесей требуемого состава и качества.

Технологические процессы НПЗ принято классифицировать на две группы: физические и химические.

Физические процессы по типу массообмена можно подразделить на следующие типы:

- 1 — гравитационные (ЭЛОУ);
- 2 — ректификационные (АТ, АВТ, ГФУ и др.);
- 3 — экстракционные (деасфальтизация, селективная очистка, депарафинизация кристаллизацией);
- 4 — адсорбционные (циалитная депарафинизация, контактная очистка);
- 5 — абсорбционные (АГФУ, 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 НПЗ, по способу активации химических реакций подразделяются на две категории:

- 1 — Термические.

Термические процессы по типу протекающих химических реакций можно подразделить на следующие типы:

- 1.1 — термодеструктивные (термический крекинг, висбрекинг, пиролиз, пекование, производство технического углерода и др.);

- 1.2 — термоокислительные (производство битума, газификация кокса, углей 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.

2 — Каталитические.

Каталитические процессы по типу катализа можно классифицировать на следующие типы:

2.1 — гетеролитические, протекающие по механизму кислотного катализа (каталитический крекинг, алкилирование, полимеризация, производство эфиров и др.);

2.2 — гомолитические, протекающие по механизму окислительно-восстановительного (электронного) катализа (производства водорода и синтез газов, метанола, элементарной серы);

2.3 — гидрокаталитические, протекающие по механизму бифункционального (сложного) катализа (гидроочистка, гидрокрекинг, каталитический риформинг, изомеризация, гидродеароматизация, селективная гидродепарафинизация и др.).

1.2. Физические процессы переработки нефти и газа

Нефть, добываемая из земных недр, содержит растворенные газы, воду, соли. Подготовка нефти заключается в ее сепарации (снижении давления с отделением попутных газов), обезвоживании с разрушением эмульсий и отстое от механических примесей.

По мере эксплуатации нефтяных месторождений содержание нефти в продукции скважин снижается, а воды возрастает (до 95–98%). Даже отстаивающаяся нефть содержит большое количество солей.

Обычно из скважин добывают не нефть, а ее смесь с водой в виде относительно слабой неустойчивой эмульсии. Однако в дальнейшем, особенно при перекачке, она превращается в устойчивую и трудноразделяемую эмульсию. Для переработки нужна нефть с минимальным содержанием солей и воды, поэтому уже на месте добычи и на нефтесборных пунктах ее необходимо подвергнуть глубокой очистке. Существуют различные способы удаления воды из нефти и разрушения эмульсий: механический (отстаивание, центрифугирование и фильтрование), термический (применение тепла), химический (использование деэмульгаторов), термохимический (в подогретую нефть вводят деэмульгатор) и электрический (действие электрического поля, созданного высоким напряжением).

Главным процессом переработки нефти (после ЭЛОУ — электрообессоливающей установки) является атмосферная перегонка (АТ — атмосферная трубчатка), где отбираются топливные фракции (бензиновые, осветительного керосина, реактивного и дизельного топлив) и мазут, используемый либо как компонент котельного топлива, либо как сырье для последующей глубокой переработки. Топливные фракции атмосферной перегонки далее подвергаются гидроочистке от гетероатомных соединений, а бензин — каталитическому ри-

формингу с целью повышения их качества или получения индивидуальных ароматических углеводородов — сырья нефтехимии (бензола, толуола, ксилолов и др.). Из мазута путем вакуумной перегонки (на установках ВТ — вакуумной трубчатки) получают либо широкую фракцию (350–500°C) вакуумного газойля — сырья для последующей переработки на установках каталитического крекинга или гидрокрекинга с получением главным образом компонентов моторных топлив, либо узкие дистиллятные масляные фракции, направляемые далее на последующие процессы очистки (селективная очистка, депарафинизация и др.). Остаток вакуумной перегонки — гудрон — служит при необходимости для получения остаточных масел или как сырье для глубокой переработки с получением дополнительного количества моторных топлив, нефтяного кокса, дорожного и строительного битума, или же в качестве компонента котельного топлива.

1.3. Термические процессы переработки нефти

Под термическими процессами (ТП) подразумеваются процессы химических превращений нефтяного сырья — совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, т. е. без применения катализаторов.

Основные параметры термических процессов, влияющие на ассортимент, материальный баланс и качество получаемых продуктов, — качество сырья, давление, температура и продолжительность термолиза.

В современной нефтепереработке применяются следующие типы термических процессов.

1. Термический крекинг высококипящего дистиллятного или остаточного сырья при повышенном давлении (2–4 МПа) и температуре 500–540°C с получением газа и жидких продуктов.

С начала возникновения и до середины XX в. основным назначением этого процесса было получение из тяжелых нефтяных остатков дополнительного количества бензинов, обладающих, по сравнению с прямогонными, повышенной детонационной стойкостью (60–65 пунктов по ОЧММ — октановое число по моторному методу), но низкой химической стабильностью. В связи с внедрением и развитием более эффективных каталитических процессов, таких как каталитический крекинг, каталитический риформинг, алкилирование и др., термический крекинг остаточного сырья как бензинпроизводящий процесс утратил свое промышленное значение. В настоящее время термический крекинг применяется преимущественно как процесс термоподготовки дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля. Применительно к тяжелым нефтяным остаткам промышленное значение в современной нефтепереработке имеет лишь разновидность этого процесса, получившая название висбрекинг — процесс легкого крекинга с ограниченной глубиной термолиза, проводимый при пониженных давлениях (1,5–3 МПа) и температуре с целевым назначением снижения вязкости котельного топлива.

2. Коксование — длительный процесс термоллиза тяжелых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температурах 470–540°C. Основное целевое назначение коксования — малоценный газ, бензины низкого качества и газойли.

3. Пиролиз — высокотемпературный (750–800°C) термоллиз газообразного, легкого или среднестиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и исключительно малой продолжительности. Основным целевым назначением пиролиза является производство олефин-содержащих газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированные жидкости широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных углеводородов.

4. Процесс получения нефтяных битумов — среднетемпературный продолжительный процесс окислительной дегидроконденсации (карбонизации) тяжелых нефтяных остатков (гудронов, асфальтитов деасфальтизации), проводимый при атмосферном давлении и температуре 250–300°C.

5. Процесс получения технического углерода (сажи) — высокотемпературный (свыше 1200°C) термоллиз тяжелого высокоароматизированного дистиллятного сырья, проводимый при низком давлении и малой продолжительности. Этот процесс можно рассматривать как жесткий пиролиз, направленный не на получение олефинсодержащих газов, а на производство твердого высокодисперсного углерода — продукта глубокого термического разложения углеводородного сырья по существу на составляющие элементы.

6. Процесс получения нефтяных пеков (пекование) — новый внедряемый в отечественную нефтепереработку процесс термоллиза (карбонизации) тяжелого дистиллятного или остаточного сырья, проводимый при пониженном давлении, умеренной температуре (360–420°C) и длительной продолжительности. Помимо целевого продукта — пека — в процессе получают газы и керосиногазойлевые фракции.

1.4. Термокаталитические процессы переработки нефти

Термокаталитические процессы — термическая переработка углеводородного сырья в присутствии катализаторов, которые позволяют, как показал русский ученый Н. Д. Зелинский, использовать более мягкие режимы (небольшое время контакта, более низкая температура и т. д.). К числу наиболее распространенных термокаталитических процессов нефтепереработки можно отнести каталитический крекинг и риформинг.

Целевое назначение каталитического крекинга — получение высокооктановых компонентов автобензинов и жирного газа (особенно пропилена) из вакуумных газойлей или их смесей с остатками атмосферной и вакуумной перегонки.

Бензин каталитического крекинга имеет хорошие антидетонационные характеристики. Октановое число бензина с к. к. 195°C (по моторному методу) равно 80–85.

Бутан-бутиленовая фракция каталитического крекинга служит сырьем процесса алкилирования для получения алкилата — высокооктанового компонента бензинов.

Пропан-пропиленовую и этан-этиленовую фракции газа используют как сырье для процессов нефтехимического синтеза.

Получаемые при крекинге газойли применяют как компоненты дизельного топлива после облагораживания, как сырье для установок термического крекинга и получения технического углерода.

Каталитический риформинг — один из самых распространенных и крупнотоннажных процессов нефтепереработки для производства из прямогонной бензиновой фракции высокоароматичных дистиллятов, используемых в качестве высокооктанового компонента или для выделения из них индивидуальных ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов.

Важное достоинство процесса — образование дешевого водородосодержащего газа, необходимого для гидрогенизационных процессов.

Прямогонные бензиновые фракции, содержание которых в нефти составляет обычно 15–20% (масс.), имеют из-за своего химического состава низкую детонационную стойкость (ОЧММ (октановое число по моторному методу) ≈ 50 пунктов, ОЧИМ (октановое число по исследовательскому методу) ≈ 55 пунктов).

Бензиновые фракции большинства нефтей содержат 60–70% парафиновых углеводородов, около 10% ароматических и около 30% нафтеновых. Продукт процесса риформинга имеет высокую детонационную стойкость (ОЧММ 80–90 и ОЧИМ 90–100 пунктов) в результате протекания целого ряда химических реакций (основная из которых — дегидроциклизация углеводородов), приводящих к изменению его химического состава (табл. 1).

Таблица 1

Изменение группового химического состава бензина при риформинге

Содержание углеводородов, % (об.)	Сырье	Продукт
Парафиновые углеводороды	50	35
Олифиновые углеводороды	0	0
Нафтеновые углеводороды	40	10
Ароматические углеводороды	10	55

1.5. Гидрогенизационные процессы

Процессы переработки нефтяного сырья в водородной среде называются гидрогенизационными. Эти процессы протекают в присутствии гидрирующих катализаторов при высоких значениях температуры и давления.

Исторически первым процессом, в котором успешно был применен водород под большим давлением для термического разложения сырья, был процесс деструктивной гидрогенизации каменного и бурого угля, а также угольных и сланцевых смол. В промышленном масштабе гидрогенизационные каталитические процессы получили развитие с введением в 1927 году в эксплуатацию первой в мире установки «деструктивной гидрогенизации» смол и угля в Герма-

нии, не обладавшей собственными ресурсами нефти и развившей впоследствии свою топливную промышленность на базе твердых горючих ископаемых. Несколько позднее аналогичные установки получения искусственных жидких топлив из нефтяного сырья были сооружены в Англии. В дальнейшем процессы под давлением водорода стали применять для переработки нефтяного сырья.

При термическом и каталитическом крекинге помимо газа и бензина всегда образуются и высокомолекулярные продукты реакции, бедные водородом. Это является следствием неблагоприятного баланса водорода в исходном сырье по сравнению с бензином и тем более газом.

Выход бензина при крекинге не превышает 40–50%. Для безостаточной переработки тяжелого нефтяного сырья в моторное топливо необходимо водород вводить в процесс извне. В этом случае осколки распадающихся углеводородов будут насыщаться водородом. В то же время реакции дегидрирования и конденсации, ответственные за дальнейшее коксообразование, будут под давлением водорода подавляться. Таким образом, степень превращения сырья будет лимитироваться только условиями процесса.

При переработке сернистого сырья проведение крекинга в присутствии водорода, кроме того, дает возможность получать малосернистый конечный продукт, так как сернистые соединения будут гидрироваться с выделением сероводорода.

Удаление серы из различных конечных и промежуточных продуктов нефтепереработки — большая самостоятельная проблема, для решения которой в настоящее время успешно применяется процесс каталитической очистки под давлением водорода — гидроочистка. При гидроочистке одновременно происходит также гидрирование нестабильных непредельных углеводородов до соответствующих предельных.

Присоединение водорода к продуктам реакции гидрогенизационных процессов позволяет получать как более легкие углеводороды по сравнению с сырьем, так и продукты значительно лучшего качества, чем исходное сырье.

Таким образом, гидрогенизационные процессы развиваются в двух основных направлениях:

- 1) безостаточная деструктивная переработка нефтяного сырья с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы (гидрокрекинг);
- 2) глубокая очистка различных нефтяных фракций от непредельных и сернистых соединений (гидроочистка).

Гидрокрекинг и гидроочистка — процессы каталитические.

В качестве катализаторов гидрогенизационных процессов применяются окислы и сульфиды таких металлов, как никель, кобальт, молибден, вольфрам на кислотных носителях — алюмосиликате, окиси алюминия и др. Все эти катализаторы должны быть устойчивы по отношению к катализаторным ядам и особенно к сернистым соединениям.

Катализаторы для процесса гидрокрекинга должны одновременно обладать расщепляющими, изомеризующими и гидрирующими свойствами. Поэтому они, как правило, содержат в качестве гидрирующего компонента: платину,

кобальт или никель, вольфрам или молибден, а для обеспечения деструкции и изомеризации сырья — алюмосиликат.

Для процессов гидроочистки чаще всего применяют алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый катализаторы, обладающие в основном гидрирующей способностью и незначительной крекирующей активностью.

Как и в процессе каталитического крекинга, при гидрокрекинге в качестве кислотного компонента в последнее время стали применять кристаллические формы алюмосиликатов (синтетические цеолиты).

Гидрокрекинг в зависимости от свойств сырья и назначения процесса осуществляется в две или одну ступень. Для тяжелых видов сырья чаще гидрокрекинг ведут в две ступени.

На первой ступени достигается некоторое уменьшение молекулярной массы сырья, происходит его насыщение водородом и полностью или частично удаляются сера, кислород и азот в виде сероводорода, воды и аммиака. Лучшими катализаторами первой ступени являются осерненные окислы вольфрама и никеля. Возможно также применение сероустойчивого алюмокобальтмолибденового катализатора. Во второй ступени сырье, подготовленное в первой ступени процесса, подвергается глубокому крекингу под давлением водорода на стационарных катализаторах, обладающих большим сроком службы.

Процесс гидроочистки осуществляют всегда в одну ступень при более мягких условиях ($t = 360\text{--}420^\circ\text{C}$; $P = 2,5\text{--}6$ МПа) на алюмокобальтмолибденовом, алюмоникельмолибденовом или смешанном катализаторе.

При гидрокрекинге в целом происходят следующие превращения:

- распад высокомолекулярных соединений, гидрирование ненасыщенных продуктов распада;
- деалкилирование циклических углеводородов;
- изомеризация алканов и цикланов;
- гидрирование ароматических колец;
- гидрирование сернистых, кислородных и азотистых соединений.

При гидроочистке принципиально могут иметь место все указанные химические превращения. Однако условия процесса подбираются таким образом, чтобы обеспечить преимущественное развитие реакций насыщения непредельных углеводородов и деструктивного гидрирования сернистых, кислородных и азотистых соединений.

Гидрогенизационные процессы позволяют углубить переработку нефти, а также получать нефтепродукты, не содержащие серы, т. е. в значительной степени решать проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды.

ТЕМА 2. ОСНОВЫ ХИММОТОЛОГИИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Задачи и объекты химмотологии

Химмотология — это наука о качестве и рациональном применении в технике топлив, масел, смазок и специальных жидкостей.

Химмотология опирается на такие науки, как технология топлив и масел, физическая химия горения топлив, теплотехника, машиностроение, наука о качестве продукции, наука о трении и износе механизмов, экономика и экология и т. д. Она является связующим и координирующим звеном в химмотологической системе ТСМ (топливно-смазочные материалы) — ДВС (двигатели внутреннего сгорания) — эксплуатация.

К важнейшим задачам химмотологической науки относятся:

— установление химмотологических закономерностей процессов, происходящих в ДВС и механизмах при применении ТСМ, совершенствование конструкции и повышение надежности и долговечности ДВС;

— разработка и технико-экономическое обоснование оптимального уровня эксплуатационных свойств ТСМ, совершенствование стандартов и технических условий, а также методов испытаний ТСМ в стендовых и эксплуатационных условиях и т. д.

Объекты химмотологии

Класс	Определение	Основная характеристика
Топлива	Твердые, жидкие или газообразные вещества, применяемые с целью получения тепловой энергии при их сжигании	Теплота сгорания — количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании
Смазочные материалы	Твердые, жидкие вещества, применяемые для снижения затрат механической энергии на обеспечение подвижности трущихся поверхностей	Смазочное действие — способность вещества в тонком слое снижать трение, износ и затир трущихся твердых тел
Специальные жидкости	Жидкие вещества, применяемые для поглощения (амортизации) или передачи в машинах и механизмах энергии от ее источника к месту использования или в окружающую среду	Энергоемкость — количество энергии, поглощаемой веществом при бесконечно малом изменении его состояния в каком-либо процессе. Энергопроводность — способность проводить энергию

Класс «специальные жидкости» подразделяется на группы:

— механические жидкости — для передачи или амортизации механической энергии;

— тепловые жидкости — для передачи или амортизации тепловой энергии;

- электромагнитные жидкости — для передачи или амортизации электромагнитной энергии;
- ядерные жидкости — для амортизации ядерной энергии.

2.2. Классификация нефтей и нефтепродуктов

Нефти

Нефть — это жидкий горючий минерал, относящийся к каустобиолитам.

По составу нефть представляет собой сложную смесь жидких углеводородов и сернистых, кислородных и азотистых органических соединений, в которой также растворены твердые углеводороды и смолистые вещества. Кроме того, в нефти часто растворены и газообразные предельные углеводороды.

По внешнему виду нефть — маслянистая, чаще всего темная жидкость, флуоресцирующая на свету. Цвет ее зависит от содержания и строения смолистых веществ. Встречаются иногда красные, бурые и даже почти бесцветные нефти.

Нефть легче воды. Взаимная растворимость нефти и воды ничтожна, однако при интенсивном перемешивании образуются иногда очень стойкие нефтяные эмульсии.

Вязкость нефти в зависимости от состава может быть различной, но всегда значительно выше, чем у воды.

В отличие от твердых каустобиолитов — каменного и бурого угля, сланцев, торфа — нефть содержит очень мало золы.

Нефть — горючий материал. Теплота ее сгорания 42 МДж/кг, т. е. выше, чем у твердых горючих ископаемых.

Нефти разных месторождений отличаются друг от друга по физическим (плотность, вязкость) и химическим (содержание серы, смол, парафина, групповой состав) свойствам. Свойства нефти определяют направление ее переработки, решающим образом влияют на качество получаемых нефтепродуктов. Поэтому важно классифицировать нефти в зависимости от их химической природы и свойств.

Существуют различные химические, генетические, промышленные и товарные классификации нефтей. В нашей стране действует технологическая классификация нефтей.

Нефти делятся на классы (по содержанию серы), типы (по содержанию фракций, выкипающих до 350°C), группы (по суммарному содержанию базовых масел), подгруппы (по индексу вязкости базового масла); виды (по содержанию твердых алканов — парафинов).

Нефть класса I (малосернистая) содержит серы не более 0,5%, класса II (сернистая) — от 0,51 до 2,0%, класса III (высокосернистая) — выше 2,0%.

В нефти типа 1 содержится не менее 55% фракций, выкипающих до 350°C, в нефти типа 2 — от 45,0 до 54,9%, а в нефти типа 3 — менее 45%.

Нефть вида 1 (малопарафиновая) содержит не более 1,5% парафина с температурой плавления 50°C; из такой нефти без депарафинизации могут быть

получены топлива для реактивных двигателей с температурой начала кристаллизации не выше -55°C , дизельные топлива, индустриальные базовые масла.

В парафиновых нефтях вида 2 содержится от 1,51 до 6,0% парафина, из этих нефтей без депарафинизации получают реактивное и летнее дизельное топлива.

Нефть вида 3 называется высокопарафиновой и содержит более 6% парафина.

Используя классификацию, можно составить шифр для любой промышленной нефти. Ниже приводятся шифры по технологической классификации некоторых отечественных нефтей: туймазинская — 2.2.3.3.2; усинская — 2.2.3.2.3; узеньская — 1.3.3.1.3; самотлорская — 2.1.3.1.2.

Нефтепродукты

В результате переработки нефти получают свыше 600 различных нефтепродуктов.

Продукты переработки нефти можно разделить на следующие основные группы, отличающиеся по составу, свойствам и областям применения:

- I — жидкие топлива;
- II — нефтяные масла;
- III — пластичные смазки;
- IV — парафины и церезины;
- V — битумы;
- VI — технический углерод (сажа);
- VII — нефтяной кокс;
- VIII — присадки к топливам и маслам;
- IX — сырье для нефтехимического синтеза;
- X — нефтепродукты специального назначения.

I. Жидкие топлива.

В эту группу входят:

- 1) карбюраторные топлива (бензины) для авиационных и автомобильных двигателей;
- 2) реактивные;
- 3) дизельные;
- 4) газотурбинные;
- 5) печные;
- 6) котельные топлива;
- 7) сжиженные газы коммунально-бытового назначения.

Авиационные бензины представляют собой смесь бензиновых фракций прямой гонки, каталитического крекинга и риформинга, алкилата и других компонентов с добавкой антидетонационных и антиокислительных присадок. Выпускаются следующие марки: Б-100/130, Б-95/130, Б-91/115, Б-92. В числителе — октановое число, в знаменателе — сортность на богатой смеси.

Автомобильные бензины — смеси бензиновых фракций прямой гонки, термического и каталитического крекинга, каталитического риформинга, алкилата, изомеризата, рафинатов от экстракционного выделения бензола и толуола.

Их маркировка: Аи-80 (нормаль), Аи-92 (регуляр), Аи-95 (премиум), Аи-98 (супер-Евро).

Топливо для авиационных воздушно-реактивных двигателей (реактивные топлива, авиакеросины) получают в основном прямой перегонкой нефти. Выпускаются топлива для летательных аппаратов с дозвуковой скоростью полета (Т-1, ТС-1, РТ, Т-2) и топлива для самолетов со сверхзвуковой скоростью. Различные марки топлива отличаются друг от друга по фракционному составу, содержанию общей и меркаптановой серы. Температура начала кристаллизации для большинства авиакеросинов должна быть не выше -60°C .

Дизельное топливо предназначено для использования в двигателях с зажиганием от сжатия, оно приготавливается из газойлевых фракций прямой перегонки и вторичных процессов переработки. Выпускается два сорта дизельного топлива:

а) топливо для быстроходных дизельных и газотурбинных двигателей наземной и судовой техники (марки Л — летнее, З — зимнее, А — арктическое); различие между марками — по температуре застывания и содержанию серы;

б) топливо для среднеоборотных и малооборотных дизелей (марки ДТ и ДМ); различие между марками — по вязкости и температуре застывания.

Газотурбинные топлива используются в газовых турбинах, установленных на речных и морских судах, стационарных и передвижных электростанциях. Его получают из дистиллятов коксования, термического крекинга, прямой перегонки. В газотурбинных топливах нормируются вязкость при 50°C (не более 3°ВУ), зольность (не более $0,01\%$), температура вспышки, содержание ванадия, натрия, калия, кальция.

Печные топлива предназначаются для сжигания в специальных печах бытового назначения. Их изготавливают из дистиллятных фракций прямой перегонки нефти и вторичных процессов. В них нормируются фракционный состав, вязкость, зольность, температуры вспышки (не ниже 42°C) и застывания (не выше 15°C).

Котельные топлива состоят из продуктов прямой перегонки нефти, газойлевых и остаточных фракций, полученных при вторичных процессах нефтепереработки, отходов от переработки масел (экстрактов, асфальтов). Выпускают три сорта котельных топлив — мазуты флотские (Ф-5, Ф-12), мазуты топочные (марки 40 и 100), мазуты для мартеновских печей (МП и МПС). Они различаются условной вязкостью (от 5°ВУ при 40°C до 16°ВУ при 80°C), температурой застывания (от -5°C до 25°C) и вспышки.

Сжиженные газы коммунально-бытового назначения выпускаются на базе головок стабилизации полученных при первичной перегонке, каталитическом риформинге и каталитическом крекинге. Имеется три марки, различающиеся содержанием пропана и бутана: СПБТЗ — смесь пропана и бутана техническая зимняя; СПБТЛ — то же, летняя; БТ — бутан технический. В этих продуктах нормируются массовая доля меркаптановой серы и сероводорода (не более $0,015\%$), давление насыщенных паров, содержание легких (метана и этана) компонентов.

II. Нефтяные масла.

В эту вторую основную группу включены жидкие дистиллятные и остаточные нефтепродукты различной вязкости и степени очистки, предназначенные для обеспечения жидкостной смазки в различных машинах и механизмах, а также нашедшие разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности. Нефтяные масла классифицируются по способу выделения из нефти (дистиллятные, остаточные, смешанные); по методу очистки (выщелоченные, кислотно-щелочной очистки, селективной очистки и т. п.); по областям применения (смазочные и специальные).

Смазочные масла делятся на:

- а) индустриальные;
- б) турбинные;
- в) компрессорные;
- г) трансмиссионные;
- д) приборные;
- е) моторные.

Индустриальные масла предназначены для смазки станков, механизмов и машин, работающих в разнообразных условиях и с различной скоростью и нагрузкой.

По значению вязкости их подразделяют на легкие ($v_{50} = 4 \div 8,5 \text{ мм}^2/\text{с}$), средние ($v_{50} = 12 \div 50 \text{ мм}^2/\text{с}$) и тяжелые ($v_{100} = 9 \div 36 \text{ мм}^2/\text{с}$).

Для различных машин и механизмов выпускается более 40 марок индустриальных масел:

— масла общего назначения серии И (марки по вязкости при 50°C — И-5А, И-8А, И-12А, И-20А и т. д.);

— масла серии ИГП для смазки станочного оборудования (12 марок с вязкостью при 50°C от 3,4 до $190 \text{ мм}^2/\text{с}$);

— масла серии ИСП для зубчатых передач; масла для смазки прокатных станов;

— масла вакуумные, применяемые в качестве рабочих жидкостей вакуумных насосов;

— масла сепараторные Л и Т и многие другие.

Масла турбинные, компрессорные и для паровых машин. В эту подгруппу включены масла, работающие в тяжелых условиях нагрузки, повышенной температуры и воздействия воды, пара и воздуха.

Турбинные масла предназначены для смазки и охлаждения подшипников паровых и водяных турбин и для заполнения систем регулирования паровых турбогенераторов. Они должны быть стабильны против окисления и обладать быстрой скоростью деэмульсации (8 мин).

Выпускаются следующие марки: Т₂₂, Т₃₀, Т₄₆, Т₅₇, Тп-22, Тп-46 (цифры обозначают вязкость при 50°C в $\text{мм}^2/\text{с}$; буква «п» — присадку).

Компрессорные масла предназначены для смазки цилиндров, клапанов и других движущихся частей воздушных компрессоров и воздухоудов. Это высоковязкие остаточные масла, стабильные против окисления (марки К-12, К-19, где цифры — вязкость при 100°C в $\text{мм}^2/\text{с}$).

Масла для паровых машин (цилиндровые) используются при смазке цилиндров паровых машин, работающих на насыщенном и перегретом паре.

Масла цилиндрические с вязкостью 11 и 24 мм²/с (при 100°С) — цилиндрическое 11 и цилиндрическое 24 — для машин с насыщенным паром; тяжелые цилиндрические 38 и 52 — для машин с перегретым паром.

Трансмиссионные и осевые масла предназначены для смазки трансмиссий автомобилей и тракторов, для зубчатых и гипоидных передач, рулевого управления и для различных грубых механизмов. Трансмиссионные масла выпускаются без присадок, с противоизносными и противозадирными присадками.

В качестве осевых масел используют неочищенные масляные дистилляты высокой вязкости. Выпускаются летние, зимние и северные марки с температурой застывания от –15 до –55°С.

Приборные масла служат для смазывания контрольно-измерительных приборов (масло МВИ), счетно-аналитических машин (ПАРФ-1), часовых механизмов, телеграфных аппаратов, точных приборов и микромашин (масла серии МП).

В подгруппу моторных масел включены масла для карбюраторных, автомобильных и автотракторных двигателей, дизельные и авиационные.

Моторные масла, как правило, готовятся смешением базовых масел селективной очистки с различными присадками. В обозначении масла буква М обозначает масло моторное, цифры 6, 8 и т. д. — вязкость при 100°С в мм²/с, буквы А, Б, В и т. д. — группу по эксплуатационным свойствам.

Группа и подгруппа соответствует определенному типу двигателя, для которого предназначаются масла.

Существуют следующие группы и подгруппы моторных масел:

А — нефорсированные карбюраторные и дизельные двигатели;

Б₁ — малофорсированные карбюраторные двигатели;

Б₂ — малофорсированные дизельные двигатели;

В₁ — среднефорсированные карбюраторные двигатели;

В₂ — среднефорсированные дизельные двигатели;

Г₁ — высокофорсированные карбюраторные двигатели;

Г₂ — высокофорсированные дизельные двигатели;

Д — высокофорсированные дизельные двигатели, работающие в тяжелых условиях;

Е — дизельные малооборотные двигатели с лубрикаторной системой смазки, работающие на тяжелом топливе с содержанием серы до 3,5%.

В обозначениях масел встречаются также индексы П и И, которые указывают, что масло содержит отечественную (П) или импортную (И) присадки; а также буквы Л, З и С, которые обозначают летнее, зимнее или северное масло.

Авиационные масла для турбореактивных двигателей готовят из отборных нефтей либо на базе синтетических компонентов (сложных эфиров) с добавлением разнообразных присадок.

Для дизельных двигателей выпускается более 50 марок различных масел. В зависимости от условий применения основные показатели качества этих масел (вязкость, индекс вязкости, температура застывания, моторные свойства)

изменяются в широких пределах: например, вязкость от 8 до 20 мм²/с при 100°С, индекс вязкости от 45 до 140, температура застывания от 0 до –43°С.

В подгруппу специальных (несмазочных) масел включены масла, предназначенные не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, в пароструйных насосах и гидравлических устройствах, а также в трансформаторах, конденсаторах, маслonaполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды. Сюда же относятся медицинское, парфюмерное, поглотительные и некоторые другие масла специального назначения. Ко всем этим маслам предъявляются требования высокой чистоты, и для них контролируются некоторые специальные показатели в зависимости от условий применения. Названия этих масел отражают область их использования, например: трансформаторные масла (ТКп, ТК), вазелиновое, медицинское, конденсаторные, парфюмерное.

III. Пластичные (консистентные) смазки.

Пластичные смазки представляют собой мазе- и пастообразные нефтепродукты, предназначенные для смазки закрытых, как правило, тяжелонагруженных механизмов и для предохранения различных изделий от воздействия внешней среды. Кроме того, некоторые сорта используются для уплотнения (герметизации) различных систем. Смазки изготавливаются на базе нефтяных масел, загущенных мылами, твердыми углеводородами и другими загустителями. Смазки классифицируются по их консистенции (полужидкие, пластичные и твердые), по типу применяемого загустителя (углеводородные, мыльные, неорганические и органические), по области применения (антифрикционные, защитные и уплотнительные). Наиболее распространены антифрикционные смазки — солидол синтетический, солидол жировой (смазка универсальная среднетемпературная УС).

IV. Парафины и церезины.

В эту группу входят жидкие парафины, твердые нефтяные парафины, твердые пищевые парафины, церезины.

Жидкие парафины, получаемые при карбамидной и адсорбционной депарафинизации дизельных фракций, являются сырьем для получения белково-витаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностно-активных веществ.

Твердые парафины выделяются из масляных дистиллятных фракций. Товарные твердые парафины подразделяются на следующие сорта: высокоочищенный парафин (марки по температуре плавления В₁50-52, В₂52-54, В₃54-56 и В₄56-58), технический очищенный парафин (Т), парафин для синтеза (С), неочищенный спичечный (Нс), неочищенный высокоплавкий (Нв). Парафин для пищевой промышленности (П-1, П-2, П-3) вырабатывается путем глубокой очистки. Он отличается полным отсутствием бензпирена, кислот, щелочей, сульфатов, хлоридов, воды и механических примесей.

Выпускаются также различные марки церезина (80, 75, 67, 100, конденсаторный).

V. Битумы.

Битумы изготавливаются из тяжелых нефтяных остатков методами глубокого концентрирования (остаточные) или окисления (окисленные) и предназначены для дорожного строительства, получения кровельных материалов, гидроизоляции, электроизоляции, приготовления асфальтовых лаков и полиграфических красок.

Нефтяные битумы выпускаются в жидком, полутвердом и твердом видах. Многочисленные марки битумов отличаются друг от друга по температуре размягчения, глубине проникания иглы (пенетрации), растяжимости (дуктильности). По назначению битумы подразделяются на дорожные (вязкие и жидкие), строительные, кровельные, изоляционные, высокоплавкие (рубраксы) и специальные.

VI. Технический углерод (сажа).

Представляет собой мелкодисперсный сыпучий порошок черного цвета с частицами диаметром 30–40 мкм. Приготавливается на специальных предприятиях из смолы пиролиза, газойлей каталитического и термического крекинга, природного газа. По способу производства различают сажу канальную и печную. Применяется в качестве наполнителя в резиновой и лакокрасочной промышленности, как краситель при изготовлении типографских красок, эбонита.

VII. Нефтяной кокс.

Это пористая твердая масса, получаемая коксованием в кубах и необогреваемых камерах тяжелых остатков; используется в производстве анодной массы для выплавки алюминия и графитированных электродов. Выпускается несколько марок кокса, различающихся по виду применяемого при коксовании сырья, содержанию серы и золы (КНКЭ, КНПЭ, КНПС, КН, КЗ).

VIII. Сырье для нефтехимического синтеза.

Ароматические углеводороды.

Товарные ароматические углеводороды (бензол, толуол, изомеры ксилола, этилбензол) вырабатываются на установках каталитического риформинга и пиролиза, используются в производстве пластмасс, каучука, синтетических смол и волокон.

Сырье для пиролиза.

Нефтезаводские газы, прямогонные бензиновые фракции, олефинсодержащие газы.

IX. Присадки к топливам и маслам.

Присадками называются вещества, добавляемые в небольших количествах с целью значительного улучшения эксплуатационных свойств топлив и масел. Вырабатываются многоступенчатым синтезом из различных органических соединений.

X. Нефтепродукты специального назначения.

К этой группе относятся:

— смазочно-охлаждающие нефтепродукты (эмульсолы, пасты, сульфозфрезол, смазочно-охлаждающие жидкости), применяемые при обработке металлов, для обезжиривания металлических деталей и других технических нужд;

- нефтяные кислоты и их соли (асидол, мылонафт), используемые в основном в мыловаренном производстве и для различных технических целей;
- синтетические жирные кислоты — продукты окисления парафина;
- нефтяные сульфокислоты (контакт Петрова), различные мастики, деэмульгаторы нефтяных эмульсий;
- осветительные керосины, главным показателем качества которых является высота некоптящего пламени;
- бензины-растворители и сольвенты, применяемые в резиновой и лакокрасочной промышленности, при экстрагировании масла и жира из семян, костей, листьев.

2.3. Классификация тепловых двигателей.

Принцип работы двигателей внутреннего сгорания

Тепловые двигатели предназначены для преобразования тепловой энергии, выделяющейся при сгорании топлива, в механическую.

Тепловые двигатели подразделяются на двигатели с внешним сгоранием (паровые машины, паровые турбины) и двигатели внутреннего сгорания (ДВС).

Наибольшее распространение среди тепловых двигателей получили двигатели внутреннего сгорания. В этих двигателях основные процессы — сжигание топлива, выделение теплоты и ее преобразование в механическую работу — происходит непосредственно внутри двигателя. Такие двигатели используются во всех видах транспорта: автомобильном, железнодорожном, водном и авиационном, а также в сельскохозяйственном производстве, в строительстве и в других отраслях народного хозяйства.

ДВС подразделяются на:

1) двигатели с периодическим сгоранием топлива (поршневые). Первая группа двигателей внутреннего сгорания подразделяется на:

- а) двигатели с принудительным воспламенением (карбюраторные);
- б) двигатели с самовоспламенением — быстроходные и тихоходные дизели;

2) двигатели с непрерывным сгоранием топлива. Вторая группа двигателей внутреннего сгорания подразделяется на:

- а) на реактивные двигатели (ракетные и воздушно-реактивные);
- б) газовые турбины (транспортные и стационарные).

В современной технике широкое распространение имеют поршневые двигатели внутреннего сгорания с воспламенением от искры. Для приготовления горючей смеси топлива с воздухом в этих двигателях, как правило, используется специальное устройство — карбюратор, и поэтому топлива для таких двигателей называются карбюраторными.

В последние годы промышленность выпускает модели легковых автомобилей, оснащенных бескарбюраторными двигателями с электронным впуском топлива (16-клапанные). Главное их достоинство — большая по сравнению с карбюраторными двигателями топливная экономичность, обусловленная за счет равномерного распределения впуска топлива в камеры сгорания, и мень-

шая вероятность детонационного сгорания благодаря меньшему времени контакта топлива с воздухом.

В инжекторных автомобильных двигателях бензин подают через форсунки во впускной трубопровод или цилиндры. В этом случае повышаются точность дозировки и равномерность распределения топлива по цилиндрам. В двигателях с непосредственным впрыском бензина время испарения значительно меньше, чем в карбюраторных двигателях.

Существуют двухтактные и четырехтактные двигатели, отличающиеся по способу заполнения цилиндра свежим зарядом топлива. Четырехтактные двигатели используются в авиационном и автомобильном транспорте, двухтактные — для мотоциклов и мотороллеров.

Рабочий цикл четырехтактного двигателя совершается за 4 хода поршня (такта). В первом такте (впуске) горючая смесь, состоящая из воздуха и топлива, поступает через впускной клапан из карбюратора в цилиндр и заполняет его.

Во втором такте впускной и выпускной клапаны закрыты, и смесь сжимается поршнем до 0,8–2,0 МПа. Температура повышается до 200–400°C. В конце сжатия с некоторым опережением смесь воспламеняется от электрической искры. Хотя время сгорания топлива очень мало — тысячные доли секунды, топливо все же сгорает постепенно, по мере продвижения фронта пламени по камере сгорания.

Фронтом пламени называется тонкий слой газа, в котором протекает реакция горения.

При нормальном сгорании фронт пламени распространяется со скоростью 20–30 м/с. Давление газов во время сгорания плавно возрастает до 3–6 МПа, а температура повышается до 1600–2200°C.

В третьем такте (рабочий ход) реализуется энергия сжатых продуктов сгорания.

Во время четвертого такта цилиндр двигателя освобождается от продуктов сгорания через выпускной клапан.

Мощность двигателя с принудительным воспламенением и расход топлива зависят от степени сжатия. Под степенью сжатия понимают отношение объема камеры сгорания в момент нахождения поршня в крайнем нижнем положении (нижняя мертвая точка НМТ) к объему камеры сгорания при нахождении поршня в крайнем верхнем положении (верхняя мертвая точка ВМТ). Степень сжатия для бензиновых двигателей чаще всего находится в пределах 8–12. Дальнейшее повышение степени сжатия ограничивается возможностью самовозгорания топливно-воздушной смеси в результате ее разогрева при сжатии.

Двигатели с самовоспламенением (дизели). Особенностью рабочего цикла дизельных двигателей является самовоспламенение горючей смеси без какого-либо внешнего источника воспламенения. Процесс образования горючей смеси в дизелях происходит внутри цилиндра (карбюратор и свечи отсутствуют).

В двигателях внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, называемых дизелями, четырехтактный рабочий процесс протекает несколько иначе, чем в двигателях с зажиганием от искры.

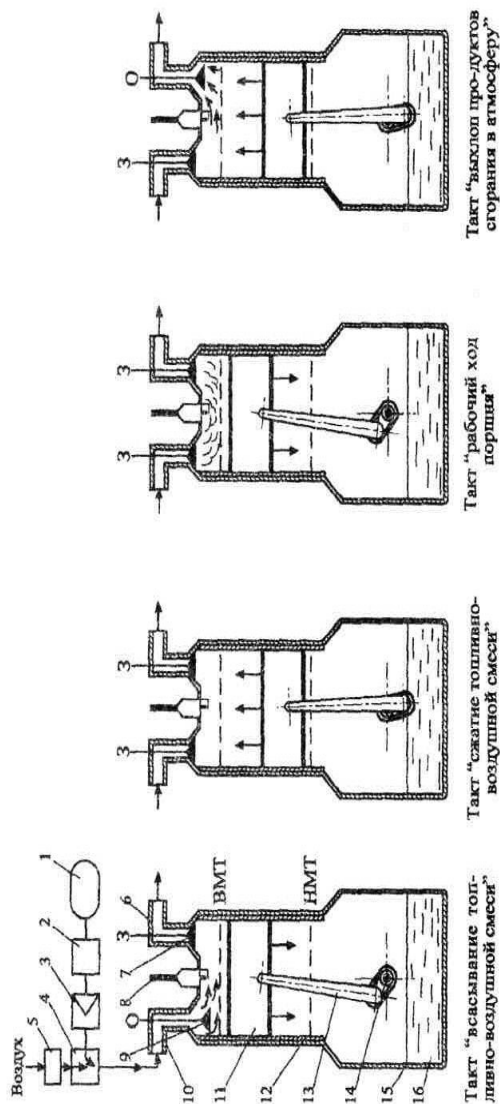


Рис. 1

Схема работы карбюраторного двигателя:

1 — бак с бензином; 2 — насос; 3 — фильтр очистки топлива; 4 — карбюратор; 5 — фильтр очистки воздуха; 6 — патрубок выпускной; 7 — клапан выпускной; 8 — свеча; 9 — клапан впускной; 10 — патрубок впускной; 11 — поршень; 12 — цилиндр; 13 — шатун; 14 — коленчатый вал; 15 — картер; 16 — смазочное масло; О и З — открытое и закрытое положения всасывающего и выхлопного клапанов; ВМТ (верхняя мертвая точка) и НМТ (нижняя мертвая точка) — верхнее и нижнее положения поршня в цилиндре.

В дизельном двигателе в первых двух тактах засасывается и сжимается чистый воздух. Температура воздуха в конце хода сжатия достигает 550–650°C, а давление возрастает до 4 МПа. В конце хода сжатия в сжатый и нагретый воздух впрыскивается в течение определенного времени под большим давлением порция топлива. Мельчайшие капельки топлива переходят в парообразное состояние и распределяются в воздухе. Через определенный весьма незначительный момент времени топливо самовоспламеняется и полностью сгорает.

Время между началом впрыска и воспламенением топлива называется периодом задержки самовоспламенения. В современных быстроходных двигателях этот период не более 0,002 с.

В результате сгорания топлива давление газа достигает 6–10 МПа. Весьма важной для обеспечения плавной, нормальной работы двигателя является скорость нарастания давления газов. Из практики известно, что эта скорость не должна превышать 0,5 МПа на 1° угла поворота коленчатого вала. В противном случае двигатель начинает стучать, работа его становится «жесткой», а нагрузка на подшипники чрезмерной. Появление стуков и жесткая работа двигателя тесно связаны с длительностью периода задержки самовоспламенения. Чем продолжительнее этот период, тем большее количество топлива успеет поступить в цилиндр двигателя. В результате одновременное воспламенение повышенного количества топлива приводит к взрывному характеру сгорания, и давление газов будет нарастать скачкообразно. В двух последующих тактах — рабочий ход и выхлоп — происходят рабочее расширение газов и освобождение цилиндра двигателя от продуктов сгорания.

Более высокая степень сжатия в дизеле обеспечивает более высокий коэффициент полезного действия двигателя. Однако высокое давление требует применения более прочных толстостенных деталей, что повышает материалоемкость (массу) двигателя.

Двигатели с непрерывным сгоранием топлива. Основной элемент таких двигателей — камера сгорания постоянного объема. В нее непрерывно подаются горючее и окислитель. Газовый поток продуктов сгорания за счет высокой температуры приобретает большую кинетическую энергию, которая преобразуется в реактивную силу тяги двигателя или энергию вращения ротора газовой турбины.

Подавляющее большинство современных самолетов оборудовано воздушно-реактивными двигателями (ВРД). Обычно в ВРД между камерой сгорания и реактивным соплом устанавливают газовую турбину. Часть кинетической энергии газового потока преобразуется во вращательное движение турбины. На одном валу с турбиной устанавливают компрессор, который сжимает воздух и подает его в камеру сгорания, а также генератор, масляный и топливные насосы. После турбины продукты сгорания поступают в реактивное сопло, где основная часть кинетической энергии газов преобразуется в реактивную силу тяги.

2.4. Химмотологические требования к качеству автомобильных бензинов. Марки автомобильных бензинов

В качестве топлива для поршневых двигателей с воспламенением от искры применяются бензины.

Основными эксплуатационными показателями автомобильных бензинов являются: детонационная стойкость, фракционный состав, химическая стабильность, антикоррозионные свойства.

Для оценки качества авиационных бензинов, кроме того, применяются такие показатели, как температура кристаллизации, содержание смолистых веществ, теплота сгорания.

Детонационная стойкость

Детонацией называется особый ненормальный характер сгорания топлива в двигателе, при этом только часть рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью.

Последняя порция топливного заряда (до 15–20%), находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламеняется, в результате скорость распространения пламени возрастает до 1500–2500 м/с, а давление нарастает не плавно, а резкими скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну. Удар такой волны о стенки цилиндра и ее многократное отражение от них приводят к вибрации и вызывают характерный металлический стук, являющийся главным внешним признаком детонационного сгорания. Другие внешние признаки детонации: появление в выхлопных газах клубов черного дыма, а также резкое повышение температуры стенок цилиндра.

Детонация — явление очень вредное. На детонационных режимах мощность двигателя падает, удельный расход топлива возрастает, работа двигателя становится жесткой и неровной. Кроме того, детонация вызывает прогорание и коробление поршней и выхлопных клапанов, перегрев и выход из строя электрических свечей и другие неполадки. Износ двигателя ускоряется, а межремонтные сроки укорачиваются. При длительной работе на режиме интенсивной детонации возможны и аварийные последствия. Особенно опасна детонация в авиационных двигателях.

Явление детонации с химической точки зрения объясняется перенасыщением последней части топливного заряда первичными продуктами окисления углеводородов — гидропероксидами (гидроперекисями) и продуктами их распада — высокоактивными свободными радикалами, которые при достижении определенной концентрации реагируют со скоростью взрыва. В результате вся несгоревшая часть горючей смеси мгновенно самовоспламеняется. Очевидно, чем выше скорость образования перекисей в данной рабочей смеси, тем скорее возникает взрывное сгорание, тем раньше нормальное распространение фронта пламени перейдет в детонационное и последствия детонации скажутся сильнее. Отсюда следует, что основным фактором, от которого зависят возникновение и интенсивность детонации, является химический состав топлива, так как извест-

но, что склонность к окислению у углеводородов различного строения при сравнимых условиях резко различна.

Если в топливе преобладают углеводороды, не образующие в условиях предпламенного окисления значительного количества перекисей, то взрывного распада не произойдет, смесь не перенасытится активными частицами, и сгорание будет проходить с обычными скоростями, без детонации.

Оценка детонационной стойкости (ДС) или антидетонационных свойств углеводородов и топлив проводится на стационарных одноцилиндровых двигателях. В основе всех методов оценки ДС лежит принцип сравнения испытуемого топлива со смесями эталонных топлив. В качестве последних выбраны 2,2,4-триметилпентан (изооктан) и гептан, а за меру детонационной стойкости принято октановое число.

Октановым числом называется условная единица измерения детонационной стойкости, численно равная объемной доле (в %) изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытуемому топливу при стандартных условиях испытания.

Октановое число изооктана принято равным 100 пунктов, гептана — 0 пунктов. Следовательно, если испытуемый бензин оказался эквивалентным в стандартных условиях испытания смеси, состоящей, например, из 92% изооктана и 8% гептана, то его октановое число равно 92 пунктам. Октановое число — нормируемый показатель детонационной стойкости автомобильных бензинов, а также авиационных бензинов при работе на бедных смесях и без применения наддува.

Октановые числа определяются на специальных испытательных установках при строго стандартных условиях.

Существует два стандартных метода испытания: моторный и исследовательский. Условия испытания по моторному методу более жесткие (частота вращения 900 об/мин, температура рабочей смеси 149°C после карбюратора). Поэтому он более подходит для оценки ДС топлив, предназначенных для двигателей с малой степенью сжатия.

Условия испытания по исследовательскому методу мягче (частота вращения 600 об/мин, рабочая смесь перед карбюратором не подогревается). Этим методом оцениваются высокооктановые компоненты и топлива, предназначенные для высокофорсированных двигателей с верхним расположением клапанов.

Октановые числа, определенные по исследовательскому методу, всегда несколько выше, чем по моторному. Эта разница получила название чувствительность топлива. Наиболее чувствительны к режиму испытания бензины каталитического крекинга и каталитического риформинга. Разница в октановых числах может достигать 5–10 пунктов в зависимости от содержания ароматических углеводородов в бензине. Поэтому, когда приводятся данные по октановым числам, всегда надо оговаривать метод их испытания.

Изучение детонационной стойкости индивидуальных углеводородов позволило установить зависимость этого важного свойства от химического строения углеводородов и имело большое значение для подбора и создания различных сортов горючего для разнообразных двигателей.

Алканы нормального строения. Начиная с пентана, углеводороды этого ряда характеризуются очень низкими октановыми числами, причем чем выше их молекулярная масса, тем октановые числа ниже. Существует почти линейная зависимость ДС от молекулярной массы.

Алканы разветвленного строения. Разветвление молекул предельного ряда резко повышает их ДС. Так, у октана октановое число — 20, а у 2,2,4-триметилпентана — 100. Наибольшие октановые числа отмечаются для изомеров с парными метальными группами у одного углеродного атома (неогексан, триптан, эталонный изооктан), а также у других триметильных изомеров октана.

Благодаря высоким антидетонационным свойствам изоалканы C_5 – C_8 — весьма желательные компоненты бензинов.

Алкены. Появление двойной связи в молекуле углеводородов нормального строения вызывает значительное повышение ДС по сравнению с соответствующими предельными углеводородами.

Циклоалканы (нафтены). Первые представители рядов циклопентана и циклогексана обладают хорошей ДС, особенно это относится к циклопентану. Их приемистость к ТЭС также достаточно высока. Эти углеводороды являются ценными составными частями бензинов. Наличие боковых цепей нормального строения в молекулах как циклопентановых, так и циклогексановых углеводородов приводит к снижению их октанового числа. При этом чем длиннее цепь, тем ниже октановые числа. Разветвление боковых цепей и увеличение их количества повышают ДС циклоалканов.

Арены (ароматические углеводороды). Почти все простейшие арены ряда бензола имеют октановые числа около 100 и выше. Арены и ароматизированные бензины наряду с разветвленными алканами — лучшие компоненты высокосортных бензинов. Однако содержание аренов в бензинах следует ограничивать примерно до 40–50%. Чрезмерно ароматизированное топливо повышает общую температуру сгорания, что влечет за собой увеличение теплонапряженности двигателя, а также может вызвать так называемое калильное зажигание — самопроизвольное воспламенение рабочей смеси за счет раскаленных частичек нагара. Это очень вредное явление, которое может вызвать аварийное повреждение двигателя.

Одним из путей повышения детонационной стойкости топлив для двигателей с зажиганием от искры является применение антидетонаторов. Это вещества, которые добавляют к бензинам в количестве не более 0,5% с целью значительного улучшения антидетонационных свойств.

Одним из таких компонентов является метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), который практически нерастворим в воде, но смешивается с бензином в любых соотношениях, он обладает весьма высоким октановым числом: 98 пунктов по моторному и 115 пунктов по исследовательскому методам.

Фракционный состав

От фракционного состава зависят условия пуска, длительность прогрева и износостойкость двигателя, полнота сгорания топлива.

Нормируются температура начала и конца перегонки, температуры, при которых перегоняется 10, 50, 90% бензина. 10%-я точка характеризует пусковые свойства топлива; 50%-я — быстроту прогрева двигателя и качество образования воздушно-топливной смеси в нагретом двигателе; 90%-я точка и конец кипения характеризуют полноту испарения бензина. При наличии тяжелых фракций бензин не успевает испариться во впускном трубопроводе двигателя и поступает в цилиндры в жидком виде. Чем меньше интервал между температурами 90% выкипания и конца кипения, тем выше качество топлива, меньше его склонность к конденсации, лучше экономичность и ниже степень изнашивания деталей двигателя.

Важным показателем качества бензинов является давление насыщенных паров. Оно должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить пуск двигателя при низких температурах, и вместе с тем не слишком большим, чтобы предотвратить образование паровых пробок в топливоподающей системе.

Давлением насыщенных паров называется давление, которое оказывают пары испаряющейся жидкости при данной температуре на стенки емкости в условиях равновесия с жидкостью.

Давление насыщенных паров не должно превышать 0,048 МПа для авиационных бензинов, 0,067 МПа для летних сортов и 0,093 МПа для зимних сортов автомобильных бензинов.

Давление насыщенных паров и фракционный состав тесно связаны между собой: чем ниже температуры начала кипения и выкипания 10% бензина, тем выше давление паров этого бензина, и наоборот.

Химическая стабильность

В процессе хранения, транспортирования и применения бензинов возможны изменения в их химическом составе, причиной которых в первую очередь являются реакции окисления и полимеризации непредельных углеводородов. Химическую стабильность автомобильных бензинов характеризуют концентрацией фактических смол в бензине (в мг/100 мл) и индукционным периодом окисления (в мин). Низкой химической стабильностью обладают бензины крекинга и коксования, содержащие значительное количество алкенов.

Химическая стабильность бензина, т. е. склонность его к образованию отложений в двигателе, зависит от содержания в нем смолистых веществ. Содержащиеся в бензине смолистые вещества не могут испаряться, они откладываются на горячих стенках трубопроводов, забивают жиклеры, уменьшают проходные сечения различных участков топливоподающей аппаратуры, всасывающего коллектора, что снижает мощность и ухудшает экономичность двигателя. В зоне высоких температур (клапаны, днище поршня, камера сгорания) смолистые отложения постепенно уплотняются, частично выгорают, образуют хрупкие и твердые нагары, которые в основном состоят из углерода. При большом накоплении нагаров в двигателе повышается его износ, ухудшается процесс сгорания, увеличивается расход топлива.

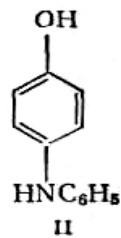
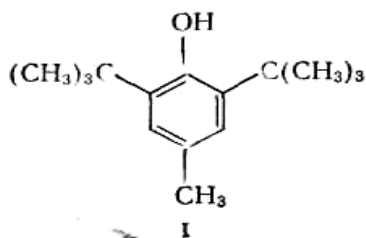
Для различных марок автомобильных бензинов содержание фактических смол не должно превышать 5 мг/100 см³.

В бензинах содержатся смолообразующие вещества. Это различные нестойкие соединения, например непредельные углеводороды, которые под действием времени, повышенной температуры, кислорода воздуха и других факторов окисляются, полимиризируются, конденсируются и переходят в смолы. Смолообразующие соединения называются потенциальными смолами.

Количество потенциальных смол зависит от химического состава топлива. Содержание потенциальных смол оценивают индукционным периодом, который характеризуется способностью бензина сохранять неизменным свой состав при правильных условиях хранения, транспортирования и применения.

Индукционным периодом называют время в минутах от начала искусственного окисления бензина до активного поглощения им кислорода. Для различных марок бензинов индукционный период составляет 600–1200 мин.

Для повышения химической стабильности бензинов, содержащих компоненты вторичного происхождения, к ним добавляются антиокислительные присадки (ингибиторы). В качестве антиокислительных присадок применяются: 1) древесно-смоляной антиокислитель ДСА, получаемый прямой перегонкой древесной смолы; 2) антиокислитель ФЧ-16, который готовят на базе смеси фенолов, получаемых при полукоксовании черемховских углей; 3) синтетические ингибиторы — 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенол (ионол) (I) и *n*-оксидифенил-амин (II):



Недостатками ингибиторов ДСА и ФЧ-16 являются: плохая растворимость, вымываемость водой, выпадение из бензинов при хранении. Ионол представляет собой наиболее эффективный антиокислитель. Антиокислительные присадки добавляются в количестве от 0,007 до 0,15%.

Антикоррозионные свойства

Карбюраторное топливо не должно вызывать коррозии деталей двигателя. Показателями качества, по которым судят об антикоррозионных свойствах бензина, являются: кислотность, общее содержание серы, отсутствие водорастворимых кислот и щелочей, отсутствие активных серосодержащих соединений (испытание по изменению цвета поверхности медной пластинки).

Наиболее корродирующее действие оказывают сернистые соединения, органические кислоты, минеральные кислоты и щёлочи, а также вода.

Наличие всех этих веществ в бензине ограничивается (количество общей серы, содержание органических кислот) или не допускается (содержание сероводорода, меркаптанов и элементарной серы, минеральных кислот и щелочей, воды).

Кислотность нефти и нефтепродуктов зависит от содержания в них нафтеных, карбоновых кислот, фенолов и других соединений кислотного характера.

Содержание органических кислот (нафтенные кислоты и фенолы) при длительном хранении бензина увеличивается в результате окисления топлива и коррозионная активность возрастает.

В стандартах кислотность нормируют количеством миллиграммов щёлочи, необходимой для нейтрализации кислот, содержащихся в 100 см³ топлива. Кислотность бензина не должна быть более 3 мг КОН/100 см³ топлива.

Значительное влияние на коррозионный износ деталей двигателя и экологию оказывает общее количество сернистых соединений, содержащихся в бензине. При сгорании сернистых соединений образуются коррозионно-активные сернистый (SO₂) и серный (SO₃) ангидриды. Водяные пары, которые образуются при сгорании топлива, конденсируются на поверхностях двигателя. Оксиды серы, растворяясь в воде, образуют сернистую и серную кислоты, которые обладают большой химической агрессивностью.

Общее количество серы в бензине не должно превышать 0,05% масс.

Таблица 2

Показатели качества автомобильных бензинов и АИ-98 (ТУ 38.001165-87)

Показатели качества	АИ-80	АИ-92	АИ-95	АИ-98
Плотность, кг/м ³ , при температуре: 20°C, не более 15°C	755, не нормируется	770, не нормируется	770, не нормируется	не нормируется, определение обязательно
Детонационная стойкость, октановое число, не менее: по исследовательскому методу по моторному методу	80 76	92 83	95 85	98 88
Содержание свинца, г/дм ³ бензина, не более: бензин неэтилированный	0,013	0,013	0,013	0,013
Давление насыщенных паров бензина, кПа (мм рт. ст.), не более	79,9 (600)	79,9 (600)	79,9 (600)	79,9 (600)
Кислотность, мг КОН/100 см ³ бензина, не более	3,0	3,0	3,0	3,0
Содержание фактических смол, мг/100 см ³ бензина, не более	5,0	5,0	5,0	5,0
Фракционный состав: температура начала перегонки бензина, °C, не ниже перегоняется при температуре, °C, не выше:				
10%	35	35	35	—
50%	70	70	70	70
90%	120	120	120	120
	190	190	190	190

Показатели качества	АИ-80	АИ-92	АИ-95	АИ-98
температура конца кипения, °С, не выше	215	215	215	215
остаток в колбе, %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5
остаток и потери, %, не более	4,0	4,0	4,0	4,0
Индукционный период на месте производства, бензина, мин, не менее	600	600	600	600
Содержание серы, % масс., не более	0,05	0,05	0,05	0,05
Цвет	Бесцветный или бледно-желтый			
Содержание меркаптановой серы, % масс., не более	0,01	0,01	0,01	—
Содержание бензола, % об., не более	—	—	—	5,0
Содержание МТБЭ, % масс., не более	—	—	—	12
Испытание на медной пластинке	Выдерживает			
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие			
Содержание механических примесей	Отсутствие			

2.5. Химмотологические требования к качеству дизельных и реактивных топлив. Марки дизельных и реактивных топлив

Топлива для воздушно-реактивных двигателей

В настоящее время большинство самолетов оснащено воздушно-реактивными двигателями — турбовинтовыми (ТВД) и турбореактивными (ТРД).

В воздушно-реактивных двигателях процесс сгорания происходит в камерах сгорания, куда подается со скоростью 40–60 м/с сжатый компрессором воздух и впрыскивается жидкое топливо. Воспламенение топлива производится электрической искрой. Образовавшиеся газы в ТВД расширяются в турбине, вращающей компрессор для сжатия воздуха и воздушный винт, который создает основную тягу. В ТРД газы расширяются в турбине, вращающей компрессор, а затем в реактивном сопле; тяга создается в результате истечения газов из сопла.

Основными показателями качества топлив для воздушно-реактивных двигателей являются: плотность, теплота сгорания, химический и фракционный состав, вязкость, температура начала кристаллизации, содержание серы и активных серосодержащих соединений, смол и непредельных соединений, термическая стабильность.

Плотность и теплота сгорания представляют собой энергетические характеристики топлива. Чем больше теплота сгорания, тем больше выделяется энергии с единицы массы или объема, тем больше скорость истечения газов из сопла, а следовательно, скорость полета и величина тяги.

В стандартах на реактивное топливо теплота сгорания Q_H нормируется в пределах не ниже 42 915–43 125 кДж/кг.

Эффективность и полнота сгорания реактивного топлива также зависят от его химического состава. Топливо, обогащенное аренами, и особенно бициклическими, склонно к образованию сажи и нагаров, вследствие чего в газовом потоке появляются раскаленные частички углерода. Это приводит к повышенной интенсивности (яркости) излучения пламени. А чем больше радиация пламени, тем меньше срок службы двигателя из-за перегрева стенок камеры сгорания.

Учитывая неблагоприятное влияние аренов на процесс сгорания, а также их пониженную теплоту сгорания, в стандартах на реактивное топливо ограничивают содержание аренов 18–22%.

Склонность реактивных топлив к нагарообразованию контролируется, кроме того, таким показателем, как высота некоптящего пламени, которая должна быть не менее 20–25 мм.

Характер пламени (яркость) топлив, предназначенных для сверхзвуковой авиации, оценивается специальным показателем — люминометрическим числом. Чем оно выше, тем яркость пламени ниже.

По убыванию люминометрических чисел структурные группы углеводородов располагаются в следующий ряд: нормальные алканы, изоалканы, циклоалканы, алкены, алкадиены, арены.

Так же как и октановые числа бензинов, люминометрические числа авиакеросинов определяют методом сравнения с эталонными топливами. В качестве эталонов применяются тетралин и изооктан. Их люминометрические числа соответственно приняты за 0 и 100. У лучших сортов реактивного топлива люминометрические числа доходят до 60–75 ед.

В стандарты на реактивное топливо вносятся также ограничения по плотности (не менее 0,755–0,840 г/см³), поскольку чем выше плотность, тем большее количество топлива можно загрузить одновременно в ограниченные объемы баков самолета и, следовательно, увеличить дальность полета.

Фракционный состав авиакеросинов диктуется назначением того или иного сорта топлива. Для самолетов с дозвуковой скоростью полета применяются облегченные керосины с пределами кипения порядка 130–280°C, а для самолетов со сверхзвуковой скоростью полета — с более высоким началом кипения (165, 195°C), так как к этим топливам предъявляется требование, чтобы они на высоте около 20 км не закипали в топливной системе и в двигателе.

Вследствие гигроскопичности реактивных топлив в них накапливается влага. При низких температурах в баках самолетов в топливе образуются кристаллики льда, имеющие тонкую веретенообразную форму. Такие кристаллы образуются также при резком потеплении воздуха, когда содержащиеся в нем пары воды соприкасаются с холодным топливом. Образование кристаллов льда может вызвать забивание топливных фильтров и, следовательно, опасность аварии. Для предотвращения выпадения льда из топлива применяется антиобледенительная присадка этилцеллозольв (моноэтиловый эфир этиленгликоля). При добавлении 0,1–0,3% этой присадки образование кристаллов льда полностью предотвращается при любой температуре эксплуатации. Поскольку этил-

целлозольв лучше растворяется в воде, чем в топливах, при контакте топлив с водой в процессе транспортировки присадка может «вымываться». Поэтому этилцеллозольв добавляют в топлива не на заводах, а непосредственно в местах применения.

Все большее распространение получают в современной авиации топлива, основой которых являются гидроочищенные прямогонные дистилляты. Благодаря гидроочистке в топливе значительно снижается содержание общей серы, нестабильных углеводородов, коррозионноактивных меркаптанов, соединений неуглеводородного характера. При этом термическая стабильность топлива заметно возрастает.

Однако удаление при гидроочистке некоторых неуглеводородных соединений, являющихся естественными ингибиторами окисления, приводит к тому, что у гидроочищенного топлива появляется склонность к окислению. Особенно быстро, в течение нескольких часов, такое топливо окисляется в топливной системе авиационных двигателей при повышенной температуре. Для предотвращения окисления к гидроочищенным реактивным топливам добавляется присадка инол в количестве 0,003–0,004%.

В связи с развитием сверхзвуковой авиации к топливу теперь предъявляется также требование, чтобы оно обладало высокими противоизносными (смазывающими) свойствами. Это связано с тем, что топливо одновременно является и смазывающей средой регулирующей топливной аппаратуры. Удовлетворение этого требования возможно только путем добавки к топливу противоизносных присадок. Эти присадки вводятся в топливо в количестве 0,002–0,004%.

Дизельные топлива

В качестве топлива для быстроходных дизелей применяются керосино-газойлевые фракции нефти. Для тихоходных и стационарных двигателей этого типа с малым числом оборотов применяется более тяжелое топливо типа мазутов.

Наиболее существенное эксплуатационное свойство дизельных топлив — их способность быстро воспламеняться и плавно сгорать, что обеспечивает нормальное нарастание давления и мягкую работу двигателя без стуков.

Воспламенительные свойства топлив зависят от их химического и фракционного состава. Очевидно, что это в первую очередь связано с температурой самовоспламенения компонентов топлива. Известно, например, что арены имеют очень высокие температуры воспламенения (500–600°C). Ясно, что сильно ароматизированные продукты неприемлемы в качестве дизельного топлива. Наоборот, для алканов характерны самые низкие температуры самовоспламенения, и дизельные топлива из парафинистых нефтей обладают хорошими эксплуатационными свойствами.

Оценка воспламенительных свойств углеводородов и топлив, так же как и детонационной стойкости бензинов, проводится методом сравнения на лабораторных испытательных установках с эталонными топливами.

По аналогии с октановыми числами для оценки моторных свойств дизельных топлив приняты цетановые числа.

Цетановым числом называется объемная доля (в %) цетана в смеси с α -метилнафталином, эквивалентной по самовоспламеняемости испытываемому топливу, при сравнении топлив в стандартных условиях испытания.

Цетановое число самого цетана (гексадекана) $C_{16}H_{34}$ принято равным 100 пунктов, а α -метилнафталина — 0 пунктов. Определение цетановых чисел проводится на стандартной одноцилиндровой установке с дизельной головкой по так называемому методу совпадения вспышек. Цетановые числа дизельных топлив нормируются в интервале 40–50 пунктов.

Цетановое число характеризует не только воспламенительные свойства, оно отражает и некоторые другие эксплуатационные качества дизельного топлива: чем выше цетановое число дизельного топлива, тем лучше его пусковые свойства, тем менее длителен период задержки самовоспламенения, больше полнота сгорания топлива, меньше задымленность выхлопных газов и склонность топлива к отложениям нагаров в камере сгорания и в форсунках.

Самые низкие цетановые числа характерны для аренов, особенно бициклических. Циклоалканы и бициклоалканы занимают промежуточное положение. Наибольшими цетановыми числами обладают алканы нормального строения. Разветвление молекул алканов приводит к значительному снижению цетановых чисел. Введение двойной связи в молекулу углеводорода также вызывает понижение цетанового числа.

Как правило, дизельное топливо с необходимой температурой самовоспламенения (цетановым числом) удастся получать без добавления специальных соединений. Однако в ряде случаев используют соединения, повышающие цетановое число дизельных топлив. В качестве таких соединений наиболее эффективны алкилнитраты (изопропилнитрат, бутилнитрат, амилнитрат) и перекиси (перекись бутила, перекись гептила).

К другим важным свойствам дизельных топлив для быстроходных дизелей относятся их фракционный состав, вязкость, температура застывания, коксуемость, содержание серы, кислотность, содержание воды и механических примесей. Все эти показатели подбираются в таких пределах, чтобы обеспечить нормальную бесперебойную подачу топлива в двигатель, полноту сгорания, уменьшение нагарообразования и отсутствие коррозии.

Фракционный состав

От фракционного состава зависят качество распыления и полнота сгорания дизельного топлива, дымность выхлопа, нагароотложение и разжижение картерного масла. Если в дизельном топливе много легких углеводородов, то увеличивается давление сгорания. Тяжелое по фракционному составу топливо из-за высокой температуры кипения при распыливании образует более крупные капли, ухудшается качество горячей смеси (ухудшается ее однородность), снижается полнота сгорания, повышаются дымление и расход топлива, снижается экономичность работы двигателя. Накопление высокотемпературных отложений вызывает перегрев двигателя, снижение мощности.

Вязкость

В случае пониженной вязкости топливо проникает через зазоры топливного насоса, что приводит к изменению дозировки, уменьшению цикловой по-

дачи, снижению давления впрыска. При этом топливо может подтекать через отверстия форсунок, что неизбежно увеличивает нагарообразование. При уменьшении вязкости смазывающие свойства топлива ухудшаются, а это ведет к износу насоса. При подтекании и просачиваниях увеличивается расход топлива.

При излишне большой вязкости топлива ухудшается качество смесеобразования, при распыливании образуются крупные капли и короткая струя, что потребует большого времени на испарение, топливо будет сгорать не полностью, расход топлива увеличится, интенсивность нагарообразования повысится.

Температура застывания и помутнения

Для обеспечения эксплуатации дизелей в холодное время года большое значение имеют низкотемпературные свойства дизельных топлив.

Если постепенно охлаждать топливо, то оно из прозрачного становится мутными из-за выпадения твердых углеводородов. Температуру, при которой теряется фазовая однородность топлива, называют температурой помутнения.

При дальнейшем охлаждении количество твердой фазы увеличивается, кристаллы растут, и нефтепродукт теряет подвижность. Температуру, при которой в топливе появляются первые кристаллы, видимые невооруженным глазом, называют температурой начала кристаллизации. Температура полной потери подвижности топлива в стандартных условиях называется температурой застывания.

В зависимости от условий применения установлены три марки дизельного топлива: Л (летнее), З (зимнее), А (арктическое). Температура застывания этих топлив должна быть не выше -5°C для летнего, $-35...-45^{\circ}\text{C}$ для зимнего, -55°C для арктического. Зимнее и арктическое топлива составляют около 30% от общего производства дизельных топлив в нашей стране. Они выпускаются на базе депарафинированных фракций, полученных при карбамидной депарафинизации и адсорбционном выделении жидких парафинов, а также из облегченных керосино-газойлевых фракций.

Содержание сероводорода, общей и меркаптановой серы

Сернистые соединения, содержащиеся в дизельном топливе, вызывают наиболее сильную коррозию. Наличие активных сернистых соединений (S , H_2S , RSH) в топливах ограничено, поэтому их удаляют в процессе очистки.

Наличие сернистых соединений в топливах вредно не только с точки зрения повышения коррозионного изнашивания деталей двигателя, но и потому, что при работе двигателя на сернистом топливе образуется больше твердого и плотного нагара, частицы которого, попадая в масло, увеличивают износ деталей.

Повышенное содержание серы в топливе вызывает также ускорение процессов окисления, старения масла (сера является катализатором окисления), значительно возрастает интенсивность накопления отложений в маслофиль-трующей системе двигателя.

Требования к дизельным топливам предусматривают содержание общей серы не более 0,05% масс. (500 ppm) и меркаптановой серы не более 0,01% масс. (100 ppm).

Фактические смолы

Дизельное топливо — нефтепродукт, более тяжелый, чем бензин, содержит больше смолистых соединений, что способствует неполному сгоранию топлива и образованию отложений.

Содержание фактических смол в дизельных топливах не должно превышать для разных сортов 25–40 мг/100 см³ топлива.

Химическая стабильность

Содержание непредельных углеводородов в дизельных топливах влияет на их химическую стабильность. О содержании непредельных соединений судят по йодному числу, под которым понимают массу йода в граммах, присоединившегося к 100 г топлива по месту двойной связи. Чем больше йодное число, тем больше непредельных углеводородов в топливе.

Зольность

При сгорании дизельного топлива образуется зола, которая представляет собой минеральный остаток. В золе присутствуют металлы, способствующие образованию нагаров и коррозии деталей двигателя. Чем тяжелее топливо по фракционному составу и чем выше его плотность, тем больше в нефтепродукте веществ, являющихся причиной образования при сгорании золы.

Коксуемость

Источником образования кокса являются высокомолекулярные вещества. Чем больше в топливе содержится смолисто-асфальтеновых веществ и высокомолекулярных полициклических углеводородов с ненасыщенными кольцами, тем интенсивнее будет нагарообразование на поверхности горячих деталей двигателя.

Допустимое значение коксуемости не выше 0,3% масс. Более высокая коксуемость способствует значительному коксообразованию и тем самым снижает энергоресурс двигателя.

Таблица 3

Показатели качества экологически чистых дизельных топлив (ТУ 38.1011348-90)

Показатели качества	Норма для марок		
	ДЛЭЧ-В	ДЛЭЧ	ДЗЭЧ
Цетановое число, не менее	45	45	45
Фракционный состав:			
50% перегоняется при температуре, °С, не выше	280	280	255
96% перегоняется при температуре (конец перегонки), °С, не выше	360	340	330
Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	3,0–6,0	3,0–6,0	1,8–5,0
Температура застывания, °С, не выше, для климатической зоны:			
умеренной	–10	–10	–35
холодной	–5	–5	–35
Температура предельной фильтруемости, °С, не выше	–5	–5	–25
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже:			
для тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин	40	40	35
для дизелей общего назначения	62	62	62

Показатели качества	Норма для марок		
	ДЛЭЧ-В	ДЛЭЧ	ДЗЭЧ
Общее содержание серы, % масс., не более, в топливе:			
вида I	0,20	0,05	0,05
вида II	0,10	0,10	0,10
Содержание меркаптановой серы, % масс., не более	0,01	0,01	0,01
Содержание фактических смол, мг/100 см ³ топлива, не более	40	30	30
Кислотность, мг КОН/100 см ³ топлива, не более	5	5	5
Йодное число, г I ₂ /100 г топлива, не более	6	6	6
Зольность, % масс., не более	0,01	0,01	0,01
Коксуемость 10%-го остатка, % масс., не более	0,20	0,30	0,30
Коэффициент фильтруемости, не более	3	3	3
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не более	860	860	840
Испытание на медной пластине	Выдерживает		
Содержание сероводорода	Отсутствие		
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие		
Содержание воды	Отсутствие		
Содержание механических примесей	Отсутствие		

2.6. Основные требования, предъявляемые к маслам

Основное количество нефтяных масел предназначается для использования в качестве смазочных материалов; их функция состоит в снижении трения между твердыми поверхностями движущихся частей разнообразных механизмов, станков, двигателей, машин и предотвращении износа материала этих частей. Это достигается тем, что сухое трение металлических поверхностей заменяется при наличии смазки трением слоев вязкой жидкости между собой. Сила сцепления между молекулами материала трущейся поверхности и молекулами смазки превышает силу взаимного сцепления молекул самого масла. Поэтому на поверхности металла образуется прочный слой смазочного материала, что и исключает возможность сухого трения, и намного уменьшает механический износ деталей. С другой стороны, коэффициент жидкостного трения, т. е. трения между слоями вязкой жидкости, в десятки раз меньше коэффициента сухого трения. Следовательно, при наличии хорошей смазки энергетические затраты на преодоление трения резко уменьшаются. Кроме того, смазочные масла играют роль охлаждающего агента.

Основными эксплуатационными характеристиками нефтяных смазочных масел являются вязкость, вязкостно-температурные свойства, маслянистость, подвижность при низких температурах, химическая стабильность, защитные свойства.

Вязкость

Требования, предъявляемые к вязкости нефтяных смазочных масел, весьма различны и зависят от удельной нагрузки, характера и скорости движения трущихся поверхностей, а также температуры в узле трения. Например, легкие

дистиллятные промышленные масла должны обладать вязкостью 4–8,5 мм²/с при 50°С, а наиболее вязкие остаточные масла для паровых машин — 60–70 мм²/с.

Вязкостно-температурные свойства

Для масел, работающих в широком интервале температур (автомобильные, авиационные, масла для ВРД и др.), большое эксплуатационное значение имеет вязкостно-температурная характеристика.

Моторные масла должны обладать максимально возможной пологой кривой зависимости вязкости от температуры. При высоких температурах эти масла не должны сильно разжижаться, а при низких, наоборот, — не терять текучести. Наиболее крутой вязкостно-температурной кривой обладают полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями, особенно если числа колец в молекуле более трех, а сами кольца неконденсированные. Наличие длинных боковых насыщенных цепей в молекулах циклических углеводородов улучшает этот важный показатель. Разветвление цепей уменьшает положительный эффект. Вязкостно-температурные свойства высокомолекулярных углеводородов нефти не всегда соответствуют требованиям, предъявляемым к современным моторным маслам. Особенно это относится к условиям эксплуатации при температурах ниже нуля. Поэтому начали получать распространение синтетические смазочные масла не нефтяного происхождения.

Улучшение вязкостно-температурных свойств смазочных масел достигается также путем применения присадок, повышающих вязкость масел.

Для оценки вязкостно-температурных свойств применяются два показателя: коэффициент вязкости и индекс вязкости (ИВ). Коэффициент вязкости представляет собой отношение кинематической вязкости масла при 50 и 100°С или при двух любых других температурах, соответствующих крайним значениям интервала температур работы исследуемых масел. ИВ определяется сравнением вязкости испытуемых масел с вязкостью эталонных масел. Для определения ИВ в производственной практике применяются специальные таблицы. Лучшие сорта смазочных масел имеют ИВ не ниже 100.

Маслянистость (смазывающая способность)

В случаях, когда масло работает при больших нагрузках, даже высокая вязкость масла не может обеспечить режима жидкостной смазки. В этих условиях не удастся получить стабильного смазывающего слоя определенной толщины, и масло может быть почти полностью выжато из-под трущихся поверхностей. Важнейшей характеристикой в таких условиях становится маслянистость, или смазывающая способность. Этим термином определяется способность масла создавать на металлической поверхности весьма прочный, но очень тонкий (0,1–1,0 мкм) смазочный слой. Такой тип смазки получил название граничной смазки.

Износ материалов при граничной смазке уменьшается в тысячи раз по сравнению с сухим трением. Для улучшения смазывающей способности масел в них вводят специальные поверхностно-активные присадки.

Подвижность при низких температурах

Масла для холодильных машин, приборные, моторные должны по условиям эксплуатации не терять подвижности при температурах до -60°C . В технических нормах это качество масла контролируется определением его температуры застывания. Температура застывания зависит от присутствия в маслах твердых парафинов и церезинов, которые кристаллизуются при низких температурах. Создается кристаллическая сетка, в которой заключены жидкие углеводороды, и вся система теряет подвижность.

Потеря подвижности

Застывание масла при низких температурах может произойти и по другой причине. Высокомолекулярные углеводороды с высоким уровнем вязкости при низких температурах склонны к ассоциации молекул, а это, в свою очередь, влечет за собой резкое увеличение вязкости. С целью улучшения низкотемпературных свойств нефтяных масел из них следует удалить прежде всего твердые, а также полициклические с короткими боковыми цепями углеводороды и смолисто-асфальтеновые вещества.

Улучшение подвижности при низких температурах достигается также введением присадок, понижающих температуру застывания, — депрессаторов.

Химическая стабильность. Для масел, которые эксплуатируются в условиях циркуляционной смазки, т. е. многократно прокачиваются через узлы смазки (моторных, турбинных, компрессорных и др.), важным показателем является химическая стабильность по отношению к кислороду воздуха.

В рабочих условиях масло находится под воздействием ряда факторов, резко ускоряющих процессы окисления: повышенной температуры, каталитического влияния различных металлов, контакта с воздухом, автокаталитического воздействия продуктов окисления. Окисление масла происходит либо во всем его объеме (в толстом слое), либо в тонком слое, когда масло прокачивается через цилиндрово-поршневые узлы трения. В последнем случае масло находится в особо тяжелых условиях эксплуатации — повышенная температура, контакт с кислородом воздуха и металлом.

Химическая стабильность

Накопление в масле различных продуктов окисления вызывает вредные последствия. Низкомолекулярные кислоты интенсивно корродируют металлы. Высокомолекулярные кислоты в присутствии кислорода и воды реагируют с образующимся в этих условиях гидроксидом железа.

Соли высших кислот плохо растворяются в маслах, выпадают в осадок и в виде шлама накапливаются на смазываемых поверхностях и в циркуляционной масляной системе. Кроме того, эти соли катализируют первичные реакции окисления.

Высокомолекулярные продукты реакции (смолы, асфальтены, карбены) отлагаются в маслоподающей системе, засоряют ее и являются одной из причин нагарообразования в цилиндрах двигателей и компрессоров. Окискислоты и продукты их конденсации также очень плохо растворяются в углеводородах.

Поэтому они либо образуют углистые отложения типа нагара, либо откладываются на различных частях поршневой группы двигателя в виде тонкого и весьма прочного слоя, напоминающего по внешнему виду лаковое покрытие.

Наилучшими свойствами с точки зрения химической стабильности обладают циклоалканы с небольшим количеством циклов, арены и гибридные углеводороды с длинными боковыми цепями. Легко окисляются полициклические арены и циклоалканы с короткими боковыми цепями.

Стойкость масел к воздействию кислорода характеризуется следующими показателями: коррозионной активностью, склонностью к лакообразованию, склонностью к образованию осадков в двигателях внутреннего сгорания. Определяют эти показатели с помощью комплекса методов лабораторных и моторных испытаний.

Защитные свойства

К нефтяным маслам предъявляется также требование не вызывать химической коррозии металлов. Масла должны иметь низкое кислотное число как в первоначальный период их эксплуатации, так и в процессе работы, не должны содержать сернистых соединений, вызывающих коррозию.

Классификация и свойства моторных масел

В основу классификации моторных масел в России по ГОСТ 17479.1–85 положены два характерных признака: кинематическая вязкость и качественный уровень, определяемый как сумма важнейших эксплуатационных свойств. По вязкости масла подразделяются на три класса: летние, зимние, всесезонные. Летние масла нормируются значением кинематической вязкости при 100°C, зимние — при 100°C и –18°C. Всесезонные масла обозначаются дробью, в числителе указывается класс вязкости зимнего, а в знаменателе — летнего масла. Система обозначений моторных масел включает несколько знаков: букву М (моторное), цифру, характеризующую класс кинематической вязкости, и букву, обозначающую принадлежность к группе по эксплуатационным свойствам. Дробные цифры в числителе указывают класс вязкости масла при –18°C, а в знаменателе — класс вязкости при 100°C. Цифры у букв обозначают следующее: индекс «1» присваивают маслам для бензиновых двигателей, «2» — для дизельных. Универсальные масла, предназначенные для использования как в дизелях, так и в бензиновых двигателях одного уровня форсирования, индекса в обозначении не имеют. Универсальные масла, принадлежащие к разным группам, имеют двойное обозначение, в котором первое характеризует качество масла как дизельного, второе — как бензинового. В необходимых случаях применяют дополнительные индексы: «рк» — рабоче-консервационные масла; «цл» — для циркуляционных и лубрикаторных смазочных систем; «3» — масло, содержащее загущающую присадку; «20», «30» — значение щелочного числа.

В таблице 4 представлены классы кинематической вязкости моторных масел.

Также в зависимости от назначения, типа двигателя и эксплуатационных свойств моторные масла подразделяют на группы. В таблице 5 представлено это распределение.

Таблица 4

Классы кинематической вязкости моторных масел

Класс вязкости	Кинематическая вязкость, мм ² /с, при температуре	
	100°C	–18°C, не более
Зимние классы		
3з	не менее 3,8	1250
4з	не менее 4,1	2600
5з	не менее 5,6	6000
6з	не менее 5,6	10 400
Летние классы		
6	5,6–7	—
8	7–9,5	—
10	9,5–11,5	—
12	11,5–13	—
14	13–15	—
16	15–18	—
20	18–23	—
Всесезонные классы		
3з/8	7–9,5	1250
4з/6	5,6–7	2600
4з/8	7–9,5	2600
4з/10	9,5–11,5	2600
5з/10	9,5–11,5	6000
5з/12	11,5–13	6000
5з/14	13–15	6000
6з/10	9,5–11,5	10 400
6з/14	13–15	10 400
6з/16	15–18	10 400

Таблица 5

Группы моторных масел по назначению и эксплуатационным свойствам

Группа масел		Рекомендуемая область применения
А		Нефорсированные бензиновые и дизельные двигатели
Б	Б ₁	Малофорсированные бензиновые двигатели, работающие в условиях, способствующих образованию высокотемпературных отложений и коррозии
	Б ₂	Малофорсированные дизельные двигатели
В	В ₁	Среднефорсированные бензиновые двигатели, работающие в условиях, способствующих окислению масла и образованию всех видов отложений
	В ₂	Среднефорсированные дизели, предъявляющие повышенные требования к противокоррозийным, противоизносным свойствам масел и склонные к образованию высокотемпературных отложений
Г	Г ₁	Высокофорсированные бензиновые двигатели, работающие в тяжелых условиях, способствующих окислению масла, образованию всех видов отложений, коррозии
	Г ₂	Высокофорсированные дизели без наддува или с умеренным наддувом, работающие в условиях, способствующих образованию высокотемпературных отложений

Группа масел	Рекомендуемая область применения
Д	Высокофорсированные дизели с наддувом, работающие в тяжелых условиях или в случаях, когда применяемое топливо требует использования масла с высокой нейтрализующей способностью, антикоррозионными и противоизносными свойствами, малой склонностью к образованию отложений
Е	Лубрикаторные системы смазки цилиндров двигателей, работающих на топливе с высоким содержанием серы

Приведем примеры обозначения моторных масел.

М-8-В — буква «М» — моторное масло, цифра «8» — класс вязкости, буква с индексом «В» означает, что по эксплуатационным свойствам масло относится к группе «В» и предназначено для смазывания среднефорсированных карбюраторных двигателей;

М-10-Г₂К — буква «М» — моторное масло, цифра «10» — класс вязкости, буква «Г» с индексом «2» означает, что по эксплуатационным свойствам оно относится к группе Г и предназначено для смазывания высокофорсированных дизельных двигателей; буква «К» свидетельствует о том, что масло предназначено для автомобилей КамАЗ;

М63/10-В — буква «М» — моторное масло, 63/10 — класс вязкости, буква «З» означает, что масло имеет эксплуатационную присадку, улучшающую вязкостно-температурные свойства масла, и предназначено для применения в качестве всесезонного или зимнего сорта, буква «В» без индекса означает, что это масло универсальное и предназначено для смазывания карбюраторных и дизельных двигателей.

В странах Западной Европы и США масла классифицируются по вязкости, определяемой по методике американского общества автомобильных инженеров SAE (Society of Automobile Engineers) и по эксплуатационным свойствам согласно квалификационной системе, разработанной Американским институтом нефти API (American Petroleum Institute).

По SAE моторные масла делятся на летние, зимние и всесезонные. Масла маркируются следующим образом: летние — 20, 30, 40, 50 и 60 (цифра обозначает вязкость при температуре 98,9°C); зимние 0W, 5W, 10W, 15W и 25W (цифра — вязкость масла, а буква «W» — от английского слова «winter» (зима)). Для водителей, эксплуатирующих свой автомобиль круглогодично, предпочтительно применять всесезонные (загущенные) масла. Они обозначаются двукратным номером, один из которых соответствует зимнему, а другой — летнему классу, например 10W/50 обозначает, что данное масло при -17,8°C соответствует по вязкости SAE 10, а при 98,9°C соответствует SAE 50. Между двумя обозначениями обычно ставят знак дроби или дефис, а иногда и вовсе ничего.

В таблице 6 приведены физико-химические свойства некоторых наиболее распространенных масел.

Параметры и свойства некоторых моторных масел

Параметр	М-10ДМ	М-8ДМ	М-10Г2к	М-8Г2к	М-10Г2
Класс вязкости по SAE	30	20	30	20	30
Экспл. класс API	CD	CD	CC	CC	CC
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	min 11,4	8,0–8,5	11,0 ± 0,5	8,0 ± 0,5	11,0 ± 0,5
Индекс вязкости, min	90	102	95	95	85
Температура вспышки в открытом тигле, °C, min	220	195	220	210	205
Температура застывания, °C, max	–18	–30	–18	–30	–15
Щелочное число, мг КОН/1 г масла, min	8,2	8,5	6	6	6
Зольность, %, max	1,5	1,5	1,15	1,15	1,65
Доля активных элементов Ca/Zn, %, min	0,15/0,04	0,30–0,09	0,19/0,05	0,19/0,05	0,15/0,06
Параметр	М-10В2	М-8В2	М-8В	М-6з/10В	М-10Г2ЦС
Класс вязкости по SAE	30	20	SAE 20	SAE 15W-30	30
Эксплуатационный класс API	CB	CB	API SD/CB	API SD/CB	CC
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	10,5–11,5	7,5–8,5	7,5–8,5	9,5–10,5	10,0–11,0
Индекс вязкости, min	85	85	93	120	92
Температура вспышки в открытом тигле, °C, min	205	200	207	207	210
Температура застывания, °C, max	–15	–25	–25	–30	–10
Щелочное число, мг КОН/1 г масла, min	3,5	3,5	4,2	5,5	9
Зольность, %, max	1,3	1,3	0,95	1,3	1,5
Доля активных элементов Ca/Zn, %, min	—	Ca0,08/ Ba0,18/ Zn0,05/ P0,05	0,16/0,09	—	0,28/0,045
Параметр	М-14Г2ЦС	М-16Г2ЦС	МТ-16П	М-14В2	М-8Г2
Класс вязкости по SAE	40	40	—	40	20
Экспл. класс API	CC	CC	—	CB	CC
Вязкость кинематическая при 100°C, мм ² /с	13,5–15,0	15,5–17,0	15,5–16,5	13,5–14,5	8,0 ± 0,5
Индекс вязкости, min	92	92	85	85	85

Параметр	М-14Г2ЦС	М-16Г2ЦС	МТ-16П	М-14В2	М-8Г2
Температура вспышки в открытом тигле, °С, min	215	220	210	210	200
Температура застывания, °С, max	-10	-10	-25	-12	-25
Щелочное число, мг КОН/1 г масла, min	9	9	4	4,8	6
Зольность, %, max	1,5	1,5	0,6–1,0	1,2	1,65
Доля активных элементов Ca/Zn, %, min	0,28/0,04	0,28/0,04	—	Ca0,15/ Zn0,045/ P0,04/Ba0,13	0,15/0,06

Присадки к маслам

Во многих случаях масла, даже полученные с применением самых современных методов очистки, не полностью удовлетворяют требованиям потребителей. Обеспечить необходимые эксплуатационные свойства удастся с помощью добавления к базовому маслу — очищенной нефтяной фракции — различных присадок.

Присадки добавляют ко всем типам моторных масел, к турбинным, компрессорным, трансформаторным, трансмиссионным и некоторым промышленным маслам.

К маслам добавляются следующие типы присадок: антиокислительные; антикоррозионные; депрессаторы; вязкостные; противоизносные; моющие, или антинагарные; антипенные; многофункциональные.

Антиокислительные присадки (ингибиторы окисления). В зависимости от области применения масел ингибиторы окисления делятся на низко- и высокотемпературные. Низкотемпературные присадки (иол, *n*-оксидифениламин и др.) добавляются к турбинным, трансформаторным, промышленным маслам, подвергающимся окислению в объеме (толстом слое). В моторные масла, которые подвергаются окислению в тонком слое, вводят высокотемпературные присадки, в качестве которых широко используются соли сложных эфиров дитиофосфорных кислот (присадки ДФ-1, ДФ-П, МНИ-ИП-22к, ВНИИНП-354 и др.).

Антикоррозионные присадки. В целях борьбы с коррозией к маслам добавляют специальные антикоррозионные присадки, которые в основном представляют собой полярные вещества, легко адсорбирующиеся на металлических поверхностях. Механизм их действия заключается в создании на металле защитного мономолекулярного слоя, препятствующего воздействию на металл кислот и других активных агентов.

В качестве антикоррозионных присадок к маслам добавляют: осерненные масла, осерненные эфиры рицинолевой и олеиновой кислот, сульфиды алкилфенолов, фосфиты (эфиры фосфористой кислоты), а также тиофосфорные присадки, содержащие одновременно серу и фосфор. Все эти вещества легко создают защитную пленку на металле.

Депрессаторы. Для снижения температуры застывания и улучшения прокачиваемости при низких температурах нефтяных масел применяются присадки, получившие название депрессоров или депрессаторов (от слова «депрессия» — понижение). Депрессаторы иногда применяются и для реактивных, и дизельных топлив.

Добавка указанных присадок к топливам и маслам позволяет снижать их температуры застывания на 20–30°C, а иногда и больше.

Присадки, улучшающие вязкостные свойства масел. Вязкостными присадками называются такие вещества, которые при смешении с маловязкими маслами значительно увеличивают их вязкость при положительных температурах и не оказывают существенного влияния — при отрицательных. Следовательно, добавление присадок позволяет получать из маловязких масел высоковязкие, характеризующиеся к тому же пологой температурной кривой вязкости.

В качестве вязкостных присадок используются разнообразные полимеры, обладающие весьма большой вязкостью. Наибольшее распространение получили полиизобутилены (ПИБ).

Полиизобутилены, применяемые в качестве присадки, имеют молекулярную массу от 15 000 до 25 000. Причем чем выше молекулярная масса полимеров, тем лучше их растворимость в маслах и выше термическая стабильность.

Наряду с полиизобутиленами хорошими вязкостными присадками служат и другие полимерные продукты, например полимеры эфиров метакриловой кислоты $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$. Применяются также полиалкилстиролы и другие полимеры.

Недостатком многих полимерных присадок является их незначительная термическая и механическая стабильность.

Противоизносные, или противозадирные, присадки. В условиях граничной смазки, когда детали испытывают огромные давления, что повышает опасность быстрого износа и так называемых задиров, необходимо к маслам добавлять специальные присадки, повышающие их смазывающую способность. Это особенно важно для трансмиссионных и им подобных масел, предназначенных для смазки различных зубчатых, гипоидных и червячных передач, где развиваются давления до 3000 МПа.

В качестве подобного рода присадок предложено очень много различных поверхностно-активных веществ, способных создавать прочный пограничный слой. Нашли распространение высшие жирные кислоты — олеиновая, стеариновая и другие, естественные жиры и масла, осерненные масла, а также специальные синтетические присадки.

Моющие (детергентные и диспергирующие) присадки. Масла для двигателей внутреннего сгорания эксплуатируются в условиях, способствующих их глубокому окислению и термическому разложению, что в конечном счете приводит к отложениям различного рода осадков, нагаров и образованию лаковых пленок на деталях двигателей. Количество образующихся осадков можно уменьшить, добавляя к маслам моющие (детергентные и диспергирующие) присадки.

Детергентные присадки содержат соединения, в молекуле которых имеются длинные алкильные цепи и полярные группы. Алкильные цепи способствуют созданию сродства с маслом, а реакционная способность полярных групп позволяет присадкам адсорбироваться на металлических поверхностях двигателя, что препятствует прилипанию сажеобразных и смолистых веществ. Кроме того, детергентные присадки могут реагировать с промежуточными продуктами окисления, препятствуя последующей конденсации с выделением смол, лака и осадков.

В качестве детергентных присадок применяются следующие вещества:

1) сульфонаты кальция и бария, получаемые из маслорастворимых сульфокислот, образующихся при сульфировании масляных фракций (присадки ПМС_я, СБ-3, С-300);

2) алкилфеноляты бария и кальция, а также сульфиды алкилфенолов и продукты их конденсации с альдегидами (присадки ЦИАТИМ-339, ВНИИНП-360, ВНИИНП-370, БФК и др.);

3) алкилсалицилат кальция (присадка АСК).

Особенностью диспергирующих присадок является их способность диспергировать (тонко измельчать) и поддерживать во взвешенном состоянии большое количество твердых частиц. В качестве диспергирующих присадок в последние годы получили признание новые беззольные сукцинимидные присадки.

Антипенные присадки. Стабильные масляные пены могут образоваться как в авиационных двигателях при работе на больших высотах, так и в автомобильных двигателях при очень больших скоростях. Сильное вспенивание масла по ряду технических причин недопустимо. Для борьбы с этим нежелательным явлением применяются антипенные присадки, которые могут не только предупреждать образование пены, но и разрушать эту воздушно-масляную коллоидную систему. Механизм действия антипенных присадок заключается в снижении прочности поверхностных масляных пленок вследствие адсорбции на них молекул присадок. Лучшими присадками этого типа являются кремнийорганические соединения — силиконы или полисилоксаны, из числа которых в промышленной практике наиболее широко применяется полиметилсилоксан ПМС-200А.

Многофункциональные присадки. Как видно из приведенного перечня присадок, для придания нефтяным маслам высоких эксплуатационных свойств к ним надо добавлять целые композиции присадок. Это дорого и неудобно, а кроме того, в ряде случаев действие одних присадок нейтрализуется присутствием других. Поэтому наибольший интерес представляют многофункциональные присадки, способные одновременно улучшать различные свойства масел.

Многофункциональные присадки могут представлять собой либо смеси присадок различного действия, либо специфические сложные органические соединения, содержащие в своем составе серу, фосфор, металлы, различные полярные функциональные группы.

Многие из вышеназванных присадок относятся также и к группе многофункциональных, учитывая их воздействие на различные эксплуатационные показатели работы тех или иных групп масел. В основном это относится к моющим присадкам.

К многофункциональным присадкам относят также смешанные, или комплексные, присадки. Так, присадка ВНИИНП-360, обладающая моющими, противоизносными, антиокислительными и антикоррозионными свойствами, представляет собой смесь алкилфенолята бария и диалкилфенилдитиофосфата цинка в соотношении 5:2.

Контрольные вопросы

1. Задачи и объекты химмотологии.
2. Принцип классификации нефтей.
3. Классификация товарных нефтепродуктов.
4. Дать определение понятию «качество» нефтепродуктов.
5. Классификация двигателей внутреннего сгорания.
6. Принцип работы бензинового двигателя.
7. Принцип работы дизельных двигателей внутреннего сгорания.
8. Принцип работы реактивных двигателей внутреннего сгорания.
9. Дать определение октановому числу. Как влияет этот показатель на качество топлива?
10. Что такое детонация, и как повысить детонационную стойкость автомобильных бензинов?
11. По каким показателям и в каких пределах нормируется испаряемость автобензинов?
12. Какие показатели характеризуют химическую стабильность и коррозионную активность автобензинов?
13. Товарные марки автобензинов.
14. Дать определение воспламеняемости дизельных топлив. Как влияет этот показатель на качество топлива?
15. Как и по каким показателям оценивают низкотемпературные свойства дизельных топлив?
16. По каким показателям нормируют коррозионную активность и экологические свойства дизельных топлив?
17. Товарные марки топлив для быстро- и тихоходных дизелей.
18. Какие требования предъявляются к качеству реактивных топлив?
19. Каким требованиям должны удовлетворять по качеству смазочные масла?
20. Дать краткую характеристику основных показателей качества смазочных масел.

ТЕМА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОДГОТОВКИ И ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ И ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

3.1. Подготовка нефти и газа к переработке

Системы сбора и транспортирования нефти на промыслах

Нефть, извлекаемая на поверхность земли из скважин, называется сырой, поскольку в ней содержатся пластовая вода с растворенными солями, газы органического (от CH_4 до C_4H_{10}) и неорганического (H_2S , CO_2) происхождения, а также механические примеси (песок, глина, известняк). На каждую тонну добытой нефти приходится 50–100 м³ попутного газа, 200–300 кг воды. Перед транспортировкой и подачей на переработку газы, механические примеси, основная часть воды и солей должны быть удалены из нефти.

Существуют различные системы промыслового сбора и транспортирования сырой нефти, отличающиеся условиями перемещения нефти и газа, схемой отделения газа от нефти. До недавнего времени на большинстве промыслов применялись негерметизированные, двухтрубные самотечные системы. Двухтрубной такая система называется потому, что нефть и газ разделяются в сепараторах, установленных возле устья скважин, и транспортируются до центрального пункта сбора по двум самостоятельным трубопроводам, а самотечной — потому, что движется нефть от устья скважины до сборного пункта за счет разности геодезических отметок.

Самотечные системы сбора нефти имеют ряд существенных недостатков: из-за низкой скорости движения потока жидкости в них образуются отложения механических примесей, солей, парафина; из-за наличия открытых мерников и резервуаров велики потери газа и легких фракций, достигающие 3% от общего объема нефти. Эти системы трудно автоматизируются, и для их обслуживания необходимо много обслуживающего персонала.

На новых нефтяных месторождениях эксплуатируются различные герметизированные высоконапорные системы сбора нефти, газа и воды.

Технологическая схема системы сбора определяется величиной и формой площади месторождения, рельефом местности, физико-химическими свойствами нефти. На рисунке 26 изображена одна из таких систем, характерная для большого месторождения.

Сырая нефть от устья скважины 1 направляется под собственным давлением по выкидным линиям длиной 1–3 км к групповым замерным установкам (ГЗУ) 12. На ГЗУ происходит отделение нефтяного газа от жидкости и автоматическое измерение количества полученных продуктов. Затем газ вновь смешивается с водой и нефтью; смесь по коллектору 13 длиной до 8 км перемещается на дожимную насосную станцию 14, в составе которой имеются сепараторы первой ступени для отделения газа от нефти. Газ из сепараторов под собственным давлением поступает на ГПЗ 11, а частично дегазированная нефть подается на УПН 9. На УПН осуществляются вторая и третья ступени сепарации газа

от нефти, обезвоживание и обессоливание нефти. Газ с УПН подается на ГПЗ, а вода — на установку очистки воды 17.

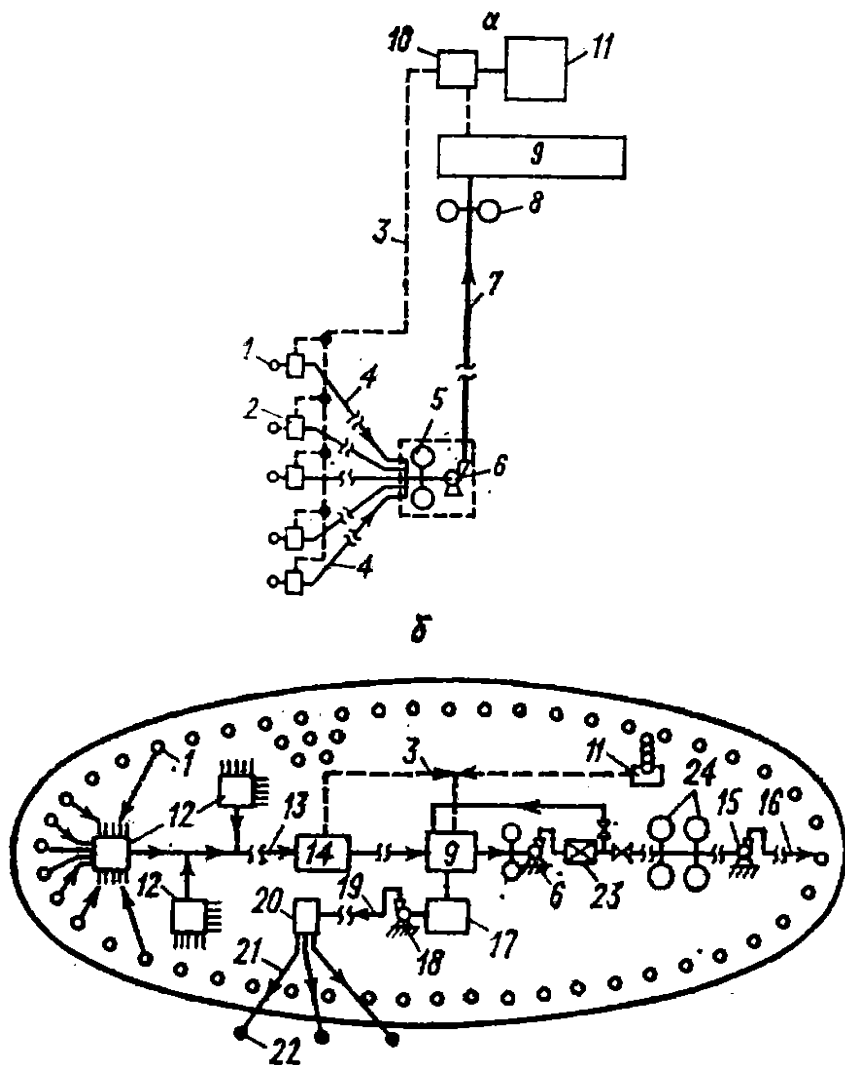


Рис. 2

Системы самотечного (а) и герметизированного (б) сбора нефти, газа и воды на нефтяных промыслах:

1 — скважина; 2 — индивидуальная замерная установка (ИЗУ); 3 — газопровод; 4 — самотечная выкидная линия; 5 — участковые резервуары сборного пункта; 6, 15, 18 — насосы; 7 — сборный коллектор; 8 — сырьевые резервуары; 9 — установка подготовки нефти (УПН); 10 — компрессорная станция; 11 — газоперерабатывающий завод (ГПЗ); 12 — групповые замерные установки (ГЗУ); 13 — сборный коллектор нефти, газа и воды; 14 — дожимная насосная станция; 16 — магистральный нефтепровод; 17 — установка очистки воды; 19, 21 — водоводы; 20 — кустовая насосная станция; 22 — нагнетательные скважины; 23 — автоматизированная установка «Рубин»; 24 — товарные резервуары подготовленной нефти.

Очищенная вода насосами кустовой насосной станции 20 закачивается через нагнетательные скважины 22 в пласт.

Обезвоженная и обессоленная на УПН нефть поступает в герметизированные резервуары, а затем насосами 6 откачивается на автоматизированную установку «Рубин», предназначенную для оценки качества и количества нефти. С установки «Рубин» нефть подается в товарные резервуары 24, из которых насосами направляется в магистральный нефтепровод 16, транспортирующий нефть к нефтеперерабатывающим заводам. Если на установке «Рубин» устанавливают, что нефть не соответствует кондициям, то ее возвращают на УПН.

С помощью герметизированных систем устраняются потери легких фракций нефти, создается возможность транспортирования нефти по всей площади месторождения за счет давления на устье скважин.

Стабилизация нефти

Как уже указывалось, нефть, извлекаемая из земных недр, содержит значительное количество легких углеводородов C_1 – C_4 . Большая часть этих углеводородов может быть потеряна при хранении и транспортировании нефти. Чтобы ликвидировать потери газов, а вместе с ними и легких бензиновых фракций, предотвратить загрязнение атмосферы, необходимо максимально извлечь углеводороды C_1 – C_4 из нефти перед тем, как отправить ее на нефтеперерабатывающие заводы. Процесс удаления легких углеводородов из нефти и нефтяных фракций называется стабилизацией.

В зависимости от конкретных условий и требований, предъявляемых к качеству получаемых продуктов, стабилизация нефти проводится с применением процессов сепарации и ректификации. Сепарация представляет собой процесс извлечения легких фракций однократным и многократным испарением при снижении давления. Как следует из рисунка 2, сепарация осуществляется на индивидуальных замерных установках, дожимных насосных станциях, установках подготовки нефти. В нефти, стабилизированной с применением сепарации, сохраняется до 1,5–2,0% углеводородов C_1 – C_4 . Для более глубокого извлечения легких углеводородов нефть направляют на специальные стабилизационные установки, имеющие в своем составе ректификационные колонны.

Продуктами этих установок являются: а) стабильная нефть; б) газовый конденсат, который передается на центральные газо-фракционирующие установки (ЦГФУ). ЦГФУ включают в состав крупных нефтехимических комбинатов, они предназначены для разделения газового конденсата нескольких стабилизационных установок на индивидуальные углеводороды.

На наиболее крупных отечественных нефтяных месторождениях сооружены комплексные установки по подготовке нефти, на которых производятся обезвоживание, обессоливание и стабилизация нефти.

Обезвоживание и обессоливание нефти

Наличие в нефти, поступающей на переработку, воды и солей вредно сказывается на работе нефтеперерабатывающего завода. При большом содержании воды повышается давление в аппаратуре установок перегонки нефти, снижает-

ся их производительность, расходуется излишняя теплота на подогрев и испарение воды.

Еще более отрицательным действием обладают соли, преимущественно хлориды. Они откладываются в трубах теплообменников и печей, что приводит к необходимости частой очистки труб, снижает коэффициент теплопередачи. Хлориды кальция и магния гидролизуются с образованием соляной кислоты, под действием которой происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок. Наконец, соли, накапливаясь в остаточных нефтепродуктах — мазуте и гудроне, ухудшают их качество.

Следовательно, перед подачей нефти на переработку ее необходимо отделить от воды и солей. Первый этап удаления воды и солей осуществляется на промысловых установках подготовки. В зависимости от степени подготовки на промыслах установлены три группы нефти, различающиеся содержанием остаточной воды (0,5–1,0%) и хлоридов (100–1800 мг/л). На НПЗ проводится второй этап обезвоживания и обессоливания нефти, при котором содержание воды снижается до 0,05–0,1%, а солей — до 3–5 мг/л и ниже.

Как на промысловых, так и на нефтезаводских установках подготовки нефти для обезвоживания и обессоливания используются процессы разрушения нефтяных эмульсий, однако на промыслах разрушаются естественные эмульсии, образовавшиеся в процессе добычи, а на НПЗ — искусственные, специально приготовленные из нефти и свежей воды.

Нефтяные эмульсии

Условия образования эмульсий

Эмульсией называется такая система двух взаимно нерастворимых или не вполне растворимых жидкостей, в которых одна содержится в другой во взвешенном состоянии в виде огромного количества микроскопических капель (глобул), исчисляемых триллионами на литр эмульсии. Жидкость, в которой распределены глобулы, называется дисперсионной средой, а вторая жидкость, распределенная в дисперсионной среде, — дисперсной фазой.

Нефтяные эмульсии имеют цвет от светло-желтого до темно-коричневого. В большинстве случаев они являются эмульсиями типа вода в нефти, в которых дисперсионной средой является нефть, а дисперсной фазой — вода. Такие эмульсии гидрофобны: в воде они всплывают, а в бензине или других растворителях равномерно распределяются. Реже встречаются эмульсии типа нефть в воде, в которых дисперсионной средой служит вода. Такие эмульсии гидрофильны: в воде они равномерно распределяются, а в бензине тонут.

Образование эмульсий связано с поверхностными явлениями. Поверхностный слой жидкости на границе с воздухом или другой жидкостью, как известно, характеризуется определенным поверхностным натяжением, т. е. силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности. Поверхностное натяжение нефти и нефтепродуктов колеблется в пределах 0,02–0,05 Н/м.

Опыты показывают, что добавление некоторых веществ к чистым нефтяным поганам вызывает понижение их поверхностного натяжения на границе с водой. Это явление носит общий характер.

Иногда вещества при растворении даже в очень малых концентрациях существенно уменьшают поверхностное натяжение растворителя. Вещества, способные понижать поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными. Характерная особенность этих веществ в том, что в их состав входят, как правило, углеводородный радикал (гидрофобная часть молекулы) и какая-либо полярная группа (гидрофильная часть молекулы). Понижение поверхностного натяжения двухфазной жидкой системы на границе раздела фаз в результате воздействия полярных веществ объясняется тем, что добавленное вещество распределяется неравномерно в том компоненте системы, который является по отношению к нему растворителем. Концентрация его у поверхности раздела фаз будет более высокой, чем во всем объеме растворителя. Иными словами, добавленное полярное вещество будет адсорбироваться поверхностным слоем растворителя и тем самым уменьшать его поверхностную энергию. В результате на границе раздела фаз образуется адсорбированный слой, который можно рассматривать как пленку молекул поверхностно-активного вещества на поверхности растворителя.

Всякая эмульсия, в том числе и нефтяная, может образоваться только тогда, когда механическое воздействие на смесь двух взаимно нерастворимых жидкостей будет вызывать диспергирование, т. е. дробление жидкости на очень мелкие частицы. Ясно, что чем меньше поверхностное натяжение жидкостей, тем легче будет идти образование капель, т. е. увеличение общей поверхности жидкости, так как оно будет требовать меньшей затраты работы. Однако после перемешивания двух чистых, нерастворимых друг в друге жидкостей стойкость полученной эмульсии обычно невелика. Более тяжелая жидкость осядет на дно, капельки дисперсной фазы, сталкиваясь друг с другом, объединятся в более крупные. Оба эти процесса и приведут к расслаиванию эмульсии на два слоя. Только при очень высокой степени дисперсности, когда диаметр капель дисперсной фазы измеряется десятками долями микрометра (10^{-7} м) и межмолекулярные силы уравнивают гравитационные силы, разрушение эмульсии становится затруднительным.

Иначе обстоит дело, если смесь двух нерастворимых жидкостей находится в условиях, способствующих диспергированию, и в ней присутствует какое-либо поверхностно-активное вещество, понижающее поверхностное натяжение за счет образования адсорбционного слоя. Во-первых, это способствует дроблению капель, а во-вторых (что имеет решающее значение), капли будут окружены не молекулами дисперсионной среды, а прочной пленкой адсорбционного слоя. В этом случае образуются стойкие, трудно расслаивающиеся эмульсии, так как капли дисперсной фазы, защищенные своеобразным панцирем — адсорбционной пленкой, не могут сливаться друг с другом. В некоторых случаях толщина адсорбционной пленки такова, что ее можно рассмотреть в микроскоп.

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются эмульгаторами. Ими являются такие полярные вещества нефти, как

смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтенных кислот, а также различные неорганические примеси.

В образовании стойких нефтяных эмульсий принимают участие различные твердые углеводороды — микrokристаллы парафинов, церезинов и смешанных алкано-циклоалкановых углеводородов, которые, адсорбируясь на поверхности эмульсионных глобул, образуют своеобразную броню. Эмульгаторами в сырой нефти чаще всего являются смолы. Они хорошо растворяются в нефти и не растворяются в воде. Смолы, адсорбируясь на поверхности раздела нефть — вода, попадают в поверхностный слой со стороны нефти и создают прочную оболочку вокруг частиц воды.

Алюминиевые, кальциевые, магниевые и железные мыла нефтяных кислот хорошо растворимы в нефти и ее дистиллятах, поэтому они также способствуют образованию гидрофобных эмульсий. Наоборот, натриевые мыла нефтяных кислот хорошо растворимы в воде и хуже в углеводородах. Поэтому они адсорбируются в поверхностном слое со стороны водной фазы, обволакивают пленкой капельки нефти и так способствуют образованию гидрофильной эмульсии типа нефть в воде.

При наличии эмульгаторов обоих типов возможно обращение эмульсий, т. е. переход их из одного типа в другой. Этим явлением пользуются иногда при разрушении эмульсий.

Свойства нефтяных эмульсий

Нефтяные эмульсии характеризуются следующими физико-химическими свойствами: дисперсностью, вязкостью, плотностью, электрическими свойствами, устойчивостью.

Под дисперсностью понимают степень раздробленности дисперсной фазы в дисперсионной среде. Размеры капелек дисперсной фазы в эмульсиях изменяются от 0,1 до 100 мкм. Вязкость нефтяных эмульсий выше, чем вязкость воды и нефти. Электрическая проводимость эмульсий зависит от содержания воды, дисперсности эмульсии, а также от количества растворенных в воде солей и кислот.

На устойчивость нефтяных эмульсий, т. е. способность в течение определенного времени не разрушаться и не разделяться на нефть и воду, влияют дисперсность, температура смешивающихся жидкостей, наличие в составе эмульсий эмульгаторов.

Способы разрушения нефтяных эмульсий

Механизм разрушения нефтяных эмульсий состоит из нескольких стадий:

- 1) столкновение глобул (частиц) воды;
- 2) слияние глобул в более крупные капли;
- 3) выпадение капель.

Для того чтобы разрушить эмульсии, в промышленной практике применяются следующие методы:

- 1) механические;
- 2) термический;
- 3) химический;
- 4) электрический.

К механическим методам относятся отстаивание, центрифугирование и фильтрование. Процесс отстаивания применяется для отделения основной массы воды в сырьевых резервуарах промысловых систем сбора нефти. Фильтрование и центрифугирование пока не нашли практического применения.

Термический способ основан на применении теплоты. При нагревании эмульсии пленка эмульгатора расширяется и лопается, а капельки жидкости сливаются друг с другом.

Широко используется для разрушения эмульсий химический метод — обработка деэмульгаторами — веществами, которые ослабляют структурно-механическую прочность слоев, обволакивающих капли воды.

В качестве деэмульгаторов применяются различные поверхностно-активные вещества, однако механизм их действия на эмульсии весьма сложен и мало изучен. По характеру поведения в водных растворах деэмульгаторы делятся на ионоактивные и неионогенные. Первые в растворах диссоциируют на катионы и анионы, вторые ионов не образуют. Наилучшим деэмульгирующим действием обладают применяемые в настоящее время на промыслах и НПЗ неионогенные деэмульгаторы — проксамин, диссольван, прогалит, ОЖК (оксигетилированные жирные кислоты).

Электрический способ разрушения эмульсий основан на том, что благодаря воздействию электрического поля создаются благоприятные условия для увеличения вероятности столкновения глобул воды. При попадании нефтяной эмульсии в переменное электрическое поле отрицательно заряженные частицы воды начинают передвигаться внутри капли, которая приобретает грушевидную форму, обращенную острым концом к положительно заряженному электроду. При перемене полярности электродов происходит изменение конфигурации капли. Отдельные капли стремятся передвигаться в электрическом поле по направлению к положительному электроду, сталкиваются друг с другом, сливаются в более крупные капли и осаждаются.

В промышленной практике для удаления воды и солей из нефти широко применяются комбинированные методы разрушения эмульсий — термохимический, электротермохимический и др.

Обезвоживание и обессоливание нефти на промыслах

Наибольшее распространение на промыслах получили методы внутритрубной и термохимической деэмульсации.

Принцип внутритрубной деэмульсации заключается в следующем: в межтрубное пространство эксплуатационных скважин или в начало сборного коллектора подается в количестве 15–20 г на тонну сырой нефти деэмульгатор, который в процессе движения от забоя до установки подготовки нефти разрушает эмульсию. Эффективность процесса зависит от ряда факторов — интенсивности и длительности перемешивания эмульсии с деэмульгатором, температуры потока, количества воды в эмульсии. Применение метода внутритрубной деэмульсации позволило увеличить производительность существующих установок подготовки нефти, улучшить качество подготовки.

Около 80% нефти, добываемой на промыслах нашей страны, подвергается обезвоживанию на термохимических установках. Простейшие установки термохимического обезвоживания работают при атмосферном давлении. К нефти добавляется деэмульгатор, после чего она подогревается и поступает в резервуар для отстаивания. При такой обработке нефти возможны большие потери легких нефтепродуктов во время отстаивания в негерметичных резервуарах.

Электрообессоливание нефти

При термохимическом обезвоживании содержание воды в нефти снижается до 0,5–1,0%, одновременно удаляется значительная часть солей. Однако большинство нефтей нуждается в дополнительной очистке от воды и солей. Такая очистка проводится с помощью электротермохимического метода, в котором сочетаются термохимическое отстаивание и обработка эмульсии в электрическом поле.

Установки электротермохимического удаления из нефти воды и солей называются электрообессоливающими (ЭЛОУ) и сооружаются как на промыслах, так и на НПЗ. В настоящее время ЭЛОУ имеются практически на всех отечественных НПЗ. На многих заводах электрообессоливающие установки смонтированы с установками первичной перегонки нефти и являются их составной частью.

Технологическая схема

Принципиальная технологическая схема отдельно стоящей ЭЛОУ приведена на рисунке 3.

Нефть по трубопроводу поступает из сырьевых резервуаров НПЗ на прием насоса 1. В приемную линию этого насоса подаются также деэмульгатор и слабый содово-щелочной раствор для предотвращения коррозии оборудования. Смесь нефти с деэмульгатором и содово-щелочным раствором прокачивается через теплообменник 2, где нагревается отходящей обессоленной нефтью. Затем сырая нефть дополнительно подогревается в паровом подогревателе 3 и подается в регулируемый смеситель 4, в котором к нефти добавляется вода. Образовавшаяся в результате перемешивания искусственная водонефтяная эмульсия поступает в электродегидратор первой ступени 5, в котором под действием электрического тока происходит разрушение эмульсии и от нефти отделяется основная масса воды и солей (содержание их снижается в 8–10 раз). Из 5 нефть поступает в электродегидратор второй ступени 6 для повторной обработки. Перед 6 в нефть вновь подается вода. Обессоленная нефть из 6 проходит через теплообменник 2, холодильник 8 и подается в резервуары обессоленной нефти. Вода, отделенная в электродегидраторах, направляется в нефтеотделитель 9 для дополнительного отстоя. Уловленная нефть возвращается через емкость 12 на прием сырьевого насоса, а вода после охлаждения сбрасывается в канализацию и передается на очистку.

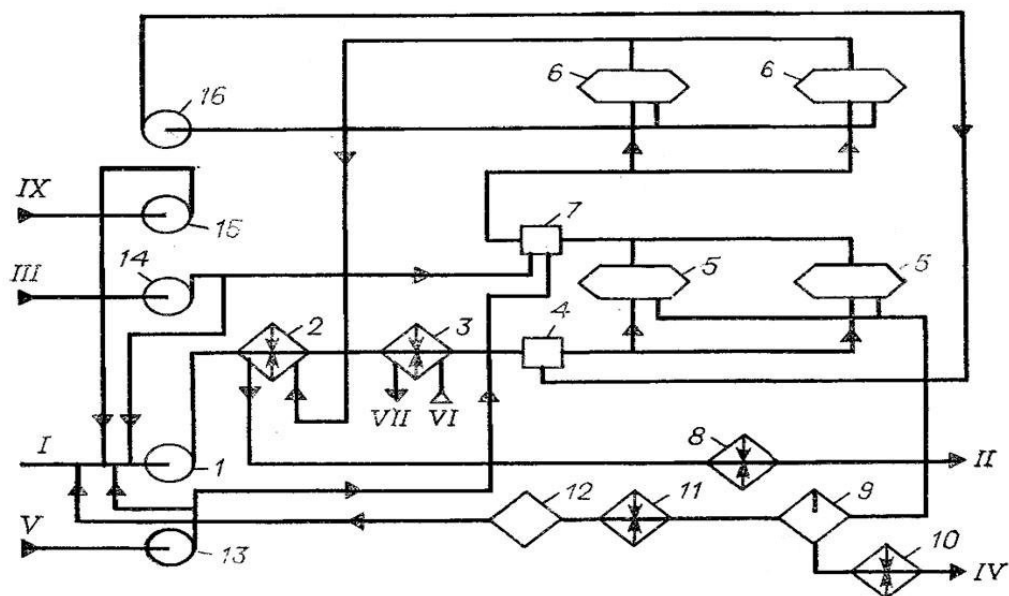


Рис. 3

Схема установки электрообессоливания нефти:

1, 13, 16 — насосы; 2 — теплообменник; 3 — пароподогреватель; 4, 7 — смесители; 5, 6 — электродегидраторы; 8, 10, 11 — холодильники; 9 — нефтеотделитель; 12 — емкость; I — сырая нефть; II — обессоленная нефть; III — деэмульгатор; IV — солевой раствор; V — свежая вода; VI — водяной пар; VII — конденсат; VIII — содово-щелочной раствор.

Технологический режим

Температура и давление процесса обессоливания определяются свойствами обессоливаемой нефти. Легкие нефти с низкой вязкостью, не образующие устойчивых эмульсий, обессоливаются при 80–100°C, но для ряда нефтей, таких, например, как ромашкинская, арланская, мангышлакская, оптимальной считается температура 130–140°C. Следует иметь в виду, что повышение температуры обессоливания увеличивает электрическую проводимость и силу тока, усложняет условия работы изоляторов.

Важное значение имеет равномерная подача в нефть деэмульгатора. Расход деэмульгаторов колеблется от 10 до 30 г/т и зависит от устойчивости образующейся эмульсии воды и нефти. Промышленность выпускает деэмульгаторы в виде концентрированных растворов в органических растворителях, из которых перед применением приготавливают 1–5%-е водные растворы.

Щелочь подается в нефть для подавления коррозии, вызываемой свободным сероводородом, а также для нейтрализации неорганических кислот, попавших в нефть при кислотной обработке скважин. В качестве промывной воды применяются свежая речная вода, паровой конденсат и вода из систем оборотного водоснабжения.

Как показывает опыт работы ЭЛОУ, для глубокого обессоливания необходимо добавлять к нефти до 10–15% промывной воды. При этом образуется такое же количество стоков, которые после многоступенчатой очистки сбрасываются в водоем. Для сокращения расхода пресной воды и уменьшения сброса стоков в водоемы на многих НПЗ внедряются схемы с возвратом промывной воды из второй ступени обессоливания на первую, с возвратом и рециркуляцией воды внутри каждой ступени обессоливания. Последний вариант позволяет уменьшить расход свежей воды в целом по установке до 2,5%.

На некоторых заводах, где особенно малые ресурсы свежей воды, сооружаются установки термического обезвреживания стоков (УТОС). На этих установках соленые стоки ЭЛОУ подвергаются упариванию до получения сухого солевого остатка. Конденсат, полученный при упарке, возвращается в технологический процесс.

Ниже приведены показатели технологического режима установки, обессоливающей смесь ромашкинской и западно-сибирской нефтей.

Температура подогрева нефти, °С	130–140.
Давление в электродегидрататорах, МПа:	
— 1-й ступени	1,6;
— 2-й ступени	1,2.
Напряжение в межэлектродном пространстве, кВ	33.
Расход промывной воды, %:	
— на 1-ю ступень	до 5;
— на 2-ю ступень	до 3.
Содержание воды в нефти, %:	
— до ЭЛОУ	1,0;
— после ЭЛОУ	0,10–0,15.
Содержание солей, мг/л:	
— до ЭЛОУ	до 1800;
— после ЭЛОУ	до 5.

Основная аппаратура установок ЭЛОУ

Главным аппаратом установки является электродегидратор — емкость, снабженная электродами, к которым подводится переменный ток высокого напряжения. В эксплуатации на промысловых и заводских установках ЭЛОУ находятся электродегидраторы различных конструкций; вертикальные, шаровые и горизонтальные.

Вертикальный электродегидратор (рис. 4) представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 3 м, высотой 5 м и объемом 30 м³. Внутри находятся электроды — металлические пластины, подвешенные на фарфоровых изоляторах. Напряжение подается к электродам от двух повышающих трансформаторов мощностью по 5 кВ·А. Напряжение между электродами от 15 до 33 кВ.

Сырье вводится в электродегидратор через вертикальную, вмонтированную по оси аппарата трубу, которая на половине высоты дегидратора заканчивается распределительной головкой. Головка устроена так, что через ее узкую кольцевую щель эмульсия нефти и воды вводится в виде тонкой веерообразной

горизонтальной струи. Обработанная нефть выводится в центре верхнего днища электродегидратора, а отстоявшаяся вода — через нижнее днище.

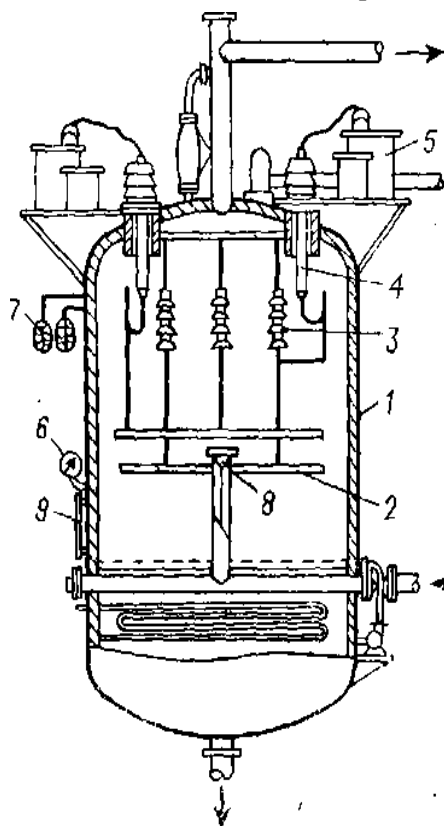


Рис. 4

Вертикальный электродегидратор:

1 — корпус; 2 — электроды; 3, 4 — изоляторы; 5 — трансформаторы; 6 — манометр; 7 — сигнальные лампы; 8 — распределительная головка; 9 — мерное стекло.

Недостатком вертикальных электродегидраторов, приведшим к их вытеснению более современными конструкциями, является низкая производительность, недостаточно высокая температура обессоливания. Из-за низкой производительности на установках ЭЛОУ приходилось соединять параллельно 6–12 аппаратов. На мощных электрообессоливающих установках, построенных в 1955–1970 гг., применяются шаровые электродегидраторы вместимостью 600 м³ с диаметром 10,5 м. Производительность такого дегидратора (рис. 5) равна 300–500 м³/ч. Принцип его действия тот же, что и вертикального аппарата, но вместо одного стояка с распределительной головкой для ввода сырья и одной пары электродов в шаровом электродегидраторе их по три.

Строящиеся в настоящее время установки обессоливания оснащаются горизонтальными электродегидраторами. Конструкция этих аппаратов позволяет проводить обессоливание при давлении до 1,8 МПа и температуре до 160°C. Горизонтальные электродегидраторы (рис. 6) имеют диаметр 3–3,4 м и объем

80 и 160 м³. Повышение расчетного давления и температуры позволяет проводить глубокое обессоливание трудно обессоливаемых нефтей.

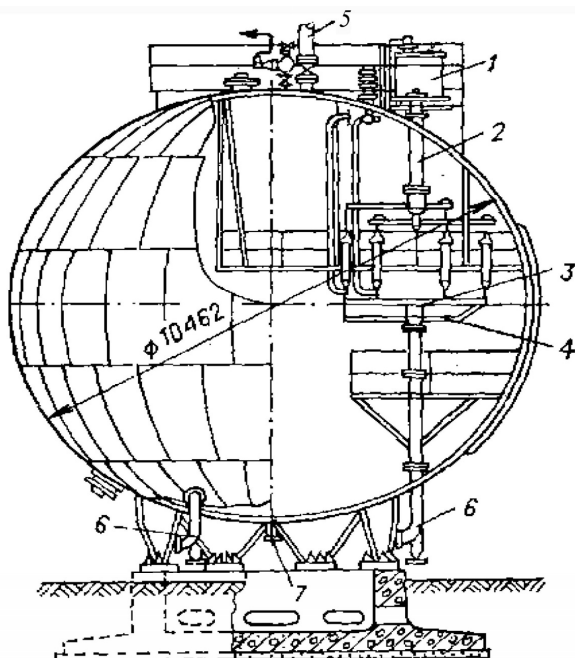


Рис. 5

Шаровой электродегидратор:

1 — трансформатор; 2, 4 — распределительные головки; 3 — электрод; 5 — штуцер для вывода обессоленной нефти; 6 — штуцер для ввода сырой нефти; 7 — штуцер для дренажа.

Электроды в горизонтальном электродегидраторе расположены почти посредине аппарата. Они подвешены горизонтально друг над другом. Расстояние между ними составляет 25–40 см.

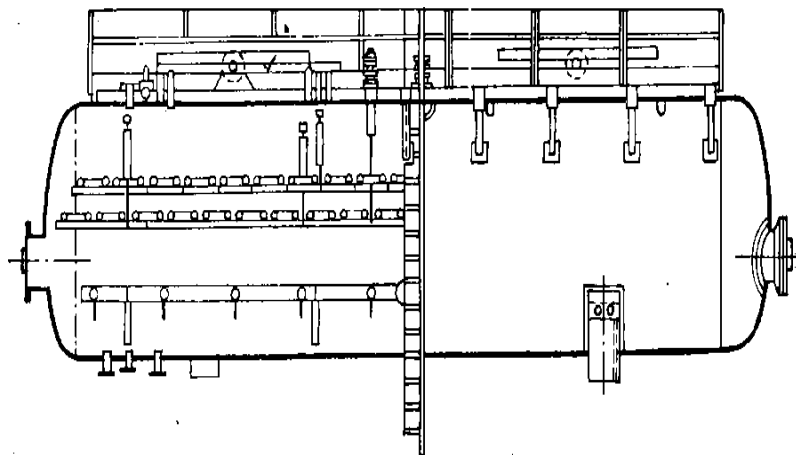


Рис. 6

Горизонтальный электродегидратор типа ЭГ

Ввод сырья в горизонтальный электродегидратор осуществляется через расположенный вдоль аппарата горизонтальный маточник. Поступая в аппарат, нефть попадает в слой отстоявшейся воды, а затем — в зону под электродами, в межэлектродное пространство и, наконец, в зону над электродами. В верхней части дегидратора располагаются выкидные коллекторы обработанной нефти. Достоинствами этой конструкции являются: большой путь движения нефти и время ее пребывания в аппарате, так как ввод сырья расположен значительно ниже, чем в других электродегидраторах. При этом значительно улучшаются условия отстаивания воды.

Кроме того, в горизонтальном электродегидраторе крупные частицы воды выпадают из нефти еще до попадания в зону сильного электрического поля, расположенную в межэлектродном пространстве. Поэтому в нем можно обрабатывать нефть с большим содержанием воды, не опасаясь чрезмерного увеличения силы тока между электродами.

Техника безопасности

При обслуживании электрообессоливающих установок персонал имеет дело с аппаратами, в которых поддерживается высокое напряжение электрического тока. Это обстоятельство создает повышенную опасность установок ЭЛОУ. Верхняя площадка на электродегидраторах, где расположены трансформаторы и реактивные катушки, имеет сетчатое и решетчатое ограждение. На лестнице, служащей для подъема на электродегидратор, предусматривается блокировочное устройство, отключающее главную цепь электропитания при открытии дверцы лестницы. Устройства для отключения напряжения при понижении уровня нефти в электродегидраторах имеет каждый из этих аппаратов.

Ремонт оборудования, установленного на верхней площадке и внутри электродегидратора, можно проводить только после снятия напряжения, тщательного вентилирования помещения дегидраторов (если они размещены в здании).

При возникновении пожара на электрооборудовании напряжение должно быть немедленно снято.

Экономические показатели обезвоживания и обессоливания нефти

Содержание воды в нефти при ее подготовке на промыслах снижается с 10–50% до 0,5–1,5%, степень обессоливания зависит от системы подготовки нефти на промысле. В нефти, поступающей на ЭЛОУ, содержится от 40–60 до 3000 мг/л солей. При обессоливании на заводских ЭЛОУ содержание солей снижается до 3–20 мг/л, а воды — до 0,1%.

Глубокое обессоливание нефти позволяет значительно продлить безостановочный пробег установок переработки нефти, снизить расход металла на замену оборудования, уменьшить энергетические расходы. Экономия от переработки нефти с содержанием 5 мг/л солей по сравнению с нефтью, содержащей 20 мг/л солей, составляет около 40 млн руб. на каждые 100 млн т перерабатываемой нефти. Необходимо, чтобы содержание солей в обессоленной нефти перед подачей на первичную перегонку не превышало 2–3 мг/л. Однако добиться этого можно, если на заводы будет поступать нефть, содержащая не более 40–

60 мг/л солей, т. е. на промыслах будет проводиться не только обезвоживание, но и частичное обессоливание нефти.

На промысловых обессоливающих установках из нефти удаляются наиболее крупные и легкоразрушаемые глобулы эмульсий. При перекачках и хранении нефти водонефтяная эмульсия дополнительно стабилизируется и становится трудно разрушаемой, что усложняет решение проблемы обессоливания нефти на НПЗ.

При обессоливании на промыслах гораздо проще, чем на НПЗ, решается задача очистки сточных вод обессоливания. Воду после несложной и недорогой подготовки можно направить обратно в скважины на самом промысле. На заводе же для очистки воды приходится сооружать специальные очистные сооружения, так как эта вода должна сбрасываться в водоем. Кроме того, следует учитывать, что при транспортировке необессоленной и необезвоженной нефти затрачиваются большие средства на перевозку балласта (воды и солей).

Значительным резервом снижения себестоимости подготовки нефти к переработке на НПЗ является объединение (комбинирование) установок обессоливания с первичной перегонкой нефти. При комбинировании теплота отходящих продуктов перегонной установки используется для подогрева нефти перед обессоливанием.

Сортировка и смешение нефтей

Нефти различных месторождений отличаются по своему химическому составу и товарным свойствам. Из некоторых нефтей можно получить без дополнительной обработки высокооктановый бензин; другие, в частности мангышлакский тип, содержат в большом количестве парафиновые углеводороды, являющиеся ценным нефтехимическим сырьем.

Схема переработки нефти на заводе, выбор тех или иных технологических процессов зависят от качества нефти. Например, при переработке сернистых нефтей в состав завода включаются установки по очистке продукции от серы, при переработке парафинистых нефтей — установки депарафинизации.

Но вводить отдельную перекачку нефтей в зависимости от их сортов нерационально, так как это усложнит нефтепромысловое хозяйство, увеличит размеры резервуарного парка, приведет к созданию сложной системы нефтепроводов. Поэтому на практике нефти смешиваются в районах добычи и направляются на переработку в виде смеси.

Смешивать нефти рекомендуется после проведения комплекса исследовательских работ. Иначе может произойти обесценивание получаемой продукции. Например, если смешать сернистую и малосернистую нефть, то не удастся получить малосернистый нефтяной кокс, являющийся особо ценным и дефицитным продуктом.

На переработку поступают искусственные сорта нефтей с заданным качеством, приготавливаемые в соответствии с определенной рецептурой. Смеси готовятся таким образом, чтобы добавлением более высококачественных сортов компенсировать недостатки менее качественных нефтей. Например, смешением высокосернистых и сернистых нефтей Волго-Уральского района и Запад-

ной Сибири с бессернистой, но высокопарафинистой нефтью Мангышлакского полуострова получают смесь, близкую по качеству к татарской нефти типа ромашкинской. Благодаря такому приготовлению искусственной нефтесмеси, перерабатывающие предприятия получают стабильное сырье, зная, какого выхода товарных продуктов следует ожидать.

3.2. Теоретические основы процессов перегонки нефти и газа

Нефть, как уже было указано, представляет собой чрезвычайно сложную смесь взаимно растворимых органических веществ. Разделить ее нацело на составляющие компоненты практически невозможно, но этого для промышленного применения нефтепродуктов и не требуется. На практике нефть делят на фракции, отличающиеся по пределам выкипания. Это разделение проводится на установках первичной перегонки нефти с применением процессов дистилляции и ректификации.

Полученные фракции служат сырьем для дальнейшей переработки или используются как товарные продукты. Первичная перегонка — первый технологический процесс переработки нефти. Установки первичной перегонки имеются на каждом НПЗ.

Дистилляция. Дистилляцией, или перегонкой, называется процесс разделения смеси взаимно растворимых жидкостей на фракции, которые отличаются по температурам кипения как друг от друга, так и от исходной смеси. При перегонке смесь нагревается до кипения и частично испаряется. Получаемые пары отбираются и конденсируются. Перегонкой получают дистиллят и остаток, которые по составу отличаются от исходной смеси.

Перегонка может быть осуществлена однократным, многократным или постепенным испарением.

При однократном испарении в течение всего времени нагревания смеси продуктов до определенной конечной температуры образующиеся пары не выводятся из системы и остаются в контакте с жидкостью. После того как сообщение тепла заканчивается, вся парожидкостная смесь выводится в сепаратор. Здесь образовавшиеся пары в один прием (однократно) отделяются от жидкости.

При многократном осуществлении процесса разделение фаз проводится в несколько приемов. Многократное испарение состоит из повторяющегося несколько раз процесса однократного испарения. Первоначально происходит отделение паров от жидкости, а затем — на второй ступени — жидкая фаза, оставшаяся при отделении паров в первой ступени, вновь испаряется и т. д.

При постепенном испарении образующиеся пары по мере их образования непрерывно выводятся из перегонного аппарата. Постепенное испарение применяется при лабораторной перегонке нефти из колбы, а в промышленной практике прежде использовалось при перегонке на кубовых установках.

Процесс однократного испарения обладает преимуществами перед постепенным испарением. При однократном испарении низкокипящие фракции, пе-

рейдя в пары, остаются в аппарате, снижают парциальное давление испаряющихся высококипящих фракций, что дает возможность вести перегонку при более низких температурах.

При постепенном испарении, наоборот, легкие фракции отгоняют сначала, а тяжелые — в конце. Поэтому легкие фракции, которые превратились в пары и были выведены из аппарата, не влияют на температуру кипения тяжелых фракций. Благодаря влиянию легких фракций, применяя однократное испарение, можно снизить конец кипения перегоняемого сырья на 50–100°C по сравнению с постепенным испарением.

На современных установках перегонка нефти проводится с применением однократного испарения.

Как известно, в составе нефти имеются углеводороды, кипящие при атмосферном давлении в интервале температур 400–500°C и выше, в то время как термическая стабильность углеводородов сохраняется только до 380–400°C. При более высокой температуре начинается процесс разложения — крекинга углеводородов, причем наиболее высококипящие углеводороды нефти обладают наименьшей термической стабильностью.

Для того чтобы избежать разложения углеводородов, надо понизить температуру их кипения. Это достигается перегонкой нефти под вакуумом. Нефтяная фракция, выкипающая при атмосферном давлении в интервале температур 450–500°C, может быть перегнана под вакуумом (остаточное давление 3–5 кПа) при 200–250°C.

Для понижения температуры кипения в практике нефтепереработки применяют также перегонку с водяным паром, который снижает парциальное давление углеводородов.

Ректификация. При однократном испарении взаимно растворимых жидкостей и последующей конденсации паров получают две фракции: легкую, в которой содержится больше низкокипящих фракций, и тяжелую, в которой содержится меньше низкокипящих фракций, чем в исходном сырье. Следовательно, при перегонке происходит обогащение одной фазы низкокипящими, а другой — высококипящими компонентами. Однако достичь требуемого разделения компонентов нефти и получить конечные продукты, кипящие в заданных температурных интервалах, с помощью перегонки нельзя. Поэтому после однократного испарения нефтяные пары подвергаются ректификации.

Ректификацией называется диффузионный процесс разделения жидкостей, различающихся по температурам кипения, за счет противоточного многократного контактирования паров и жидкости.

Контактирование паров и жидкости осуществляется в вертикальных цилиндрических аппаратах — ректификационных колоннах, снабженных специальными устройствами — ректификационными тарелками или насадкой, позволяющими создать тесный контакт между паром, поднимающимся вверх по колонне, и жидкостью, стекающей вниз.

В среднюю часть в виде пара, жидкости или парожидкостной смеси подается сырье, которое необходимо разделить на две части — высококипящую и низкокипящую.

Зона, в которую подается сырье, носит название эвапорационной, так как в ней происходит эвапорация — однократное испарение нагретой в печи или теплообменнике смеси на паровую и жидкую фазы. В некоторых случаях эвапорационная зона отделена от колонны, и эвапорация производится в самостоятельном аппарате. Однако у большинства колонн, в частности на установках первичной перегонки, однократное испарение и ректификация совмещаются.

В работающей ректификационной колонне через каждую тарелку проходят четыре потока:

- 1) жидкость — флегма, стекающая с вышележащей тарелки;
- 2) пары, поступающие с нижележащей тарелки;
- 3) жидкость — флегма, уходящая на нижележащую тарелку;
- 4) пары, поднимающиеся на вышележащую тарелку.

Пары и жидкость, поступающие на тарелку, не находятся в состоянии равновесия, однако, вступая в соприкосновение, стремятся к этому состоянию. Жидкий поток с вышележащей тарелки поступает в зону более высокой температуры, и поэтому из него испаряется некоторое количество низкокипящего компонента, в результате чего концентрация последнего в жидкости уменьшается. С другой стороны, паровой поток, поступающий с нижележащей тарелки, попадает в зону более низкой температуры, и часть высококипящего продукта из этого потока конденсируется, переходя в жидкость. Концентрация высококипящего компонента в парах таким образом понижается, а низкокипящего — повышается. Фракционный состав паров и жидкости по высоте колонны непрерывно изменяется.

Часть ректификационной колонны, которая расположена выше ввода сырья, называется концентрационной, а ниже — отгонной.

В обеих частях колонны происходит один и тот же процесс ректификации. С верха концентрационной части в паровой фазе выводится целевой продукт необходимой чистоты — ректификат, а с низа — жидкость, еще в заметной степени обогащенная низкокипящим компонентом. В отгонной части из этой жидкости окончательно отпаривается низкокипящий компонент. В виде жидкости с низа этой части колонны выводится второй целевой компонент — остаток.

Для нормальной работы ректификационной колонны необходимо, чтобы с верха колонны на нижележащие тарелки непрерывно стекала жидкость (флегма). Поэтому часть готового продукта (ректификата) после конденсации возвращается на верхнюю тарелку колонны в виде так называемого орошения. С другой стороны, для нормальной работы колонны необходимо, чтобы с низа колонны вверх непрерывно поднимались пары. Чтобы создать в колонне паровой поток, часть уходящего из колонны остатка подогревается, испаряется и возвращается обратно в колонну.

Ректификационные колонны подразделяются на простые (полные и неполные) и сложные.

На рисунке 7 изображена схема так называемой простой колонны, состоящей из концентрационной и отгонной частей и имеющей два вывода продук-

тов — с верха и низа. Ректификат (дистиллят) выводится в парообразном состоянии с верха колонны. Остаток (кубовая жидкость) выводится с низа колонны.

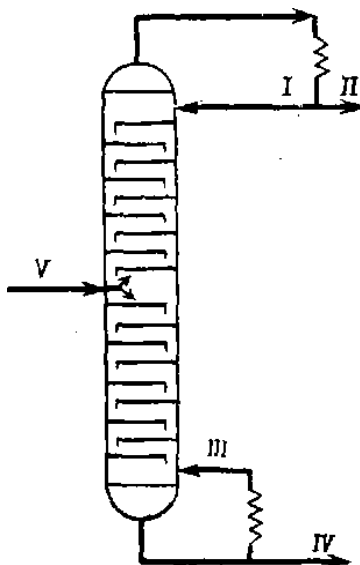


Рис. 7

Схема ректификационной колонны:

I — холодное орошение; *II* —ректификат; *III* — циркулирующая горячая струя; *IV* — остаток; *V* — сырье.

Существуют колонны, в которых имеется только концентрационная часть, когда сырье вводится под нижнюю тарелку колонны в паровой фазе, или только отгонная, когда сырье подается на верхнюю тарелку в жидкой фазе.

На современных установках по переработке нефти наряду с простыми колоннами широкое распространение получили сложные колонны, в которых как бы совмещается несколько простых колонн (рис. 8). Сырье в таких колоннах поступает в среднюю часть одной из секций (см. рис. 8, секция 1) и разделяется на жидкую и паровую фазы.

Жидкая фаза опускается по тарелкам нижней (отгонной) части секции, и при этом из нее отгоняются легкие фракции.

Паровая фаза поднимается по тарелкам верхней концентрационной части секции 1, постепенно облегчаясь по составу, и затем поступает в секцию 2. Секция 1 представляет собой полную ректификационную колонну,ректификат которой служит сырьем секции 2. В секции 2 от смеси отделяется фракция, которая частично перетекает в секцию 1, а частично поступает в отдельно расположенную отгонную часть. Здесь фракция дополнительно ректифицируется. Ректификат секции 2 является сырьем секции 3.

В секциях 3 и 4 отделяются в виде боковых погонов еще две фракции. Как секция 2, так и секции 3 и 4 представляют собой концентрационные части простых колонн. Отгонные части этих колонн выделены в самостоятельные колонны, которые обычно именуются отпарными или стриппингами. Готовые

продукты отбираются с низа отгонных секций, а отогнанные легкие фракции отводятся в основную колонну, с верха которой уходит самый легкий дистиллят.

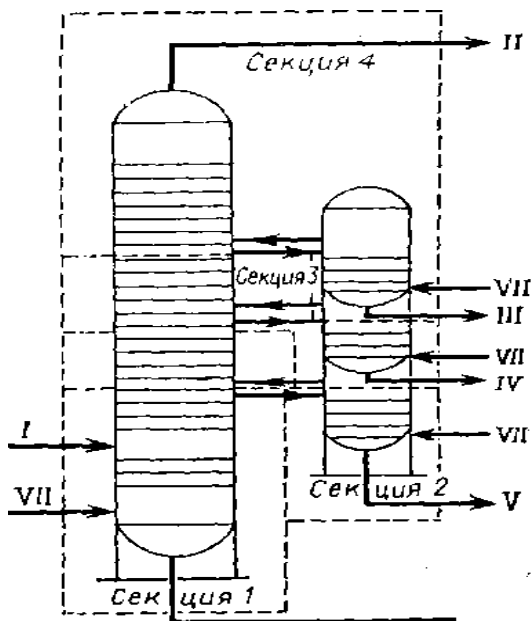


Рис. 8

Схема сложной ректификационной колонны с выносными отгонными секциями:

I — сырье; *II* — ректификат; *III*, *IV*, *V* — боковые погоны; *VI* — остаток; *VII* — водяной пар.

Сложные колонны применяются в тех случаях, когда не требуется особенно высокой четкости разделения продуктов. Для четкого и сверхчеткого фракционирования (при вторичной перегонке бензинов, газоразделении) обычно устанавливается несколько простых ректификационных колонн, в каждой из которых выделяются один или два целевых компонента.

3.3. Технология атмосферной и вакуумной перегонки

Первичная перегонка нефти на трубчатых установках осуществляется при атмосферном давлении и под вакуумом. При перегонке нефти на трубчатых установках, работающих при атмосферном давлении, из нефти выделяют светлые дистилляты — бензиновый, керосиновый, дизельный. Остатком от перегонки при атмосферном давлении является мазут — фракция, перегоняющаяся выше 330–350°C. Эти установки носят название атмосферная трубчатая установка (АТ).

Для того чтобы выделить более высококипящие нефтяные фракции, мазут подвергается перегонке на установках, работающих с применением вакуума (ВТ). Остатком от перегонки мазута является гудрон.

В зависимости от общей схемы НПЗ и свойств поступающей для переработки нефти сооружаются либо установки атмосферной перегонки, либо уста-

новки, сочетающие атмосферную и вакуумную перегонку, — атмосферно-вакуумные трубчатые установки (АВТ).

В тех случаях, когда на заводе необходимо получить максимальное количество светлых продуктов, перегонку ведут до гудрона. Выделенные из мазута темные дистиллятные фракции и гудрон затем используют для получения более легких нефтепродуктов методами крекинга, коксования и др. Перегонку до гудрона проводят и в том случае, если на заводе организуется производство нефтяных масел, кокса, битума. Если же требуется получить максимальное количество котельного топлива, то ограничиваются перегонкой до мазута.

Ассортимент продуктов атмосферных и атмосферно-вакуумных установок

В результате первичной перегонки нефти при атмосферном давлении получают следующие продукты.

1. Сжиженный углеводородный газ, состоящий в основном из пропана и бутана. Количество продукта зависит от того, насколько глубоко была стабилизирована нефть на промысловых установках. При переработке нефти с большим содержанием газа пропан-бутановая фракция выводится с перегонной установки не только в жидком, но и в газообразном виде. После очистки от сернистых соединений прямогонный сжиженный газ может использоваться как бытовое топливо. Прямогонный газ является также сырьем газофракционирующих установок.

2. Бензиновая фракция. Перегоняется в пределах 30–180°C. Используется в качестве компонента товарного автобензина, как сырье установок каталитического риформинга.

3. Керосиновая фракция. Перегоняется в пределах 120–315°C. Используется в качестве топлива реактивных авиационных двигателей, для освещения, как горючее тракторных карбюраторных двигателей. Подвергается дополнительной обработке на установках гидроочистки, щелочной очистки или демеркаптанизации с целью очистки от сернистых соединений и улучшения эксплуатационных качеств, в частности термической стабильности.

4. Дизельная фракция. Перегоняется в пределах 180–350°C. Ранее дизельную фракцию называли атмосферным газойлем. Фракция используется как топливо для дизельных двигателей, установленных на автомобилях, тракторах, тепловозах, судах морского и речного флота. Дизельная фракция, полученная из сернистых нефтей, нуждается в очистке от серы, которая проводится с применением гидрогенизационного метода.

5. Мазут — остаток, получаемый при атмосферной перегонке нефти. Температура начала кипения 330–350°C. Используется в качестве котельного топлива, является сырьем установок термического крекинга.

Ассортимент продуктов вакуумной перегонки мазута зависит от варианта переработки нефти. Существуют две схемы переработки мазута: масляная и топливная. При масляной схеме получают несколько фракций — вакуумных дистиллятов, при топливной — одну.

Число вакуумных дистиллятов при масляной схеме переработки мазута определяется типом перерабатываемой нефти и равно 2–3. Каждый из дистил-

лятов затем подвергается очистке, очищенные продукты смешиваются в различных соотношениях для получения тех или иных сортов масел.

Вакуумный дистиллят, вырабатываемый при топливной схеме переработки мазута, перегоняется при 350–500°C и используется как сырье каталитического крекинга или гидрокрекинга. Эту фракцию иногда называют вакуумным газойлем.

6. Гудрон — остаток от перегонки нефти, перегоняется при температуре выше 500°C. Это — высоковязкий продукт, застывающий при 30–40°C. Он используется как сырье установок термического крекинга, коксования, производства битума и высоковязких масел.

Типы установок

Атмосферные и вакуумные трубчатые установки существуют независимо друг от друга или комбинируются в составе одной установки.

Атмосферные трубчатые установки подразделяются в зависимости от их технологической схемы на установки с однократным и двукратным испарением нефти. Принципиальная схема установки с однократным испарением приводится на рисунке 9а. Нефть пропускается сырьевым насосом через теплообменники и трубчатую печь в ректификационную колонну. В эвапорационном пространстве происходит однократное испарение нефти. Пары нефти затем разделяют ректификацией на целевые фракции, а из жидкости также с применением процесса ректификации удаляют легкокипящие фракции.

Схема установки с двукратным испарением приводится на рисунке 9б. Нагретая в теплообменнике нефть подается в так называемую отбензинивающую колонну. В эвапорационном пространстве этой колонны происходит испарение нефти. Поскольку нефть нагрета только до 200–240°C, количество образующихся паров невелико, и в них в основном содержатся бензиновые фракции. На ректификационных тарелках концентрационной части колонны бензин отделяется от более тяжелых фракций и в виде паров уходит из колонны. Вместе с парами бензина удаляются пары воды, поступившей на установку первичной перегонки с нефтью, и газы.

Полуотбензиненную нефть забирают насосом и через трубчатую печь подают в основную, атмосферную колонну, где происходит повторное испарение нефти и ректификация паров с выделением тяжелого бензина (смешиваемого затем с бензином, получаемым в отбензинивающей колонне), керосиновой и дизельной фракции. Остатком является мазут.

Достоинством схемы с однократным испарением является то, что легкие и тяжелые фракции испаряются совместно. Это способствует более глубокому отделению тяжелых компонентов при относительно низких (300–325°C) температурах подогрева нефти. Установки однократного испарения компактны, имеют малую протяженность трубопроводов, требуют меньше топлива, чем другие установки.

Недостатки схемы с однократным испарением следующие:

— при перегонке нефтей с повышенным (выше 15%) содержанием бензиновых фракций значительно увеличивается давление в теплообменниках и тру-

бах печного змеевика, что приводит к необходимости применять более прочную и металлоемкую аппаратуру, увеличивать давление в линии нагнетания сырьевого насоса;

— если на перегонку подается нефть, из которой плохо удалена вода, то это также приводит к повышению давления в печи и может вызвать повреждение фланцевых соединений печных труб;

— если перегоняемая нефть недостаточно хорошо обессолена, то при ее нагреве в трубах печи будут отлагаться минеральные соли, из-за этого происходят местные перегревы в змеевиках печей, что в конечном итоге может приводить к аварии — прогару труб.

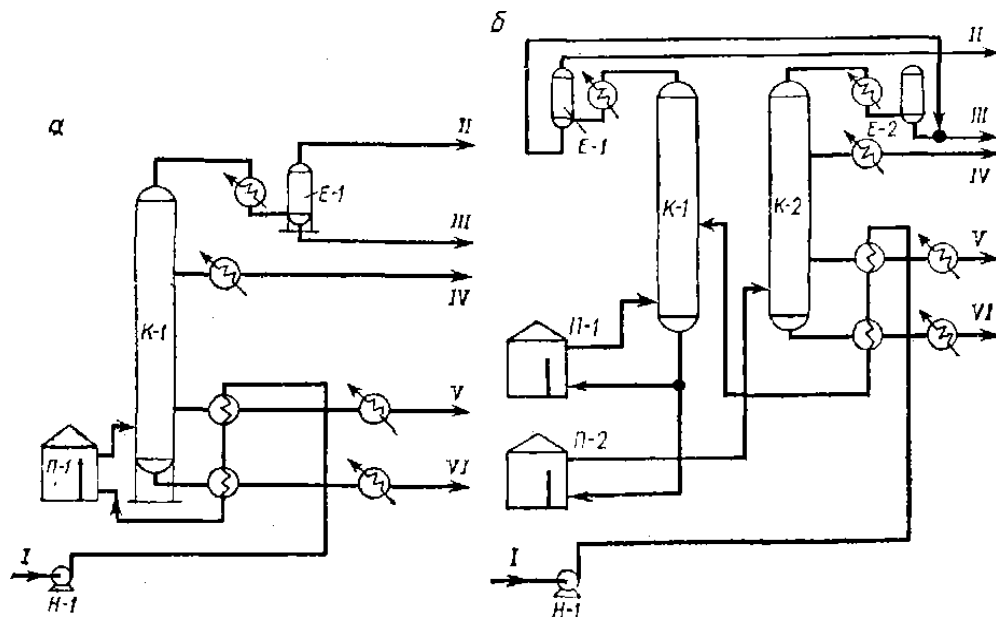


Рис. 9

Схема атмосферной перегонки с однократным (а) и двукратным (б) испарением нефти:

I — нефть; *II* — газ; *III* — бензин; *IV* — керосин; *V* — дизельная фракция; *VI* — мазут.

При двукратном испарении газ, вода и значительная часть бензина удаляются из нефти до ее поступления в печь. Это обстоятельство облегчает условия работы как печи, так и основной ректификационной колонны и является основным преимуществом схемы с двукратным испарением. Схема с двукратным испарением особенно удобна в тех случаях, когда часто происходит изменение типа перерабатываемой нефти. На установках двукратного испарения устранены недостатки, характерные для установок однократного испарения.

Однако, чтобы достичь такой же глубины отбора дистиллятов, как при однократном испарении, нефть на установках двукратного испарения приходится нагревать до более высокой температуры (360–370°C). На установке с двукратным испарением удваивается количество ректификационных колонн, загрузочных насосов, растут размеры конденсационной аппаратуры.

На установках и блоках вакуумной перегонки также применяются схемы однократного и двукратного испарения (рис. 10).

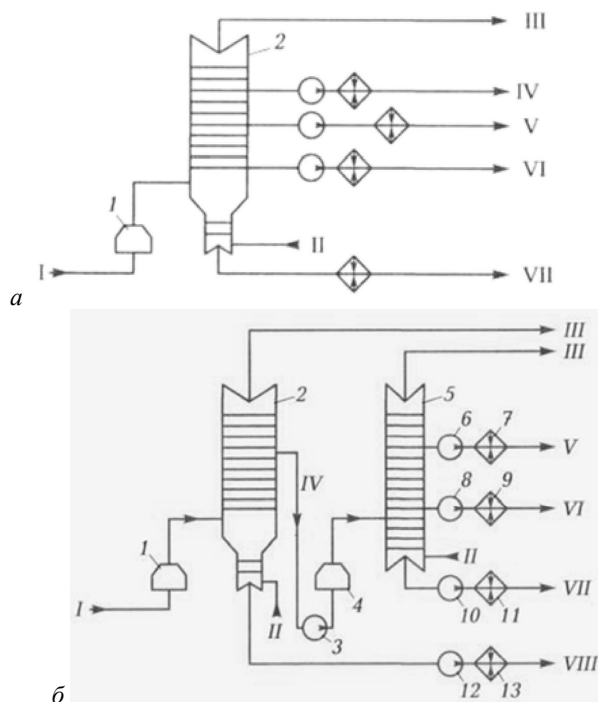


Рис. 10

Схемы вакуумной перегонки мазута:

а — с однократным испарением: *1* — печь; *2* — вакуумная колонна; *I* — мазут; *II* — водяной пар; *III* — несконденсированные газы и пары; *IV*, *V*, *VI* — масляные дистилляты; *VII* — гудрон; *б* — с двукратным испарением: *1*, *4* — печь; *2*, *5* — вакуумные колонны; *3*, *6*, *8*, *10*, *12* — насосы; *7*, *9*, *11*, *13* — теплообменники; *I* — мазут; *II* — водяной пар; *III* — несконденсированные газы и пары; *IV* — вакуумный дистиллят; *V*, *VI*, *VII* — масляные дистилляты; *VIII* — гудрон.

Наиболее распространены блоки с однократным испарением мазута (рис. 10*а*). Они построены на большинстве отечественных НПЗ. Но, как показал опыт эксплуатации, на таких блоках не удастся получить хорошо отректифицированные вакуумные дистилляты с четкими пределами перегонки, необходимые для получения высококачественных масел. Среднее значение «налегания» температур выкипания смежных вакуумных дистиллятов составляет 70–130°C.

На нижних тарелках могут уменьшиться глубина отбора и ухудшиться качество дистиллятов. Более рациональный путь улучшения качества вакуумных дистиллятов — перегонка по схеме двукратного испарения (рис. 10*б*, *в*).

Схема, приведенная на рисунке 10*б*, предусматривает отбор в первой вакуумной колонне широкой масляной фракции, которая после нагрева в печи разделяется во второй колонне на фракции с более узкими пределами перегонки.

По варианту, изображенному на рисунке 10*в*, в первой вакуумной колонне от мазута отделяется в виде бокового погона легкий масляный дистиллят.

Остаток — полугудрон — вновь нагревается в печи и подается во вторую колонну, в которой отбираются остальные дистилляты.

При двухступенчатой вакуумной перегонке расходуются дополнительные количества топлива, пара, электроэнергии. Однако достигаемое улучшение качества масляных дистиллятов, а в конечном итоге и товарных масел компенсирует эти затраты. Среднее значение налегания температур выкипания снижается до 30–60°C.

Технологическая схема установки ЭЛОУ-АВТ

На НПЗ применяются все описанные выше схемы перегонки нефти и мазута, строятся отдельно стоящие установки атмосферной и вакуумной перегонки, комбинированные атмосферно-вакуумные трубчатые установки.

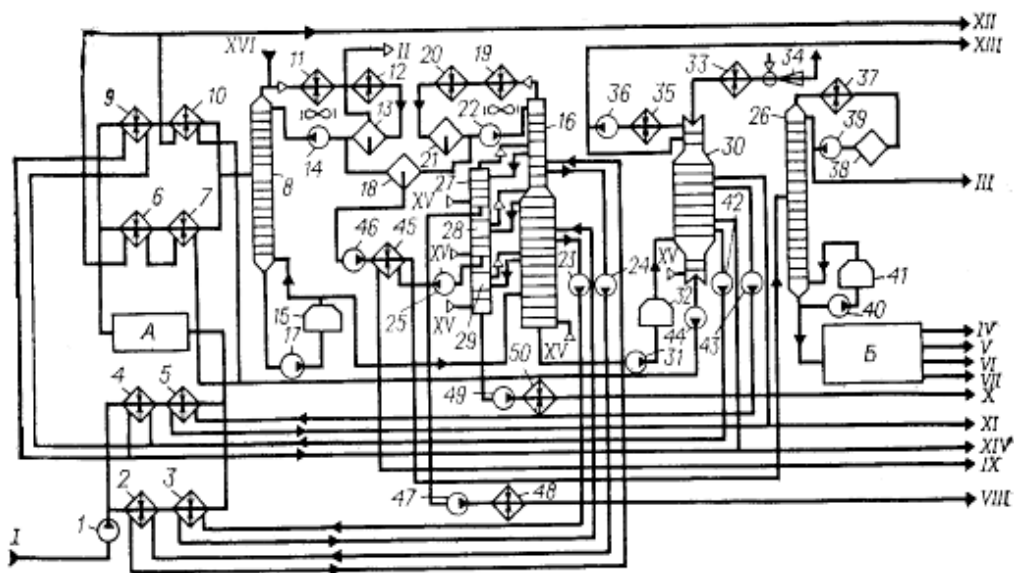


Рис. 11

Технологическая схема атмосферно-вакуумной трубчатой установки ЭЛОУ-АВТ:

1, 14, 17, 22–25, 31, 36, 39, 40, 42–44, 46, 47, 49 — насосы; 2–7, 9, 10, 45 — теплообменники; 8, 16, 26–30 — колонны; 11, 12, 19, 20, 33, 37 — конденсаторы-холодильники; 13, 18, 21, 38 — емкости; 15, 32, 41 — трубчатые печи; 34 — эжектор; 35, 48, 50 — холодильники; А — блок электродегидраторов; Б — блок вторичной перегонки бензина; I — нефть; II — газ; III — головка стабилизации; IV–VII — узкие бензиновые фракции; VIII — фракция 180–230°C; IX — фракция 230–280°C; X — фракция 280–350°C; XI — фракция 350–500°C; XII — гудрон (фракция выше 500°C); XIII — фракция ниже 350°C; XIV — фракция выше 400°C; XV — водяной пар; XVI — ингибитор коррозии.

Нефть, поступающая на установку, забирается насосом 1 и двумя потоками проходит через сырьевые теплообменники. Первый поток нефти подогревается за счет теплообмена с верхним (в 2) и нижним (в 3) циркулирующими орошениями колонны 16. Второй поток проходит через теплообменники 4 и 5, где подогревается нижним и средним циркулирующими орошениями вакуум-

ной колонны 30. Затем оба потока нефти смешиваются и поступают в электродегидраторы.

Обезвоженная и обессоленная нефть после электрообессоливания вновь делится на два потока и поступает в теплообменники. Первый поток нефти нагревается в 6 и 7 гудроном, второй в 9 — нижним циркулирующим орошением колонны 30 и в 10 — гудроном. Затем нефть поступает в отбензинивающую колонну 8.

Верхний продукт колонны 8 — легкая бензиновая фракция — охлаждается в воздушном и водяном холодильниках 11, 12, после чего поступает в рефлюксную емкость 13, из которой часть бензина насосом 14 возвращается в колонну в качестве орошения (флегмы), а балансовое количество самотеком под собственным давлением поступает в емкость 18.

Нижний продукт колонны 8 — частично отбензиненная нефть — забирается насосом 17 и направляется в трубчатую печь 15. Из печи выходят два потока нагретой до 360°C нефти, один из которых возвращается в колонну 8, внося дополнительное количество теплоты, необходимой для ректификации, а второй поступает в атмосферную колонну 16.

В атмосферной колонне 16 отбирается три боковых погона — керосиновый (фракция 180–230°C), легкий дизельный (фракция 230–280°C), тяжелый дизельный (фракция 280–350°C). Наличие трех боковых отборов позволяет сделать работу установки более гибкой, расширить ассортимент получаемых дизельных топлив.

Эти погоны поступают первоначально в отпарные колонны 27, 28, 29. В отпарных колоннах в присутствии водяного пара из боковых погонов удаляются легкие фракции. Освобожденные от легких фракций целевые продукты через теплообменники 45, 48, 50 насосами 25, 47, 49 выводятся с установки, а пары легких фракций и водяной пар возвращаются в колонну 16.

Для снижения температуры низа колонны 16 и более полного извлечения из мазута светлых продуктов ректификация в колонне проводится в присутствии водяного пара. Водяной пар подается в нижнюю часть колонны.

Для улучшения условий работы колонны 16 и снятия избыточной теплоты в колонне предусмотрен вывод двух циркуляционных орошений — верхнего и нижнего. Орошения забираются насосами 23 и 24, прокачиваются через теплообменники подогрева нефти 2 и 3, а затем возвращаются в колонну 16 на тарелки, находящиеся выше тарелок вывода орошения.

С верха колонны 16 выводятся пары бензиновой фракции с концом кипения 180°C, а также водяной пар. Пары поступают в воздушный и водяной конденсаторы-холодильники 18 и 19, после конденсации продукт попадает в емкость — водоотделитель 21. Отстоявшийся от воды тяжелый бензин подается в емкость 18. Часть бензина из 21 возвращается насосом 22 в 16 в качестве острого орошения.

Остаток из атмосферной колонны — мазут — насосом 31 подают в трубчатую печь 32. Мазут, нагретый в печи до 410°C, поступает в вакуумную колонну 30. В колонне поддерживается остаточное давление 6,6 КПа. Для сниже-

ния температуры низа и облегчения условий испарения из гудрона легких компонентов в низ 30 вводят водяной пар.

С верха 30 выходят водяные пары, газы разложения, воздух и некоторое количество нефтепродукта (дизельной фракции), которые поступают в конденсатор 33. Не сконденсировавшиеся газы отсасываются многоступенчатым эжектором 34.

В колонне 30 предусмотрен вывод трех циркулирующих орошений: верхнее орошение забирается с 15-й тарелки, охлаждается в теплообменнике нагрева химически очищенной воды 35 и возвращается на 18-ю тарелку. Балансовый избыток (фракция ниже 350°C) направляется в колонну 16 или в линию дизельного топлива. С 9-й тарелки забираются товарная фракция 350–500°C (вакуумный газойль) и среднее циркулирующее орошение. Орошение возвращается на 11-ю тарелку, а фракция через теплообменник 5 выводится с установки. Нижнее циркулирующее орошение выводится с 5-й тарелки и возвращается после охлаждения в теплообменниках 4 и 9 на 6-ю тарелку. Предусмотрен возврат балансового избытка (фракции выше 400°C) в колонну 16.

Остаток вакуумной перегонки — гудрон (фракция выше 500°C) — через теплообменники 6, 7, 10 откачивается с установки.

Бензиновая фракция н. к. — 180°C — из емкости 18 насосом 46 подается в теплообменник 45, где подогревается фракцией 230–280°C, а затем в стабилизатор 26. Верхний продукт колонны 26 — головка стабилизации — отводится в конденсатор — холодильник 37. Из 37 конденсат поступает в рефлюксную емкость 38. Из 38 часть верхнего продукта возвращается насосом 39 в колонну 26 в качестве орошения, а балансовое количество выводится с установки. Нижний продукт колонны 26 — стабильная бензиновая фракция — направляется в блок вторичной перегонки бензина, где разделяется на узкие фракции. Для поддержания необходимого теплового режима в колонне 26 часть стабильной бензиновой фракции прокачивается насосом 40 через печь 41, где испаряется и в паровой фазе возвращается в 26.

Режим работы установок АТ и АВТ

Технологический режим установок первичной перегонки нефти зависит от качества перерабатываемого сырья, ассортимента вырабатываемой продукции и особенностей технологического процесса.

Ниже приводятся примерные показатели технологического режима установки атмосферно-вакуумной перегонки, работающей на сернистой восточной нефти.

Режим работы установок ЭЛОУ-АВТ

Температура, °C:

— нефти на входе в электродегидраторы	130–140;
— нефти на входе в отбензинивающую колонну	210–230;
— отбензиненной нефти перед атмосферной колонной	340–360;
— мазута после вакуумной печи	400–420;
— в отбензинивающей колонне:	
верх	130–150;

низ	230–240;
— в атмосферной колонне:	
верх	120–140;
низ	330–340;
— в отпарной колонне:	
фракции 180–230°С	180–200;
фракции 230–280°С	240–250;
фракция 280–350°С	290–300;
— в стабилизаторе:	
верх	60–80;
низ	120–200;
— в вакуумной колонне:	
верх	90–110;
низ	340–460;
— дымовых газов на перевалах печей	770–780.
Давление:	
избыточное, МПа:	
— в отбензинивающей колонне	0,4–0,5;
— в атмосферной колонне	0,15–0,20;
— в стабилизаторе	0,8–1,4.
остаточное в вакуумной колонне, кПа	5,3–8,0.
Расход водяного пара:	
— в низ атмосферной колонны, % на мазут	1,5–2,0;
— в низ вакуумной колонны, % на гудрон	5,0–8,0.

Материальный баланс и качество продуктов установок АТ и АВТ

Выход дистиллятов. Выход продукции на установках прямой перегонки зависит в первую очередь от свойств исходной нефти.

Материальный баланс установок АВТ при работе на различном сырье [в % (масс.)]

	Татарская нефть типа ромашкинской	Западно- сибирская нефть типа самотлорской
Поступило		
Нефть	100,0	100
Получено		
Углеводородный газ	1,0	1,1
Бензиновая фракция (и. к.–140°С)	12,2	18,5
Керосиновая фракция (140–240°С)	16,3	17,9
Дизельная фракция (240–350°С)	17,0	20,3
Легкий масляный дистиллят (350–400°С)	7,0	8,3
Средний масляный дистиллят (400–450°С)	8,4	7,5
Тяжелый масляный дистиллят (450–490°С)	6,6	5,9
Гудрон (выше 490°С)	30,8	19,8
Потери	0,7	0,7
Итого	100,0	100,0

Нетрудно заметить, что по выходу отдельных фракций эти нефти заметно различаются между собой. Из самотлорской нефти можно получить на 50% больше бензина н. к. -140°C и на 20% больше дизельной фракции $240-350^{\circ}\text{C}$. Выход продуктов зависит также от технологической схемы установки, от того, насколько она соответствует современному техническому уровню, насколько эффективно эксплуатируется эта установка. На различных заводах, даже на одном и том же заводе, но на разных перегонных установках из одной и той же нефти отбирают различное количество товарных продуктов.

Важным показателем работы установок прямой перегонки является отбор целевых фракций. В нефти, поступающей на перегонную установку, содержится некоторое определенное количество фракций, перегоняющихся в различных температурных интервалах, — например фракции н. к. -350°C , $350-500^{\circ}\text{C}$ и др. Это количество называется потенциалом данной фракции. При перегонке в промышленных условиях извлечь фракции из нефти полностью не удастся.

Отношение количества фракции, полученной на установке, к количеству, содержащемуся в нефти, называется отбором от потенциала.

Применительно к работе атмосферной части установки целевыми будут светлые нефтепродукты. На атмосферных установках стремятся добиться максимального выхода светлых, не допустить потери дизельных фракций с мазутом и бензиновых — с газом, добиваются отбора 97–98% светлых от потенциала.

Работу вакуумной части установок АВТ характеризует показатель отбора от потенциала масляных фракций. Здесь главная задача состоит в том, чтобы не допустить попадания масляных дистиллятных фракций в гудрон.

Качество дистиллятов

Качество дистиллятов определяется межцеховыми нормами, при составлении которых учитывают требования стандартов, отраслевых и межотраслевых технических условий.

Важный показатель качества дистиллятов — температуры начала и конца кипения. Так, температура конца кипения бензиновой фракции не должна превышать 180°C , что связано с необходимостью предотвратить коксообразование на катализаторах риформинга, а также с требованиями стандарта на автобензин.

Для характеристики керосиновой фракции определяющими являются температура начала кристаллизации и вязкость, для дизельной — температура вспышки и застывания. Чтобы вязкостные и температурные показатели качества дистиллятов соответствовали требованиям норм, нужно добиться получения на перегонных установках погонов определенного фракционного состава. Если качество перерабатываемой нефти изменяется, то зачастую изменяют температуру выкипания дистиллятов.

Помимо уже упоминавшегося показателя — отбора от потенциала, о качестве работы установок прямой перегонки судят по так называемому налеганию фракций, т. е. по разнице между концом кипения низкокипящей фракции и началом кипения высококипящей. Считается удовлетворительным, если налегание фракций в погонах атмосферной колонны не превышает $10-15^{\circ}\text{C}$. Показателем работы перегонных установок является и содержание легких дистил-

лятных фракций в остатке атмосферной колонны. На некоторых АТ и АВТ содержание дизельных фракций в мазуте не превышает 3–5%.

3.4. Основное оборудование установок первичной перегонки

На установках первичной перегонки широко используются теплообменные аппараты, ректификационные колонны, трубчатые печи, емкостные аппараты.

Теплообменники

Теплообменные аппараты, применяемые на НПЗ, и в частности на установках прямой перегонки, делятся на следующие группы:

- 1) теплообменники типа «труба в трубе»;
- 2) кожухотрубчатые теплообменники;
- 3) аппараты воздушного охлаждения;
- 4) теплообменники непосредственного смешения.

Теплообменники типа «труба в трубе» (рис. 12) легко разбираются для чистки и могут быть использованы при любой разности температур теплообмениваемых сред. Они применяются на установках прямой перегонки для подогрева нефти остаточными продуктами — мазутом или гудроном.

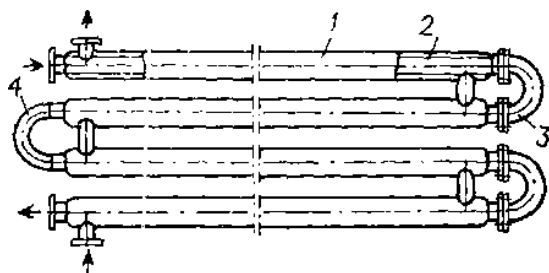


Рис. 12

Четырехходовой теплообменник типа «труба в трубе»:

1 — наружная труба; 2 — внутренняя труба; 3 — разъемной двойник; 4 — приварной двойник.

Кожухотрубчатые теплообменники получили большое распространение на современных НПЗ, существуют кожухотрубчатые теплообменники жесткотрубного типа и с плавающей головкой.

Теплообменники с плавающей головкой (рис. 13) — основной вид теплообменников. На установках первичной перегонки нефти они используются для подогрева нефти за счет теплоты отходящих продуктов, в качестве водяных конденсаторов-холодильников, подогревателей сырья стабилизации и т. д. Наличие подвижной решетки позволяет трубному пучку свободно перемещаться внутри корпуса, пучок легко удаляется для чистки и замены. Для улучшения условий теплопередачи аппараты изготавливаются многоходовыми (имеются 2, 4, 6 ходов по трубам).

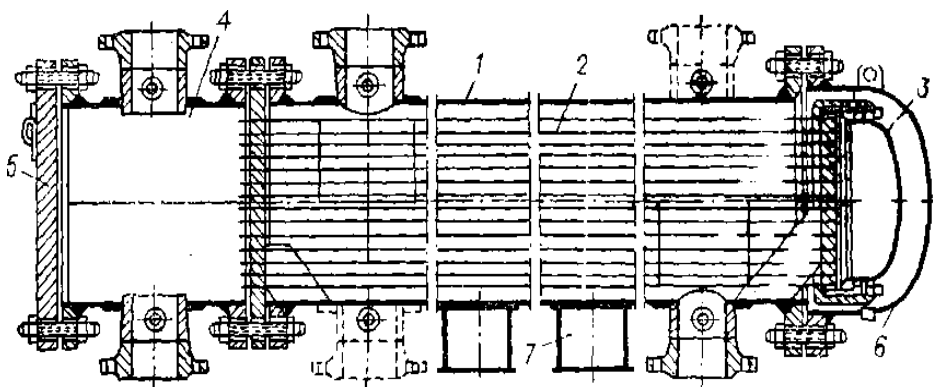


Рис. 13

Кожухотрубчатый теплообменник с плавающей головкой:

1 — корпус; 2 — трубный пучок; 3 — плавающая головка; 4 — распределительная камера; 5 — крышка; 6 — днище; 7 — опора.

Процесс теплообмена в аппаратах с плавающей головкой осуществляется следующим образом. Поступив в распределительную камеру 4, жидкость проходит по трубному пучку в плавающую головку 3 и, сделав там поворот, вновь возвращается в трубный пучок. В распределительной камере можно установить несколько перегородок и таким образом увеличить число ходов по трубам. Для интенсификации теплообмена в межтрубном пространстве предназначены поперечные перегородки.

Для конденсации и охлаждения продуктов в поверхностных теплообменниках применяется вода. Качество воды на заводах, как правило, невысокое, в ней содержатся посторонние примеси, она сильно минерализована. Поэтому в трубах холодильников отлагаются накипь и органические осадки, трубки подвержены коррозии со стороны воды. Эти недостатки полностью устраняются при использовании взамен водяного охлаждения воздушного. Строящиеся и проектируемые в настоящее время установки первичной перегонки оснащаются в основном конденсаторами и холодильниками воздушного охлаждения.

Аппараты воздушного охлаждения состоят из пучка труб с коллекторами (сборными трубами), вентилятора с электродвигателем, регулирующих устройств и опорной части. Теплопередача в аппаратах воздушного охлаждения (АВО) происходит по принципу противотока. Вентилятором воздух прогоняется через межтрубное пространство. Пучок труб охлаждается снаружи. За счет теплоотвода через поверхность охлаждается продукт, протекающий внутри трубок. Чтобы воздух равномерно распределялся по всей охлаждающей поверхности труб, вентилятор соединяется с трубными пучками посредством диффузоров.

Трубы, коллекторы и рамы образуют секции. Коллекторы снабжаются съемными крышками или пробками, что создает возможность очистки внутренней поверхности труб.

Чтобы интенсифицировать теплоотдачу от поверхности труб к воздуху, наружная поверхность труб увеличивается с помощью сплошного и частичного оребрения.

Отношение полной поверхности ребристой трубы к наружной поверхности гладкой трубы у основания ребра называется коэффициентом оребрения. Чем выше коэффициент оребрения, тем больше коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности теплообменных труб к воздуху. Машиностроительной промышленностью выпускаются нормализованные аппараты воздушного охлаждения с коэффициентом оребрения 9 и 14,6.

Существуют аппараты воздушного охлаждения (АВО) различной конструкции, отличающиеся расположением трубных секций. Наиболее часто применяются горизонтальные (АВГ, рис. 14) и зигзагообразные (АВЗ, рис. 15) холодильники. Конструкция аппаратов зигзагообразного типа отличается простотой монтажа и обслуживания. По сравнению с прочими типами АВО эти аппараты имеют наибольшую поверхность теплообмена и занимают наименьшую площадь.

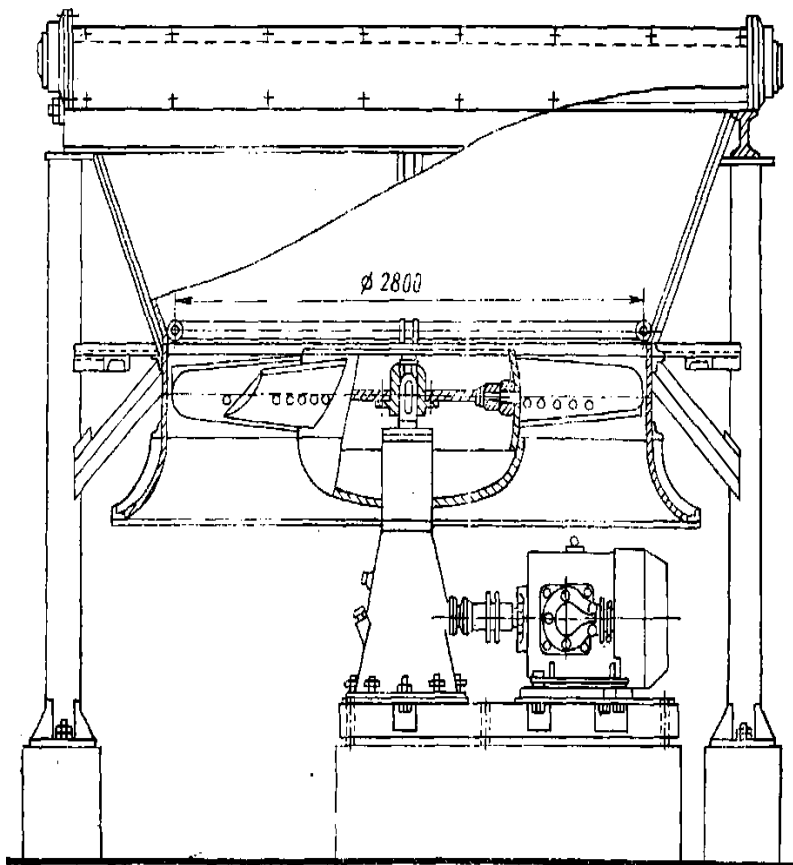


Рис. 14

Аппарат воздушного охлаждения горизонтального типа (АВГ)

Выпускаются также малопоточные АВО и специальные АВО для высоковязких сред (АВГ-В), в которых охлаждающие трубы заключены в обогревающую рубашку.

Число ходов в секциях АВЗ может изменяться в широких пределах. На установках первичной перегонки применяются аппараты воздушного охлаждения горизонтального типа с площадью поверхности теплообмена до 1,8 тыс. м² и зигзагообразные — до 7,5 тыс. м².

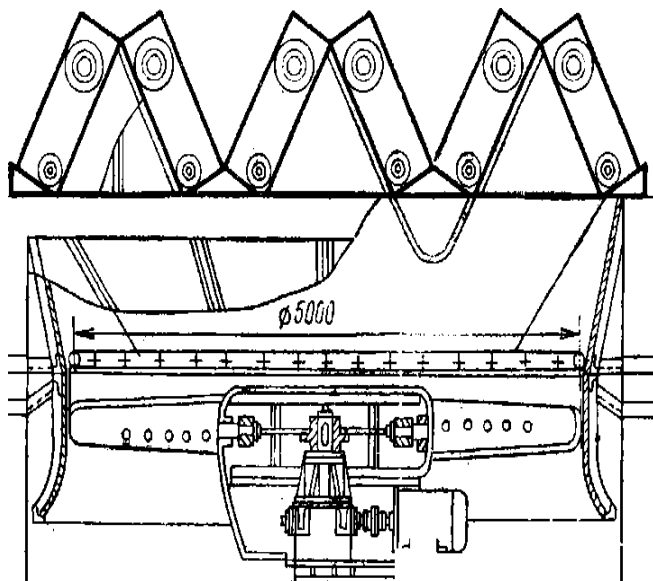


Рис. 15

Аппарат воздушного охлаждения зигзагообразного типа (АВЗ)

Характеристики теплообменных аппаратов установок первичной перегонки нефти приводятся ниже.

	АВТ мощностью 2 млн т/год	АВТ мощностью 6 млн т/год
Теплообменники подогрева нефти		
Площадь поверхности теплообмена одного аппарата, м ²	160	630–850
Диаметр, мм	800	1200–1400
Длина трубок, м	6	9
Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·°С)	100–130	110–140
Конденсаторы-холодильники отбензинивающей и атмосферной колонны		
Тип аппарата	Кожухотрубчатый с плавающей головкой	АВЗ
Площадь поверхности теплообмена одного аппарата, м ²	160	5000
Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² ·°С)	150–250	20–40

Трубчатые печи

С помощью трубчатых печей технологическим потокам установок сообщается теплота, необходимая для проведения процесса.

Трубчатые печи классифицируются по характерным для них признакам:

- 1) полезной тепловой мощности;
- 2) производительности, т. е. количеству нагреваемого в единицу времени продукта;
- 3) технологическому назначению;
- 4) конструктивным особенностям.

Полезная тепловая мощность печей — количество теплоты, воспринятой продуктом, на НПЗ колеблется от 0,6–0,9 МВт (500–800 Мкал/ч) до 70–120 МВт (60–100 Гкал/ч). На современных отечественных установках прямой перегонки имеются трубчатые печи с полезной тепловой мощностью 20, 40, 120 МВт. Производительность трубчатых печей установок АТ и АВТ составляет 100–1000 т/ч.

По технологическому назначению печи НПЗ делятся на печи атмосферной перегонки нефти, вакуумной перегонки мазута, стабилизации бензина, каталитического реформинга, пиролиза и др.

Существуют печи, отличающиеся по способу передачи тепла (радиантные, конвекционные, радиантно-конвекционные); по количеству топочных камер (однокамерные и многокамерные); по способу сжигания топлива (печи с пламенным и беспламенным горением); по типу облучения труб (с односторонним и двусторонним облучением); по числу потоков нагреваемого сырья (одно-, двух-, многопоточные), по форме камеры сгорания (цилиндрические, коробчатые и т. д.); по расположению труб змеевика (печи с горизонтальным и вертикальным расположением труб).

Схемы основных типов трубчатых печей приводятся на рисунке 16.

Основными теплотехническими показателями, характеризующими печь с точки зрения эффективности ее работы, являются теплонапряженность поверхности нагрева и коэффициент полезного действия печи.

Теплонапряженностью поверхности нагрева называется количество теплоты, переданное через 1 м² поверхности нагрева в час.

Допустимая теплонапряженность поверхности нагрева зависит от температуры стенки трубы, от температуры и скорости движения продукта, от свойств нагреваемого продукта. Теплонапряженность поверхности нагрева, как правило, должна быть тем меньше, чем более смолист и склонен к образованию кокса продукт, нагреваемый в печи, чем ниже его скорость при движении по трубам, чем выше конечная температура нагрева продукта.

Теплонапряженность поверхности нагрева в радиантных трубах выше, чем в конвекционных. Средняя теплонапряженность радиантных труб составляет (в кВт/м²): при атмосферной перегонке нефти 3–60, при вакуумной перегонке мазута 25–35, при термическом крекинге 25–50, при каталитическом риформинге 30–35.

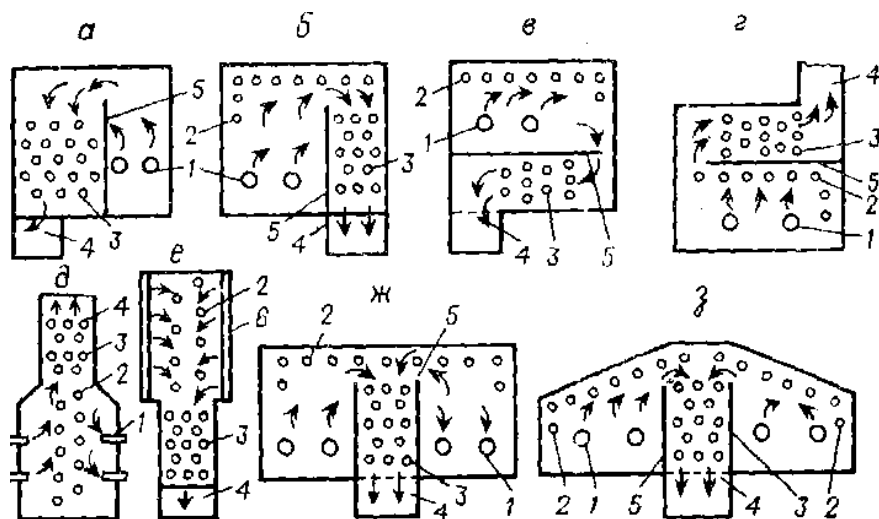


Рис. 16

Схемы основных типов трубчатых печей:

а — конвекционная печь; б — однокамерная печь с боковым расположением конвекционной камеры; в — однокамерная печь с нижним расположением конвекционной камеры; г — однокамерная печь с верхним расположением конвекционной камеры; д — вертикальная цилиндрическая печь; е — однокамерная печь беспламенного горения с панельными горелками; ж — двухкамерная двухпоточная печь с горизонтальным сводом; з — двухпоточная двухкамерная печь с наклонным сводом; 1 — горелки (форсунки); 2 — радиантный змеевик; 3 — конвекционный змеевик; 4 — дымоход; 5 — перевальная стенка; 6 — панельные горелки.

Коэффициентом полезного действия печи называется отношение полезно используемой теплоты к общему количеству теплоты, выделенной при сгорании топлива.

Перед конструкторами печей стоит задача добиться повышения КПД печи. В печах установок первичной перегонки, строившихся до 1970 г., этот показатель не превышал 60–65%. На новых установках АТ и АВТ используются печи с более высоким КПД — 80% и выше.

На НПЗ широко распространены одно- и двухскатные трубчатые печи шатрового типа. Схематический разрез двухскатной печи приведен на рисунке 17.

Печь состоит из двух радиантных камер и одной конвекционной. Конвекционная камера отделена от радиантных стенками из огнеупорного кирпича. Эти стенки называются перевальными. Дымовые газы удаляются из печи через дымоход (боров), который начинается в нижней части конвекционной камеры, и дымовую трубу.

Трубы змеевика крепятся к стенкам радиантной камеры печи при помощи подвесок и кронштейнов из жаропрочной стали, а в конвекционной камере укладываются на специальные решетки. Между собой они соединяются сварными калачами или разъемными переходами-двойниками. В радиантной камере имеются две группы труб — нижняя (подовый экран) и верхняя (потолочный экран).

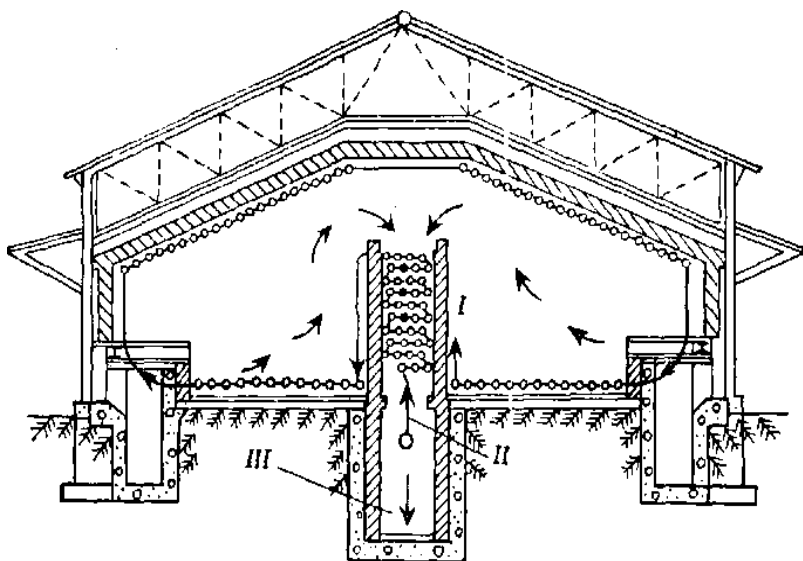


Рис. 17

Двухскатная трубчатая печь шатрового типа:

I — выходящий продукт; *II* — входящий продукт; *III* — газы в дымовую трубу.

Для сжигания топлива служат форсунки (жидкое топливо) или горелки (газовое топливо). Существуют форсунки с паровым, воздушным или механическим распылением. Производительность применяемых на НПЗ комбинированных газонефтяных форсунок составляет 70–200 кг/ч по жидкому топливу 50–200 м³/ч по газу.

Шатровые печи, несмотря на их универсальность, простоту в эксплуатации, в настоящее время не сооружаются. Их основной недостаток — низкие технико-экономические показатели, шатровые печи не имеют систем утилизации теплоты и работают с большим коэффициентом избытка воздуха. Коэффициент полезного действия этих печей не превышает 50–60%, так как почти нигде не используется тепло дымовых газов. Шатровые печи требуют много места, для их сооружения расходуется большое количество легированной стали.

Недостатки печей шатрового типа устраняются в конструкциях новых печей. К печам нового типа относятся трубчатые печи с излучающими стенками из панельных горелок, печи объемно-настильного пламени, вертикально-факельные печи, а также вертикальные трубчатые печи.

Особенностью вертикальных печей является вертикальное расположение труб в радиантных змеевиках. Вертикальные трубчатые печи подразделяются на вертикальные цилиндрические и вертикальные секционные.

Вертикальные цилиндрические печи. Печи этого типа состоят из ряда секций одинаковой теплопроизводительности и размеров, причем число секций зависит от теплопроизводительности печи.

Имеют тепловую производительность от 2 до 15 МВт, а вертикальные секционные от 12 до 150 МВт.

Устройство вертикальной секционной печи показано на рисунке 18. Каждая секция состоит из радиантной и конвекционной камер, причем радиантные части всех секций печи объединяются в общий металлический сварной футерованный изнутри корпус.

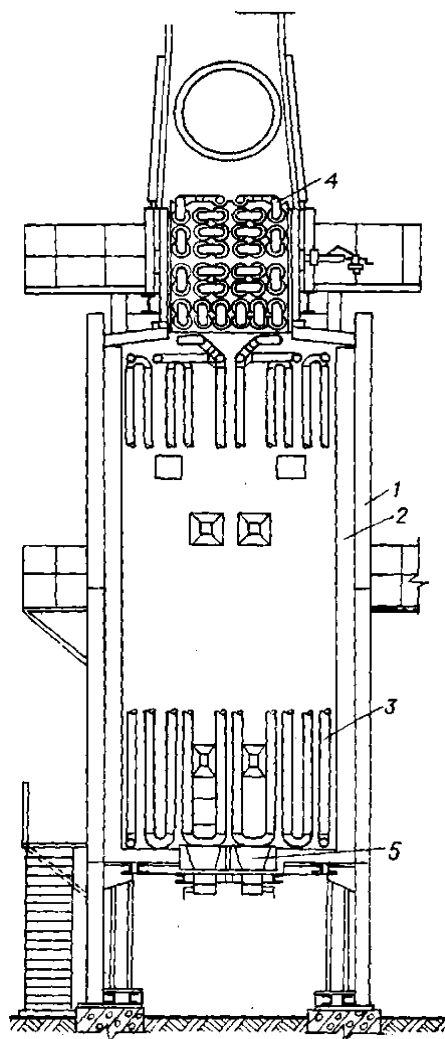


Рис. 18

Вертикально-секционная трубчатая печь:

1 — каркас-кожух; 2 — футеровка; 3 — радиантная часть змеевика; 4 — конвекционная часть змеевика; 5 — инжекционная горелка.

Количество секций зависит от необходимой теплопроизводительности печи.

Радиантная часть печи имеет в плане форму прямоугольника. В днище радиантных камер расположены форсунки. Чтобы улучшить обслуживание форсунок, печь приподнимается над землей на металлических стойках каркаса.

Трубы змеевика располагаются внутри камеры, причем если печь состоит из одной секции, то все трубы змеевиков расположены у стен печи. Если в печи имеется несколько секций, то наряду с однорядными экранами появляются двухрядные, расположенные между топочными пространствами секций.

Сверху каждой радиантной камеры помещается конвекционная камера, которая также имеет прямоугольную форму, футерована легким жаростойким бетоном и содержит пакет горизонтальных ошпированных труб. Конвекционная камера заканчивается сборником продуктов сгорания, имеющим форму усеченной пирамиды. Продукты сгорания затем уходят в дымовую трубу. Дымовые трубы могут быть сооружены для каждой секции отдельно или быть общими для нескольких секций.

В вертикально-секционных печах с дымовыми газами теряется большое количество тепла, которое следует утилизировать, используя, например, для получения водяного пара. Испарительные секции котлов-утилизаторов располагаются над конвекционным змеевиком в каждой конвекционной камере. Корпусом котла-утилизатора служит нижняя прямоугольная часть сборника продуктов сгорания.

Преимущества вертикальных трубчатых печей перед печами других типов заключаются в следующем:

- уменьшение расхода легированного металла на подвески и опоры труб змеевика, поскольку число креплений уменьшено и они вынесены за пределы обогреваемой зоны;
- значительное уменьшение габаритов и площади, занимаемой печами;
- повышение КПД до 80–85% за счет утилизации теплоты и некоторого уменьшения потерь ее через наружные стены;
- значительное снижение расхода футеровочного материала, благодаря применению легкого жаростойкого бетона.

В радиантно-конвекционных трубчатых печах передача тепла происходит главным образом за счет радиации, а конвекция имеет дополнительное значение. В таких печах имеется перевальная стенка, отделяющая камеру сгорания от конвекционной камеры, и движение дымовых газов является нисходящим.

Температура сырья, подаваемого чаще всего в конвекционную секцию змеевика, должна быть не ниже «температуры конденсации» газов сгорания топлива (120–150°C), иначе возможна конденсация паров воды, находящихся в продуктах сгорания топлива, на стенках змеевика. В результате растворения в воде оксидов серы из продуктов сгорания топлива образуется сернистая кислота, которая усиливает коррозию труб.

В практике нефтепереработки используются многопоточные (до шести потоков) трубчатые печи с нижней камерой радиации.

Ректификационные колонны

Классифицируются по технологическому назначению, давлению, способу осуществления контакта между паром и жидкостью, числу получаемых при разделении смесей продуктов.

В зависимости от назначения ректификационные аппараты делятся на колонны атмосферной перегонки нефти, отбензинивающие, вакуумной перегонки мазута, стабилизации и т. д.

В зависимости от давления — на атмосферные, вакуумные, работающие под давлением.

В качестве контактных устройств используются ректификационные тарелки и насадки. На большинстве технологических установок по переработке нефти применяются только тарельчатые колонны.

Существуют ректификационные тарелки различных типов — колпачковые (рис. 19), бесколпачковые, струйно-направленные и др.

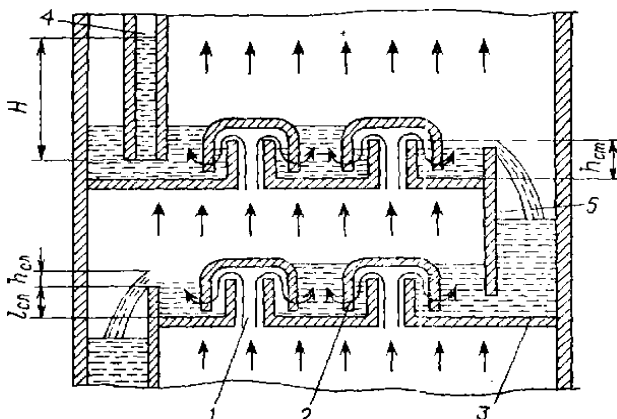


Рис. 19

Схема работы колпачковой тарелки:

1 — патрубок; 2 — колпачок; 3 — диск тарелки; 4 — сливная труба; 5 — сливная перегородка; H — высота уровня жидкости в сливном стакане, $h_{ст}$ — высота стакана, $h_{сл}$ — высота подпора при сливе жидкости, $l_{сл}$ — высота выступающей над тарелкой части сливной перегородки или трубы.

Колпачковая тарелка представляет собой металлический диск, в котором имеется множество отверстий для прохода паров. По периметру отверстий закреплены бортики определенной высоты, называемые стаканами, благодаря которым на тарелке поддерживается определенный слой жидкости. Сверху стаканы накрываются колпачками. Между верхним срезом стакана и колпачком имеется зазор для прохода паров, поступающих с нижележащей тарелки. При работе колпачки погружены в слой жидкости, и вследствие этого образуется гидравлический затвор, через который барботируют пары.

Уровень жидкости на тарелках поддерживается сливными перегородками (сливными карманами), нижняя часть которых доходит до следующей тарелки. Избыток жидкости по сливным карманам спускается на нижележащую тарелку. Положение колпачков можно регулировать, изменяя размер зазора между колпачком и верхним срезом стакана. Очень важно, чтобы тарелки размещались в колонне строго горизонтально, и чтобы все колпачки были одинаково погружены в жидкость на тарелке. Если эти требования не выполнены, то в какой-либо части тарелки толщина слоя жидкости будет меньше. Через эту часть тарелки

начнет проходить большее количество жидкости, и многие колпачки на остальной части тарелки перестанут работать.

Наиболее распространены колпачковые тарелки желобчатого типа, тарелки с S-образными элементами, с круглыми колпачками и тарелки клапанного типа.

Желобчатые тарелки имеют простую конструкцию и весьма легко монтируются. Схема тарелки приводится на рисунке 20. Основной недостаток желобчатых тарелок заключается в малой площади барботажа (до 30% от площади тарелки), что способствует увеличению скорости паров и выносу флегмы.

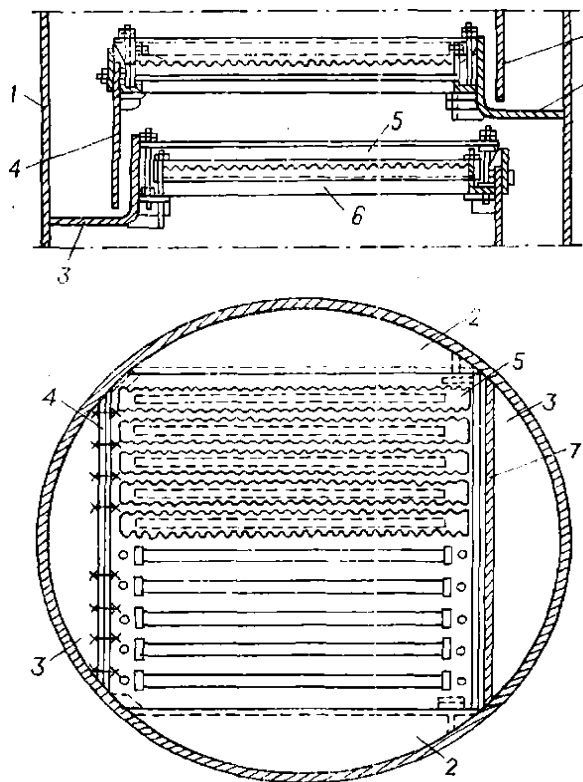


Рис. 20

Колпачковая тарелка желобчатого типа:

1 — корпус колонны; 2 — глухие сегменты; 3 — карманы; 4, 7 — сливные перегородки; 5 — колпачок; 6 — желоб.

В отличие от желобчатых тарелок в тарелках с S-образными элементами (рис. 21) жидкость, направляясь к сливному устройству, движется поперек колпачков, а сами колпачки представляют одно целое с желобом. Каждый S-образный элемент состоит из колпачковой и желобчатой части. При сборке их располагают таким образом, чтобы колпачковая часть одного элемента перекрывала желобчатую часть другого, образуя гидравлический затвор.

Тарелки из S-образных элементов предназначены для колонн, работающих при атмосферном или невысоком давлении, для них характерна устойчи-

вая равномерная работа при изменении нагрузок. Производительность таких тарелок на 20% выше, чем желобчатых.

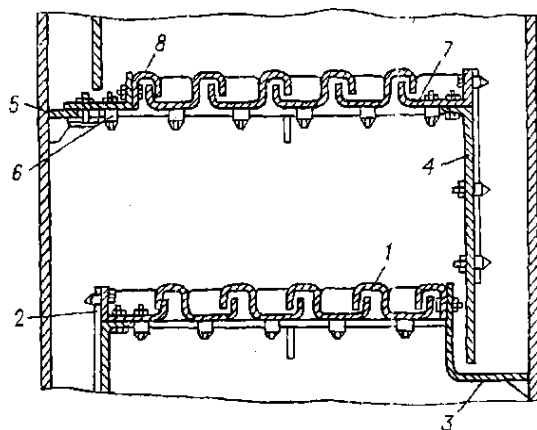


Рис. 21

Тарелка с S-образными элементами:

1 — S-образный элемент; 2 — плоский сегмент; 3 — карман; 4 — сливная перегородка; 5 — опорная полоса; 6 — трубина-скоба; 7 — первый элемент; 8 — колпачок.

Еще более эффективны для колонн, работающих при переменных нагрузках по пару и жидкости, а также для колонн, в которых требуется добиться повышенной четкости разделения, клапанные прямоточные тарелки. Основным элемент такой тарелки — клапан (рис. 22), который под действием паров приподнимается над полотном тарелки на различную высоту. В отличие от прочих колпачковых тарелок, работающих в статическом режиме, для клапанных тарелок характерен динамический, переменный режим работы.

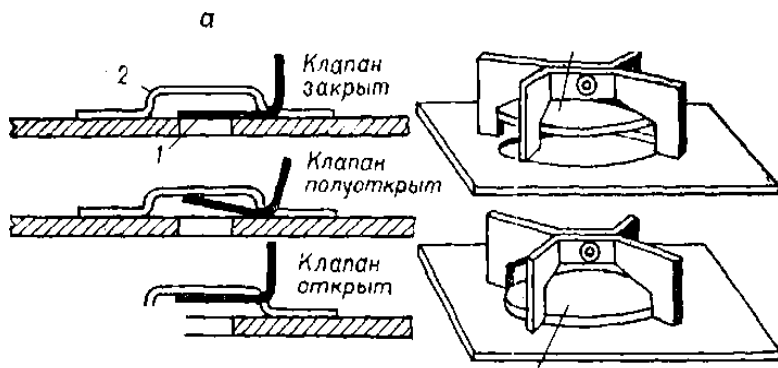


Рис. 22

Клапанные колпачки — прямоугольный (а) и круглый (б):

1 — клапан; 2 — удерживающая скоба.

Подвижные клапаны в зависимости от паровой нагрузки поднимаются или опускаются, регулируя площадь свободного сечения тарелки. Благодаря такой конструкции, в широком пределе нагрузок, определяемом возможной длиной хода клапана, скорость паров существенно не меняется.

Из бесколпачковых тарелок в последние годы нашли применение решетчатые тарелки провального типа и ситчатые тарелки с отбойными элементами.

Основным показателем для тарелок с переливами является скорость паров в свободном сечении колонны. Скорость паров в колоннах установок первичной перегонки зависит от типа тарелки, расстояния между тарелками, нагрузки тарелки по жидкости, физических свойств разделяемых продуктов и других факторов. Она составляет (в м/с): в атмосферной колонне 0,6–0,9, в отбензинивающей 0,2–0,3, в стабилизаторе 0,15–0,2, в вакуумной 2–3.

Поскольку на установках первичной перегонки нефть требуется разделить на большое число фракций, на них широко применяются сложные колонны. Сложными являются основная атмосферная колонна и колонна вакуумной перетопки мазута. Атмосферная колонна состоит из 3–4 секций, и в ней отбирается 2–3 боковых погона — керосиновый, легкий и тяжелый дизельные. В вакуумных колоннах отбирается 1–3 боковых погона. Отбензинивающая и стабилизационная колонна относятся к простым колоннам.

Характеристика ректификационных колонн установок прямой перегонки приводится ниже.

	АВТ мощностью 2 млн т/год	АВТ мощностью 6 млн т/год
Отбензинивающая колонна		
Диаметр, мм	4200	5000
Число тарелок, шт.	15	24
Тип тарелок	Желобчатые	Клапанные
Скорость паров, м/с	0,231	0,266
Высота подпора на сливе, мм	26	40
Атмосферная колонна		
Диаметр, мм	4200	5000/7000
Число тарелок, шт.	43	43
Тип тарелок	Желобчатые	Клапанные
Скорость паров в верхнем сечении, м/с	0,34	0,96
Высота подпора на сливе, мм	16	35
Вакуумная колонна		
Диаметр, мм	5000/8000/6000	6400/9000
Число тарелок, шт.	12	18
Тип тарелок	Желобчатые	Клапанные
Скорость паров, м/с	—	2,1–3,5

Способы создания орошения

Чтобы обеспечить нормальное проведение процесса ректификации, в колонне необходимо создать поток орошения (флегмы). В промышленной практике применяются три основных способа создания орошения: с применением поверхностного парциального конденсатора; холодным, испаряющимся (острым) орошением; циркуляционным, неиспаряющимся орошением.

Схемы создания орошения приводятся на рисунке 23. Парциальный конденсатор представляет собой трубчатый теплообменный аппарат, устанавливаемый непосредственно на колонне. В трубки аппарата подается вода или хо-

лодное сырье. Конденсат, образующийся в межтрубном пространстве, стекает обратно в колонну в виде флегмы.

При съеме тепла острым орошением на верх колонны подается насосом холодная жидкость, соответствующая по составу ректификату. Эта жидкость, контактируя на верхней тарелке с парами, поднимающимися с нижних тарелок, испаряется. Поднимающиеся снизу пары охлаждаются, частично конденсируются. Образовавшийся конденсат стекает на следующую тарелку в качестве орошения. Пары орошения и испарившегося на верхней тарелке продукта уходят в конденсатор-холодильник 3. После конденсации продукт собирается в емкости 4, откуда ректификат отводится в качестве товарного продукта, а орошение вновь возвращается в колонну.

С помощью циркулирующего, неиспаряющегося орошения тепло отводится как из верхней части колонны, так и из промежуточных сечений. Схема съема тепла циркулирующим орошением следующая: жидкость забирается насосом 5 с какой-либо тарелки, прокачивается через холодильник или теплообменник 6 и возвращается в колонну на вышележащую тарелку.

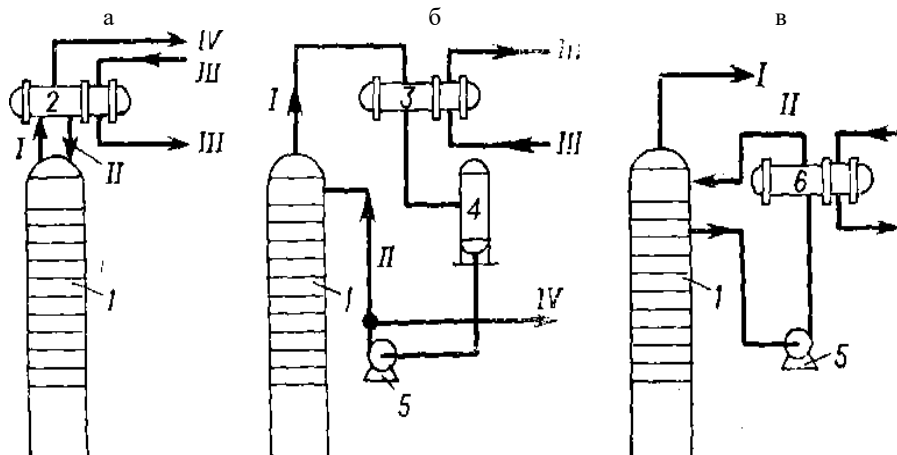


Рис. 23

Схемы орошения ректификационных колонн с применением парциального конденсатора (а), холодного (острого) орошения (б) и циркулирующего орошения (в):

I — пары из колонны; *II* — орошение; *III* — охлаждающий агент (вода, воздух, холодное сырье); *IV* — ректификат;

1 — колонна; 2 — парциальный конденсатор; 3 — конденсатор-холодильник; 4 — рефлюксная емкость; 5 — насос; 6 — теплообменник (холодильник).

Сравнивая различные методы создания орошения, следует отметить, что применение парциального конденсатора связано с большими неудобствами. При высокой производительности установок размеры парциальных конденсаторов растут, и становится трудно размещать их над колонной. Кроме того, возникают сложности в регулировании температуры колонны, так как быстро изменить количество подаваемого из парциального конденсатора орошения невозможно.

При отводе тепла острым орошением конденсатор можно размещать на любой высоте, сооружение и эксплуатация конденсаторов в этом случае много

проще. Однако применение острого орошения требует установки специального насоса для подачи орошения и затраты электроэнергии.

На современных установках по перегонке нефти используются комбинированные схемы орошения. Так, в сложных атмосферных колоннах сочетается острое и циркулирующее орошение.

В сложных колоннах масса ректификата при переходе от первой (нижней) простой колонны (секции) к верхней сокращается, а масса флегмы (если в колонну подается только острое орошение) должна в той же последовательности увеличиваться. Дело в том, что через секции, расположенные выше, должно проходить такое количество флегмы, которого было бы достаточно не только для данной колонны, но и для колонн, расположенных ниже. Таким образом, вышележащие секции оказываются перегруженными жидкостным потоком, величина которого значительно превышает необходимое для данной секции орошение. При переходе на комбинированную схему в виде острого орошения вводится только то количество флегмы, которое необходимо для верхней секции колонны. В остальных секциях флегма создается с помощью циркулирующего орошения, которое забирается с нижележащей тарелки соответствующей секции, охлаждается и подается на верхнюю тарелку этой секции. В атмосферных колоннах современных установок первичной перегонки имеется 2–3 циркулирующих орошения. Число промежуточных орошений, как правило, на единицу меньше числа отводимых боковых погоннов.

Внедрение промежуточных циркулирующих орошений позволяет улучшить условия регенерации тепла на установке, так как температура отводимого циркулирующего орошения выше температуры острого орошения и дает возможность значительно разгрузить верхнюю часть атмосферной колонны и конденсаторы-холодильники. В многосекционных вакуумных колоннах орошение создается исключительно с помощью потоков циркулирующих орошений.

Способы создания вакуума

Вакуум в колоннах создается с помощью вакуум-насосов или пароструйных эжекторов. Вакуум-насосы по принципу действия аналогичны компрессорам. Существуют поршневые, ротационные и водокольцевые вакуум-насосы.

Принцип работы пароструйных эжекторов (рис. 24) — использование кинетической энергии водяного пара. Струя пара с большой скоростью вытекает из сопла, захватывает отсасываемую газожидкостную смесь и вместе с ней выбрасывается в атмосферу.

Чтобы создать небольшой вакуум (до 90 кПа), используют одноступенчатые эжекторы. Если требуется более глубокий вакуум, применяют многоступенчатые парозежекторные агрегаты, снабженные промежуточными конденсаторами (см. рис. 24б). В конденсаторах рабочий пар и газы, выходящие из предыдущей ступени, охлаждаются и конденсируются.

Эжекторами и вакуум-насосами из вакуумных колонн отсасываются газы разложения, водяной пар, подаваемый в колонны для улучшения ректификации, а также воздух, попавший в аппаратуру вследствие ее недостаточной герметичности. Схемы конденсации паров, уходящих из вакуумных колонн, изображены на рисунке 25.

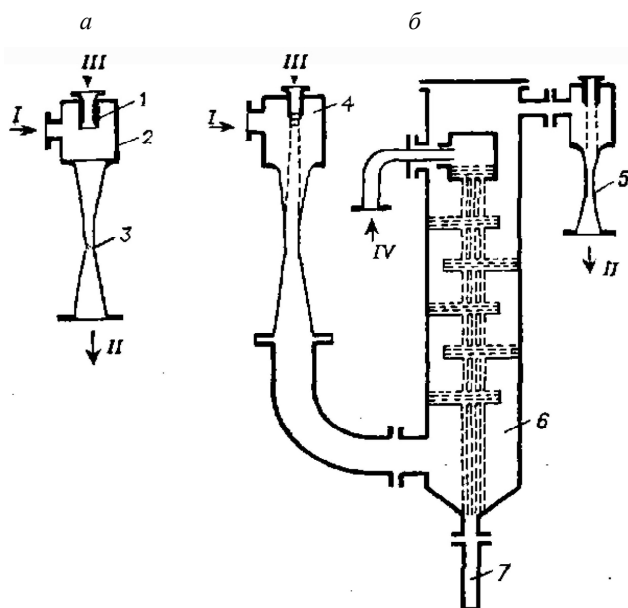


Рис. 24

Пароэжекторные агрегаты — одноступенчатые (а) и двухступенчатые (б):

I — отсасываемая смесь; *II* — выхлоп; *III* — водяной пар; *IV* — вода; 1 — паровое сопло; 2 — головка; 3 — диффузор; 4 — эжектор 1-й ступени; 5 — эжектор 2-й ступени; 6 — конденсатор смешения; 7 — барометрическая труба.

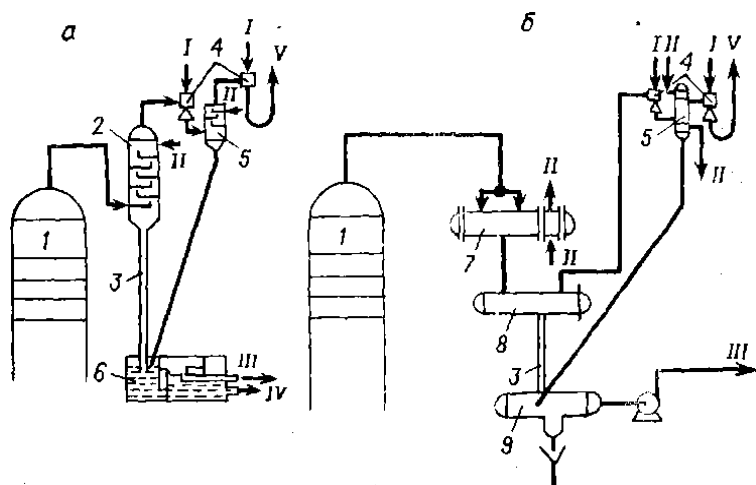


Рис. 25

Схемы конденсации паров, уходящих из вакуумной колонны:

а — с конденсатором смешения; б — с поверхностным конденсатором:

I — водяной пар; *II* — вода; *III* — уловленный нефтепродукт; *IV* — вода, загрязненная нефтепродуктами; *V* — несконденсировавшиеся газы (выхлоп эжектора); 1 — колонна; 2 — барометрический конденсатор; 3 — барометрическая труба; 4 — эжекторы; 5 — промежуточный конденсатор пароэжекторного агрегата; 6 — барометрический колодец; 7 — поверхностный конденсатор; 8 — газосепаратор; 9 — отстойник-сепаратор.

В схеме на рисунке 25а основным аппаратом, применяемым для конденсации, является барометрический конденсатор смешения. Он представляет собой цилиндрический аппарат с каскадными ситчатыми тарелками, под нижнюю из которых поступают пары с верха вакуумной колонны. Охлаждающая вода подается на верхнюю тарелку. Сконденсировавшиеся нефтяные пары и вода сливаются по трубе 3 в барометрический колодец 6, а газ с верха барометрического конденсатора отсасывается паровыми эжекторами или вакуум-насосами 4.

Существенный недостаток схемы а состоит в том, что при непосредственном смешении с нефтяными парами охлаждающая вода сильно загрязняется сероводородом и нефтепродуктами. Экспериментально установлено, что в воде конденсаторов содержится до 5% от получаемой на АВТ дизельной фракции. Вода, загрязненная нефтепродуктами, попадает затем в сточные воды за- вода, загрязняя почву и водоемы.

В схеме на рисунке 25б опасность загрязнения воды устранена. Пары с верха вакуумной колонны поступают в поверхностный конденсатор 7, где конденсируется основная часть водяных паров и унесенных нефтяных фракций. В качестве поверхностного конденсатора применяются кожухотрубчатые теплообменники с плавающей головкой или аппараты воздушного охлаждения. Затем конденсат и пары поступают в газосепаратор 8, из которого несконденсировавшиеся пары отсасываются эжекторами. Конденсат по барометрической трубе поступает в отстойник-сепаратор 9. Сюда также подаются паровые конденсаты из межступенчатых конденсаторов эжектора. Вода из отстойника сбрасывается в канализацию, а нефтепродукт, отделенный от воды, возвращается в линию дизельной фракции. Выхлопные газы из эжектора сжигаются в трубчатой печи. На всех действующих АВТ система с использованием конденсаторов смешения заменяется системой с поверхностными конденсаторами.

Современные схемы создания вакуума обеспечивают поддержание в колоннах установок АВТ остаточного давления 5–9 кПа.

Меры борьбы с коррозией

Причины коррозии при переработке нефти. При переработке нефти происходит разрушение металла, из которого выполнены аппаратура, оборудование и трубопроводы, вызываемое коррозией. Коррозию на установках первичной перегонки могут вызывать:

- минеральные соли, которые содержатся в нефтях, поступающих на переработку; при нагреве нефти соли — в основном хлориды — разлагаются и образуется хлористый водород, который в присутствии влаги обладает высокой коррозионной активностью;

- сернистые соединения, которые присутствуют в большинстве перерабатываемых в настоящее время нефтей; при переработке сернистых нефтей выделяется большое количество коррозионно-активных веществ — сероводорода и меркаптанов;

- нефтяные кислоты, содержание которых в ряде нефтей достигает 1,9%.

Скорость коррозии черных металлов в присутствии влажного хлористого водорода составляет 5–20 мм/год, а совместное присутствие сероводорода и хлористого водорода усиливает коррозию в 3–4 раза.

Наиболее интенсивно процессы коррозии протекают в конденсаторах-холодильниках, верхней части ректификационных колонн, печных трубах, трубопроводах горячих остатков (мазута и гудрона). Показателем интенсивности коррозии конденсаторов-холодильников и ректификационных колонн служит содержание ионов железа в воде, удаляемой из рефлюксных емкостей, а также рН этой воды.

Для уменьшения коррозии на установках первичной перегонки нефти применяются следующие методы:

- 1) глубокое обезвоживание и обессоливание нефти;
- 2) использование коррозионностойких материалов;
- 3) введение нейтрализующих веществ и ингибиторов коррозии.

Чтобы увеличить срок службы оборудования, на наиболее опасных его участках применяются стойкие против коррозии материалы — легированные стали Х5М, 0Х13, латунь, сплав никеля и меди, называемый монель-металлом.

Для снижения стоимости аппаратуры ее изготавливают из двухслойного металла: внутренняя поверхность, подверженная действию вредных соединений, делается из легированных металлов, наружная — из углеродистой стали.

Применение коррозионностойких материалов позволяет в несколько раз снизить скорость коррозии оборудования, однако наибольший эффект в борьбе с коррозией дает применение нейтрализующих веществ и ингибиторов коррозии. В качестве нейтрализующих веществ используются содо-щелочной раствор и аммиак. В результате скорость коррозии снижают до 0,1–0,2 мм/год. Более эффективное уменьшение коррозии достигается применением специальных веществ — ингибиторов коррозии. Ингибиторы (замедлители) коррозии представляют собой органические вещества, которые образуют на поверхности металла тонкую защитную пленку.

В нашей стране разработаны и внедряются на нефтезаводских установках ингибиторы коррозии ИКБ-2, ИКБ-4, за рубежом широко применяются ингибиторы кронокс, налко и др.

Контрольные вопросы

1. С какой целью осуществляют промышленную подготовку нефти?
2. В каких пределах нормируется содержание воды и хлористых солей в нефтях, поставляемых с промыслов на НПЗ?
3. Как осуществляют сбор и первичную подготовку промысловой нефти?
4. Каково назначение стабилизации промысловой нефти?
5. Принципиальная технологическая схема сбора и подготовки промысловой нефти.
6. Что такое нефтяная эмульсия? Типы эмульсий.
7. Методы разрушения нефтяных эмульсий.

8. Принцип действия электродегидраторов. Достоинства и недостатки электродегидраторов различных типов.
9. Технологическая схема установки (блока) ЭЛОУ.
10. Принцип перегонки с ректификацией.
11. Классификация и принцип работы ректификационных колонн.
12. Особенности нефти как сырья для ректификации.
13. Регулирование температурного режима ректификационных колонн.
14. Каковы оптимальные значения давления и температуры в ректификационных колоннах?
15. Классификация контактных устройств массообменных процессов.
16. Назначение и особенности процесса вакуумной перегонки.
17. Назначение стабилизации и вторичной перегонки прямогонных бензинов.
18. Почему применяется повышенное давление в стабилизационной колонне?
19. Принципиальная технологическая схема блока АТ установки АВТ.
20. Принципиальная технологическая схема блока ВТ установки АВТ.

ТЕМА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

4.1. Назначение и типы термических процессов переработки нефтяного сырья

Первичная перегонка нефти позволяет выделять из нефти в виде отдельных фракций только те вещества, которые в ней изначально присутствуют. Следовательно, и качество, и количество, и ассортимент получаемых товарных продуктов (бензин, керосин, дизельное топливо и т. д.) целиком лимитируются химическим составом исходной нефти.

Еще в прошлом веке стало известно, что под действием высоких температур органические соединения нефти химически видоизменяются, распадаются и вступают в различные вторичные реакции между собой. Это позволило создать новые так называемые термические процессы переработки нефти, позволяющие получать из нее углеводородные газы, дополнительные количества жидких нефтепродуктов, а также продукт глубокого уплотнения — нефтяной кокс, т. е. такие новые вещества, которых в исходной нефти не было.

Применение термических процессов намного расширило возможности использования нефти как химического сырья.

В зависимости от условий и назначения процессы термической переработки нефтяного сырья получили названия крекинг (от *англ.* to crack — расщеплять), коксование и пиролиз (от *греч.* pyros — огонь).

Основные технические принципы крекинга нефтяного сырья под давлением были изложены в патенте, выданном в 1891 г. русским инженерам Шухову и Гаврилову. Но промышленное освоение процесса началось лишь в XX в., когда в связи с развитием автомобильного транспорта значительно вырос спрос на бензин. Благодаря термическому крекингу дополнительно к прямогонному стали получать бензин из малоценных тяжелых фракций.

Бензины термического крекинга к тому же в ряде случаев обладают более высоким октановым числом, чем прямогонный бензин из той же нефти.

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

Коксование тяжелых нефтяных остатков возникло как процесс, предназначенный для обеспечения потребности в электродном коксе, из которого изготавливаются электроды и анодная масса. В качестве сырья для получения кокса используется крекинг — остатки, пеки, гудрон. Дистилляты коксования имеют невысокое качество, в них содержится много непредельных углеводородов. Потребность в нефтяном коксе растет непрерывно, и поэтому во всем мире сооружаются новые установки коксования.

Технология и аппаратное оформление процесса коксования непрерывно совершенствуются. Простейшие установки коксования — коксовые кубы — начали строиться еще в 1920-х гг. В настоящее время в нашей стране и за рубежом для получения кокса в основном применяется процесс коксования в необогреваемых камерах («замедленное коксование»). Однако некоторые сорта кокса по-прежнему производятся только кубовым способом. Существует также процесс коксования в кипящем слое, но он для получения электродного кокса не применяется. Процессы коксования проводят при давлении 0,1–0,4 МПа и температуре 470–540°C.

Процесс пиролиза осуществляется при 700–900°C и давлении, близком к атмосферному. Процесс был разработан в России еще в прошлом веке. Сто лет назад на заводах в Киеве и Казани пиролизом керосина получали светильный газ. Позднее было обнаружено, что в смоле пиролиза содержатся ароматические углеводороды — бензол и толуол. Установки пиролиза стали строить для того, чтобы увеличить выработку этих веществ. Особенно много пиролизных установок было построено в период Первой мировой войны, поскольку толуол был необходим для получения взрывчатого вещества — тринитротолуола.

В настоящее время в нашей стране ароматические углеводороды получают в основном каталитическим риформированием узких бензиновых фракций. Пиролиз же используется главным образом для получения газов с высоким содержанием непредельных углеводородов — этилена и пропилена. Эти газы затем служат исходным сырьем многочисленных нефтехимических синтезов.

Пиролизу подвергают предельные углеводородные газы и бензиновые фракции. Пиролизная установка на современном НПЗ — это головное производство нефтехимического комплекса.

Особую разновидность пиролиза представляет пиролиз метана, который проводится при температурах до 1200°C и предназначается для получения ацетилена, водорода и сажи.

4.2. Термический крекинг нефтяного сырья

Введение в термодинамику и кинетику термических реакций углеводородов

Реакции углеводородов нефтяного сырья при высоких температурах чрезвычайно многообразны. Наряду с термическим распадом молекул идут реакции синтеза и частично изомеризации. Многие из этих реакций обратимы. Отдельные компоненты сырья могут реагировать в различных направлениях, но с разной скоростью и с неодинаковой термодинамической вероятностью. Главным фактором, влияющим на направление, скорость и глубину превращения углеводородов сырья, является температура.

При изучении термических и каталитических реакций углеводородов прежде всего возникает вопрос о влиянии условий процесса на направление реакции и на степень превращения исходного сырья при достижении равновесия. Иначе говоря, выясняют термодинамическую вероятность той или иной реакции и определяют (подсчитывают) константу равновесия.

Термодинамическая вероятность процесса определяется изменением энергии Гиббса (ΔG) системы в результате реакции:

$$\Delta G = G_{\text{кон}} - G_{\text{нач.}}$$

Энергией Гиббса называется та часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу. Она связана с другими основными термодинамическими функциями — энтальпией H и энтропией S согласно уравнениям

$$G = H - TS; \Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где T — абсолютная температура, К.

Изменение энтальпии ΔH для реакций, протекающих при постоянном давлении, представляет собой тепловой эффект реакции, взятый с обратным знаком, а член $T\Delta S$ отображает ту часть внутренней энергии системы, которая может быть превращена в работу.

Если при выбранных условиях давления и температуры реакция будет самопроизвольно протекать слева направо, то запас энергии Гиббса будет уменьшаться, так как часть ее превращается в работу, ΔG при этом будет иметь знак «минус». При достижении химического равновесия G конечной системы будет равняться G начальной системы и $\Delta G = 0$. Чем больше абсолютное значение ΔG со знаком «плюс», тем менее осуществима с термодинамической точки зрения данная реакция.

Знак при ΔG указывает на термодинамическую вероятность прямой реакции. Чем больше абсолютное значение отрицательной величины ΔG , тем глубже может идти реакция, и тем больше будут равновесные концентрации продуктов реакции.

По величине ΔG может быть рассчитана константа равновесия K_p согласно уравнению

$$-\Delta G = RT \ln K_p \text{ или } \lg K_p = -\Delta G / 19,13T,$$

где R — газовая постоянная, равная 8,317 Дж/моль.

Так как константа равновесия представляет собой отношение произведения концентраций (или парциальных давлений для газовых смесей) конечных веществ к произведению концентраций начальных веществ, то, зная K_p , чисто алгебраическим путем можно подсчитать и достижимые выходы продуктов реакции.

Для подсчета ΔG пользуются табличными данными по изменению энергии Гиббса образования начальных и конечных продуктов реакции из элементов ($\Delta G_{\text{обр}}$) с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

Символом $\Delta G_{\text{обр}}$ обозначается изменение энергии Гиббса (в кДж/моль) для стандартных условий ($T = 298,16$ К, парциальное давление вещества 101 325 Па).

Величины ΔG и K_p в сильной степени зависят от температуры. Для температур примерно до 1000°C эта зависимость приближенно имеет линейный характер:

$$\Delta G_T = A + BT.$$

В таблицах термодинамических величин приводятся данные для углеводородов и других веществ по $\Delta G_{\text{обр}}$ при различных температурах (табл. 7).

Зная $\Delta G_{обр}$ при двух температурах, можно для любых исследуемых реакций углеводородов нефти (для которых имеются табличные данные по $\Delta G_{обр}$) составить два уравнения и, решив систему, найти коэффициенты A и B в общем уравнении зависимости ΔG исследуемой реакции от температуры. Дальнейшее исследование этого уравнения позволит сделать выводы о влиянии температуры на состояние равновесия и на термодинамическую вероятность реакции.

Таблица 7

Энергия Гиббса образования $\Delta G_{обр}$ (в кДж/моль) некоторых углеводородов при разных температурах

Углеводород	Температура, К			
	298,16	500	800	1200
Метан	-50,828	-32,817	-2,302	41,039
Этан	-32,898	4,889	66,633	151,563
Пропан	-23,498	34,447	127,443	255,362
Бутан	-17,143	60,857	185,039	355,096
Изобутан	-20,928	60,229	188,852	364,810
Пентан	-8,371	90,031	245,983	458,857
Гексан	-0,293	118,446	305,875	561,322
Гептан	8,119	147,076	366,024	664,072
Октан	16,532	175,874	426,503	767,331
Декан	33,358	233,507	547,468	873,802
Тетрадекан	66,968	369,618	789,423	1386,773
Этилен	68,146	80,546	102,501	134,317
Пропилен	62,741	93,965	145,700	218,278
Бутен-1	71,531	123,682	206,974	321,197
Изобутилен	58,095	112,085	198,771	318,351
Пентен-1	79,357	151,601	266,118	422,443
Гексен-1	87,644	180,315	326,554	525,743
Гептен-1	96,057	209,108	387,037	628,992
Октен-1	104,468	215,439	447,514	732,256
Децен-1	121,292	295,533	568,472	938,722
Циклопентан	38,633	122,426	256,994	441,279
Циклогексан	31,767	142,603	317,928	554,918
Метилциклопентан	35,786	138,120	301,063	423,071
Бензол	129,900	164,243	221,157	300,476
Толуол	122,343	175,004	260,488	378,793
Кумол	137,028	232,125	382,889	588,900
Ацетилен	209,280	197,540	180,733	159,423
Бутадиен-1,3	150,722	180,189	228,029	294,236

Для реакций, идущих с увеличением или уменьшением объема, на состояние равновесия оказывает влияние не только температура, но и давление. Приближенно зависимость ΔG от давления P выражается уравнением:

$$\Delta G = \Delta G_0 \pm 19,13 \lg PT,$$

где ΔG_0 — изменение энергии Гиббса при давлении 101 325 Па.

Качественно этот вопрос решается исходя из принципа Ле Шателье. Повышение давления способствует реакциям гидрирования, алкилирования, полимеризации и другим, идущим с уменьшением объема. Наоборот, для реакций, протекающих с увеличением объема (распад, дегидрирование и др.), тер-

модинамическая вероятность увеличивается с понижением давления. Для реакции изомеризации и других, протекающих без изменения объема, давление не оказывает влияния на величины ΔG и K_p .

Термодинамический анализ позволяет выяснить направление обратимой реакции при различных условиях, дает возможность подсчитать теоретические равновесные концентрации продуктов реакции исходя из константы равновесия. Однако для практического осуществления реакции одной ее термодинамической вероятности недостаточно. Надо, чтобы она протекала и с приемлемой для технологических целей скоростью и за время процесса достигалась необходимая степень превращения.

Степень превращения можно выразить через концентрации исходного вещества в начальный период реакции C_0 и к моменту времени τ – C : $(C_0 - C)/C_0$.

Большинство реакций углеводородов нефти характеризуется небольшими скоростями и, соответственно, значительными энергиями активации.

Для увеличения скорости реакции приходится повышать температуру или применять катализаторы. Как известно, для большинства реакций при повышении температуры на 10°C скорость реакции увеличивается в 2–4 раза.

Повышением температуры достигается требуемая степень превращения исходного сырья. На практике часто бывают случаи, когда даже в ущерб термодинамической вероятности приходится повышать температуру, с тем чтобы получить реальный выход продуктов реакции хотя бы и с малыми равновесными концентрациями, т. е. с небольшим значением K_p для данной реакции.

Давление не влияет на скорость мономолекулярных реакций (распад, изомеризация, дегидрирование), поскольку каждая молекула в них реагирует самостоятельно.

Для бимолекулярных реакций синтеза (полимеризация, гидрирование, алкилирование) повышение давления увеличивает возможность столкновения реагирующих молекул и поэтому увеличивает скорость реакции.

Реакции, происходящие при термическом крекинге, в основном подчиняются уравнениями первого порядка, для которых константа скорости k определяется через концентрации C_0 и C и время реакции τ :

$$K = (1/\tau) \cdot \ln(C_0/C).$$

Энергия активации реакций крекинга, определяющая их скорости, колеблется в пределах 200–280 кДж/моль.

Преобладающим типом химических превращений при деструктивных процессах переработки нефти является распад углеводородов. Термическая стабильность углеводородов неодинакова и зависит как от их молекулярной массы, так и химического строения и тесно увязана с энергией связей между атомами в молекулах.

Энергией связи называется такое количество энергии, которое необходимо затратить для разрыва (диссоциации) определенного типа связи между атомами. При возникновении связи, т. е. при соединении атомов в молекулы, происходит переход системы в более устойчивое состояние, сопровождающееся

выделением тепла. Энергия образования связи, следовательно, положительна. При распаде молекул тепло поглощается и энергия разрыва связи отрицательна.

Ниже приводятся усредненные данные по энергиям связи (в кДж/моль) между атомами углерода и углерода с водородом в углеводородах различных классов.

H—H	436	C=C	610
Салиф—Салиф	298	C≡C	836
Салиф—Саp	332	Салиф—H	392
Саp—Саp	407	Саp—H	426

Однако следует иметь в виду, что энергии связи C—C и C—H в молекулах не однозначны. На их значение влияют строение молекулы и местоположение данной связи в молекуле. Опытные данные показывают, что отрыв водорода легче всего происходит от третичного атома углерода — CH, несколько труднее от вторичного — CH₂, еще труднее от первичного — CH₃.

Наименьшая вероятность отрыва водорода у метана CH₄. В ряду углеводородов C_nH_{2n+2} связь C—C значительно ослабляется по мере увеличения числа углеродных атомов в молекуле.

Основные типы углеводородов нефти по термической стабильности в общем виде располагаются в следующий возрастающий ряд: алканы, нафтенy, ароматические, нафтенo-ароматические, полициклические ароматические.

Механизм термических превращений углеводородов

Термические превращения нефтяных фракций — весьма сложный химический процесс. Сырье состоит из большого числа индивидуальных компонентов. Совершенно очевидно, что предсказать или проследить судьбу каждого компонента сырья при воздействии высоких температур невозможно. Поэтому на практике о результатах того или иного высокотемпературного процесса судят обычно по выходам целевых продуктов: газа, бензина, кокса, а также по групповому или, в лучшем случае, компонентному составу бензинов. Однако многочисленные исследования термических превращений отдельных углеводородов позволяют делать выводы о характерных для данного класса углеводородов типах реакций.

Распад алканов. Термодинамические расчеты показывают, что углеводороды этого ряда, начиная с пентана, при повышенных температурах склонны лишь к реакции распада по связи C—C, с образованием алкена и алкана.



Полученные предельные осколки вновь распадаются на алкен и алкан. Низкомолекулярные углеводороды — этан, пропан и бутаны — могут также дегидрироваться.

В результате в газах накапливается водород.

Распад алканов может происходить по всем связям C—C. Место разрыва, а следовательно, преимущественное образование тех или иных продуктов реакции зависят от температуры и давления. Чем выше температура и ниже давление, тем место разрыва углеродной цепи все больше смещается к ее концу и значительно возрастает выход газообразных продуктов. При температуре около

450°C разрыв происходит посередине цепи. Повышение давления также сдвигает место разрыва к центру молекулы. Поэтому крекинг под давлением позволяет получать больше целевых жидких продуктов.

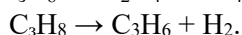
В ряду алканов метан является наиболее термически устойчивым, так как в нем отсутствуют связи С–С. Разложение метана на углерод и водород возможно при очень высоких температурах (примерно 1500°C). Распад этана, пропана и бутанов изучали многие исследователи. Для этана характерна реакция дегидрирования:

— при 700°C



Пропан примерно в равной степени реагирует по двум направлениям:

— при 600°C



Бутан при 500–600°C распадается по всем связям С–С и в незначительной степени дегидрируется:

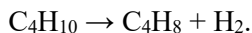
— 60%



— 30%

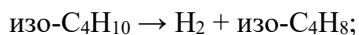


— 10%

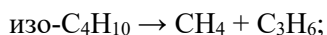


Изобутан, наоборот, при этих температурах в основном дегидрируется:

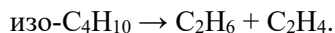
— 70%



— 28%



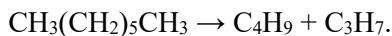
— 2%



Для углеводородов с числом углеродных атомов более четырех при обычных температурах крекинга распад происходит в центре углеродной цепи.

Большинство ученых считает, что распад алканов имеет цепной характер и подчиняется теории свободных радикалов, выдвинутой Ф. О. Райсом и С. К. Райсом. Кратко эта теория сводится к следующему.

1. Так как энергия диссоциации связи С–С меньше, чем связи С–Н, то первичный распад под воздействием повышенной температуры происходит по связи С–С. В результате образуются радикалы различной молекулярной массы, например:



Происходит возникновение (инициирование) цепной реакции.

Доказано, что при температуре около 600°C и при атмосферном или пониженном давлении радикалы метил (CH_3) и этил (C_2H_5) способны к кратковременному самостоятельному существованию. При повышенных давлениях этой способностью обладают радикалы и большей молекулярной массы.

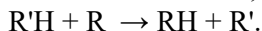
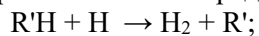
Ненасыщенные вещества со свободной валентной связью, не распадающиеся мгновенно на более устойчивые соединения, называются свободными радикалами. К ним относится также и водородный радикал H.

2. Радикалы более высокой молекулярной массы, не обладающие в данных условиях хотя бы минимальной стабильностью, мгновенно снова распадаются с образованием устойчивого этиленового углеводорода и нового радикала, в том числе и водородного атома, например:



При этом, как видно, концентрация свободных радикалов в реакционной смеси повышается.

3. Свободные радикалы, сталкиваясь с молекулами исходного сырья, порождают цепную реакцию образования новых радикалов:

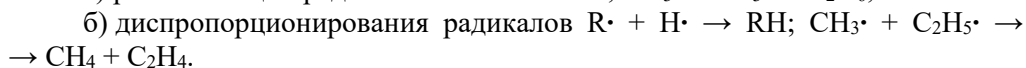
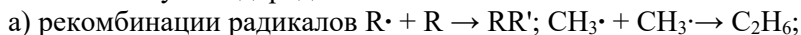


Цепная реакция развивается.

Единственным результатом соударения свободного радикала с молекулой сырья будет отрыв водорода от предельного углеводорода. С разной степенью вероятности этот отрыв будет происходить от третичных, вторичных и первичных атомов углерода, порождая радикалы различного строения, например при пиролизе пропана.

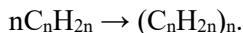
При 600°C вероятность реакции свободных радикалов с водородом по месту вторичных и первичных атомов углерода находится в соотношении 1:2. Время жизни свободных радикалов очень мало, порядка 10^{-3} – 10^{-4} с, так как за это время они успевают встретиться с неразложенными молекулами сырья. Энергия активации этого типа реакций 40–80 кДж/моль, т. е. значительно ниже, чем для прямого распада алкана. Свободные радикалы при развитии цепной реакции вновь и вновь возникают, и, таким образом, очень большая часть исходных молекул алкана вовлекается в реакцию. Следовательно, основная масса продуктов реакции получается в результате развития именно цепной реакции через свободные радикалы, а не в результате прямого разрыва углеродной цепи. Эта реакция служит только началом длинного ряда превращений, как бы первичным толчком.

4. При достижении равновесия вероятность встречи свободных радикалов друг с другом становится не меньшей, чем вероятность их соударения с молекулами исходного сырья. Это приводит к обрыву цепи, так как при взаимодействии двух свободных радикалов образуются стабильные низкомолекулярные алканы или молекула водорода:

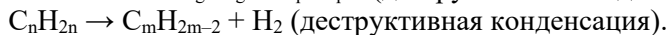
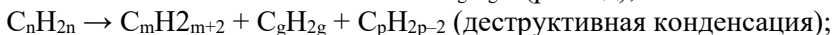
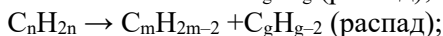
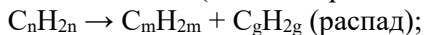
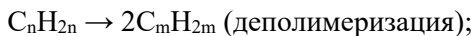


В конечном итоге в продуктах реакции накапливаются устойчивые при данной температуре предельные и непредельные углеводороды, а также молекулярный водород.

Термические превращения непредельных углеводородов. В сырье для крекинга ненасыщенные углеводороды отсутствуют, но роль их в химии крекинга очень велика, так как они всегда образуются при распаде углеводородов других классов. Для непредельных углеводородов характерно большое разнообразие химических превращений. На примере олефинов особенно легко проследить решающее влияние температуры на направление превращения. Низкие температуры и высокие давления стимулируют реакции уплотнения низкомолекулярных олефинов.



Чем выше давление, тем глубже идет полимеризация. Однако при повышении температуры термодинамическая вероятность полимеризации резко падает и равновесие смещается в обратную сторону. Чем больше время пребывания сырья в зоне высоких температур, тем глубже идет распад продуктов уплотнения. В обычных условиях крекинга (около 500°C, давление до 7 МПа) олефины, образовавшиеся при распаде предельных компонентов сырья или в результате уплотнения в начальный период крекинга низкомолекулярных алкенов, в основном претерпевают распад. Разложение олефинов может протекать в различных направлениях:

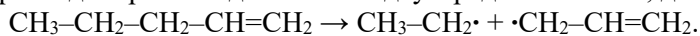


Анализ энергетических особенностей молекулы олефина показывает, что наименьшей энергией диссоциации обладает связь С–С, находящаяся в β-положении по отношению к двойной связи.

Это так называемое правило β-связи определяет наиболее вероятное место распада в углеродной цепи. Заметим тут же, что в различных реакциях отрыв водорода от атома углерода также идет легче от β-углерода.

Термическая устойчивость высших олефинов близка к устойчивости алканов.

Механизм распада алкенов, так же как и алканов, имеет цепной характер. Первичный распад по р-связи дает начало двум радикалам. Так, для пентена:



Далее



Радикал $\text{C}_5\text{H}_9\cdot$ весьма неустойчив и сразу распадается на бутadiен и радикал метил:



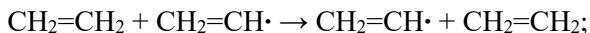
Дальнейшее развитие цепной реакции идет через радикал метил. Этот механизм хорошо объясняет получение из пентена бутadiена и метана:



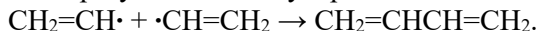
При более высоких температурах (600–700°C) аналогичные реакции осуществляют и для низших олефинов $\text{C}_2\text{—C}_4$. Так, из этилена получается бутadiен и водород. Эта реакция характерна для пиролиза:



Связь С=С прочнее связи С–Н, поэтому первичный распад приводит к образованию радикала винила и водородного атома. Свободные радикалы реагируют с этиленом:



Обе реакции снова приводят к образованию винила, и естественно, что реакция заканчивается в результате их соударения:



Суммарно реакция выражается уравнением



Условия пиролиза (температура до 700°C и низкое давление) способствуют также протеканию реакций дегидрирования алкенов:



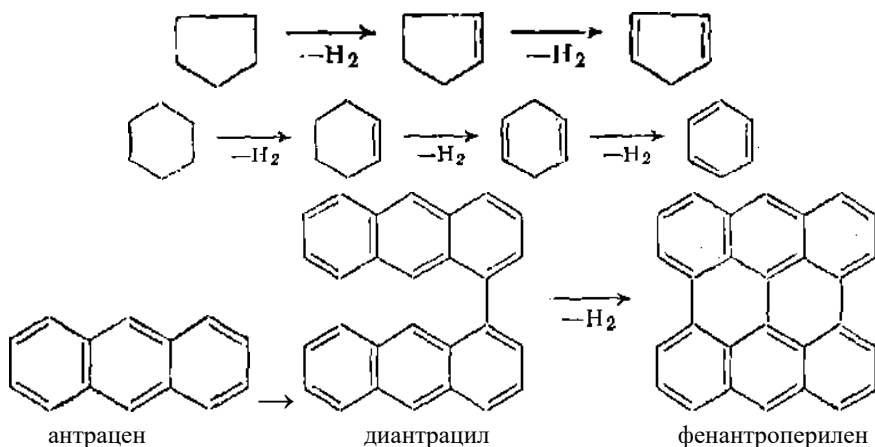
Итак, в продуктах пиролиза накапливаются диолефины. Эти углеводороды весьма склонны при температурах около 700°C к уплотнению путем полимеризации и конденсации с алкенами с образованием циклических углеводородов.

Получающиеся при конденсации циклоолефины легко дегидрируются до ароматических углеводородов. Этот так называемый диеновый синтез является одним из главных путей образования ароматических углеводородов при пиролизе.

Крекинг нафтен. Для нафтенных углеводородов наиболее характерны следующие типы превращения при высоких температурах:

- деалкилирование или укорочение боковых парафиновых цепей;
- дегидрирование кольца с образованием циклоолефинов и ароматических углеводородов;
- частичная или полная дециклизация полициклических нафтен. после деалкилирования;
- распад моноциклических нафтен. на олефины или парафин-диолефин.

Деалкилирование — реакция, аналогичная распаду алканов. Термическая устойчивость боковых парафиновых цепей значительно ниже устойчивости кольца. Поэтому расщепление цепей является преимущественным направлением первичного распада алкилнафтен. При температуре около 500°C расщепление происходит главным образом посередине цепи. Деалкилирование — типичный пример последовательного типа реакций. По мере увеличения продолжительности нагрева боковые цепи становятся короче. Труднее всего отщепляются метильная и этильная группы. Полное деалкилирование возможно лишь при более высоких температурах. Повышение давления препятствует деалкилированию. Укороченная боковая цепь, так же как и отщепленный осколок, могут быть либо насыщенными, либо ненасыщенными. При исчерпывающем деалкилировании циклический радикал насыщается водородом, всегда присутствующим в продуктах распада.



Дегидрирование — более высокотемпературная реакция, ведущая к накоплению в продуктах крекинга и пиролиза циклоолефинов и ароматических углеводородов. Реакции благоприятствует пониженное давление.

Бициклические нафтенy при этой реакции могут дать начало углеводородам рядов тетралина и нафталана. При пиролизе дегидрирование шестичленных нафтенy наряду с диновым синтезом является наиболее вероятным путем глубокой ароматизации сырья.

Дециклизация полициклических нафтенy приводит к последовательному упрощению молекул и сопровождается деалкилированием, одновременно (особенно при высоких температурах) протекают реакции дегидрирования. Распад моноциклических (циклопентан, циклогексан и их ближайшие гомологи) происходит при 550–600°C с образованием двух алкенов.

Распад не имеет цепного характера. Термодинамически и кинетически реакция распада конкурирует с реакцией дегидрирования. Поэтому в продуктах крекинга можно обнаружить в сравнимых количествах и непредельные, и ароматические углеводороды. При 700–800°C циклогексан распадается иначе, с образованием бутадиена:

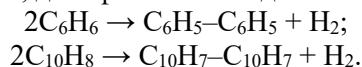


Крекинг ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды наиболее термически устойчивы. Поэтому они накапливаются в жидких продуктах крекинга тем в больших количествах, чем выше температура процесса. При пиролизе ароматические углеводороды являются главной составной частью так называемой смолы пиролиза.

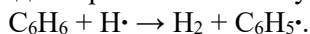
Ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями способны деалкилироваться. Преимущественное место отрыва боковой цепи находится между первым и вторым атомами углерода в цепи, т. е. в β-положении, от углерода кольца. Поэтому при деалкилировании получают главным образом монометилированные ароматические углеводороды.

Голядерные углеводороды любой степени цикличности (бензол, нафталин, антрацен и др.), так же как и алкилированные углеводороды с короткими боковыми цепями, практически не подвергаются распаду. Единственным направлением их превращений является конденсация с выделением водорода.

В результате происходит накопление полициклических углеводородов. В результате конденсации бензола, нафталина и других голоядерных углеводородов образуются дифенил, динафтил и им подобные углеводороды:



Эти реакции, согласно воззрениям Тиличеева, также легко объясняются радикально-цепным механизмом. Образующийся радикал водорода $\text{H}\cdot$ порождает ароматические радикалы, которые в дальнейшем рекомбинируют, что и приводит к образованию конденсированных молекул:



Развитие реакций конденсации разнообразных циклических углеводородов приводит в конечном итоге к образованию карбоидов (кокса). Постепенное увеличение молекулярной массы, повышение содержания углерода приводит к потере водорода в результате конденсации ароматических структур.

Эти и аналогичные им реакции по мере углубления и приводят к образованию твердых карбоидов, содержащих минимальное количество водорода.

Нефтяной кокс не является модификацией углерода, получающейся при распаде углеводородов на элементы, а имеет углеводородное строение. Если целью процесса не является получение нефтяного кокса, то коксообразование весьма нежелательно.

Сернистые соединения, присутствующие в сырье для крекинга и пиролиза, либо разлагаются с выделением сероводорода, меркаптанов и углеводородных осколков, либо, благодаря своей термической устойчивости (тиофены и им подобные), накапливаются в более высокомолекулярных продуктах.

Подводя итог рассмотрению химических превращений углеводородов различного строения при температурах крекинга и пиролиза, можно сделать вывод, что при деструктивной переработке нефтяного сырья должны осуществляться следующие основные реакции: распад, деалкилирование, дегидрирование, полимеризация, циклизация непредельных углеводородов, дециклизация нафтендов, деструктивная конденсация олефинов, конденсация моноолефинов в диолефины, конденсации ароматических углеводородов, реакции глубокого уплотнения до кокса. От глубины этих реакций и преобладания того или иного типа превращений углеводородов сырья и зависят выходы газа, бензина, промежуточных фракций, крекинг-остатка и кокса, а также качество и химический состав целевых продуктов.

В свою очередь, степень превращения сырья и развитие перечисленных химических процессов зависят и от природы сырья, и от параметров процесса.

При любом термическом процессе в результате переработки образуются газы, бензин, средние дистиллятные фракции (керосиногазойлевые), тяжелые остаточные фракции и кокс. Выход, соотношение между продуктами реакции, свойства этих продуктов зависят от многих факторов, но главную роль играют состав сырья, температура, давление и продолжительность реакции.

Параметры процесса

Состав сырья

В одинаковых условиях крекинга скорость реакции растет с повышением температуры кипения сырья. Такая особенность объясняется различной термической стабильностью углеводородов. Высокомолекулярные парафиновые углеводороды, а также ароматические углеводороды с длинной боковой парафиновой цепью менее термически стабильны, чем низкомолекулярные углеводороды. Поэтому при крекинге последних будет образовываться меньше продуктов разложения.

Если термический крекинг ведут при умеренных температурах, то заметного изменения структуры молекул расщепляющихся углеводородов не происходит. Так, при крекинге твердого парафина в основном образуются парафиновые и олефиновые углеводороды нормального строения, а при крекинге газойлей с высоким содержанием циклических углеводородов — бензиновые фракции, имеющие преимущественно нафтенный и ароматический характер.

Температура и продолжительность процесса

Эти факторы, влияющие на выход и качество продуктов термического крекинга, при определенных температурах взаимозаменяемы. Увеличивая температуру крекинга и уменьшая продолжительность времени пребывания в зоне высоких температур, можно получить ту же глубину разложения сырья, что и при более мягкой температуре, но большей длительности крекинга.

Термическое разложение углеводородов начинается при 380–400°C. С увеличением температуры скорость крекинга быстро растет. Повышение температуры крекинга при постоянном давлении и постоянной степени превращения приводит к повышению содержания легких компонентов, к снижению выхода тяжелых фракций и кокса. Выход газа при повышении температуры заметно увеличивается, причем растет содержание в нем непредельных углеводородов.

Давление

При увеличении давления повышаются температуры кипения сырья и продуктов крекинга. Поэтому изменяя давление можно влиять на фазовое состояние в зоне крекинга. Термический крекинг может осуществляться в паровой, жидкой и смешанной фазах.

В паровой фазе обычно проводится крекинг бензина, керосиногазойлевых фракций, для которых температура крекинга выше критической. Повышение давления при парофазном крекинге уменьшает объем паров сырья и продуктов крекинга, а это позволяет увеличить производительность установки или повысить продолжительность пребывания сырья в зоне реакции. При парофазном крекинге давление существенно влияет на состав продуктов крекинга, поскольку благодаря давлению увеличивается скорость протекания вторичных реакций — полимеризации и гидрирования непредельных углеводородов, конденсации ароматических углеводородов и ряда других. При этом уменьшается выход газа.

Влияние давления на жидкофазный крекинг тяжелых видов сырья (мазута, гудрона) невелико. При смешанно-фазном крекинге давление способствует

гомогенизации сырья — газ частично растворяется в жидкости, уменьшая ее плотность, а сама газовая фаза уплотняется. Такое изменение фазовых условий увеличивает время пребывания в зоне крекинга и приводит к уменьшению потерь в виде газа.

Тепловой эффект реакции крекинга

При термическом крекинге одновременно протекают реакции термического распада и реакции уплотнения. Первые из этих реакций идут с поглощением теплоты, вторые — с выделением теплоты.

Суммарный тепловой эффект процесса деструктивного разложения зависит от того, какие из этих реакций преобладают. Суммарный тепловой эффект термического крекинга отрицателен, и поэтому необходимо подводить тепло со стороны.

Теплота реакции термического крекинга выражается в расчете на 1 кг сырья или на 1 кг образующегося бензина. Она составляет 1,26–1,37 МДж/кг бензина при крекинге газойля и 0,63–0,75 МДж/кг бензина при крекинге мазута.

Коксообразование и газообразование при крекинге. В результате сложных реакций полимеризации и конденсации из непредельных и ароматических углеводородов образуется твердый углеродистый остаток — кокс. Образование кокса при термическом крекинге — нежелательное явление, так как оно влияет на продолжительность безостановочного пробега установок. Из-за накопления кокса в змеевиках печей установки термического крекинга приходится часто останавливать на выжиг кокса.

Коксообразование зависит от свойств сырья крекинга и от таких параметров процесса, как температура и время пребывания в зоне реакции. Образование кокса ограничивает глубину крекинга для тяжелых и средних видов сырья. С повышением температуры и времени пребывания сырья в зоне реакции выход кокса растет.

При крекинге легких видов сырья продуктов уплотнения образуется немного, и на выход целевого продукта — бензина — главным образом влияет газообразование. Выход газа при крекинге сначала пропорционален выходу бензина, по мере углубления процесса относительный выход газа увеличивается. При очень глубоком крекинге скорость образования газа из бензина начинает превышать скорость образования бензина.

Коксообразование и газообразование не позволяют достичь максимально-го выхода бензина на промышленных установках, и поэтому часть крекируемого сырья остается непревращенной. По некоторым данным выход бензина при крекинге тяжелого дистиллятного сырья не превышает 50% от максимально возможного выхода.

Непревращенное сырье для увеличения выхода целевого продукта возвращается на повторный крекинг, который затем проводится в самостоятельной аппаратуре, отдельно от свежего сырья (крекинг гуськом) или в смеси со свежим сырьем (крекинг с рециркуляцией).

Продукты термического крекинга

При термическом крекинге получают газ, бензин, газойль и крекинг-остаток.

В газе термического крекинга содержатся предельные (от метана до бутана) и непредельные (от этилена до бутиленов) углеводороды, водород и сероводород. Соотношение компонентов газа зависит от температуры и давления процесса. Газ термического крекинга направляется для дальнейшей переработки на газофракционирующую установку.

Бензины термического крекинга по углеводородному составу отличаются от прямогонных. Если в прямогонных бензинах в основном содержатся парафиновые и нафтеновые углеводороды, то в крекинг-бензине много непредельных и ароматических углеводородов. Октановое число крекинг-бензинов составляет 66–68 пунктов по моторному методу в чистом виде. По своей антидетонационной стойкости крекинг-бензин не соответствует требованиям, предъявляемым современными автомобильными двигателями.

Кроме того, крекинг-бензины обладают низкой химической стабильностью. Содержащиеся в крекинг-бензинах непредельные углеводороды, в особенности те, в молекуле которых имеются две двойные связи, под воздействием света, тепла и растворенного кислорода конденсируются, полимеризуются, окисляются и образуют смолы. Наличием смол и полимеров объясняется повышенная склонность крекинг-бензина к нагарообразованию в двигателях.

Образование смол замедляется введением в бензины специальных присадок — ингибиторов окисления.

Содержание серы в крекинг-бензинах из сернистых нефтей достигает 0,5–1,2% (масс.), что в 5–8 раз превышает допустимое по стандарту на автомобильные бензины. Особенно опасны активные сернистые соединения — сероводород и меркаптаны. Очистка крекинг-бензинов от сероводорода проводится с помощью щелочной промывки.

Фракция, выкипающая при 200–350°C, называется газойлем термического крекинга. Она используется как компонент флотских мазутов, газотурбинного и печного топлива. После гидроочистки газойль может использоваться как компонент дизельного топлива.

Крекинг-остаток представляет собой фракцию, перегоняющуюся выше 350°C. Он, как и прямогонный мазут, используется в качестве котельного топлива для теплоэлектростанций, морских судов, печей промышленных предприятий. Качество крекинг-остатка как котельного топлива выше, чем прямогонного сырья, так как крекинг-остаток имеет несколько более высокое теплосодержание, более низкую температуру застывания и вязкость. Особенно важно то, что у крекинг-остатков пониженная вязкость. Это облегчает условия транспортировки котельных топлив по системе подводящих трубопроводов и распыл их в форсунках.

Технологическая схема

Термическому крекингу подвергают различные виды сырья: от легкого прямогонного бензина до гудрона и тяжелых дистиллятов вторичного произ-

хождения, получаемых при коксовании и каталитическом крекинге. Технологическая схема установки зависит от того, какое сырье на ней перерабатывается. Общим для всех установок термического крекинга является наличие трубчатой печи для подогрева сырья до необходимой температуры и сообщения тепла реакции. В целях обеспечения требуемой глубины превращения на большинстве установок, особенно при переработке тяжелого сырья, предусматриваются специальные реакционные аппараты, в которых сырье выдерживается определенное время при температуре реакции. На современных установках термического крекинга, как правило, применяется крекинг с рециркуляцией.

При крекинге дистиллятного сырья пределы перегонки фракции, возвращаемой на повторный крекинг, совпадают с пределами перегонки сырья. Но по углеводородному составу сырье и рециркулят заметно различаются. В рециркуляте меньше парафиновых углеводородов, а ароматических и нафтеновых больше. Рециркулят вследствие этого более термически устойчив.

При углублении крекинга тяжелого остаточного сырья на рециркуляцию возвращается фракция с пределами перегонки 350–500°C. В этом случае отгонять из продуктов крекинга все фракции, перегоняющиеся ниже температуры начала кипения исходного сырья, нельзя, так как после извлечения всех легких фракций крекинг-остаток становится очень вязким и непригодным для дальнейшего использования.

Отношение количества рециркулята и свежего сырья называется коэффициентом рециркуляции K_1 .

Отношение всей загрузки крекинг-печи к загрузке свежим сырьем носит название коэффициента загрузки K_2 .

Между K_1 и K_2 существует зависимость $K_2 = K_1 + 1$.

Чем больше глубина крекинга за однократный пропуск сырья, тем меньше коэффициент циркуляции и соответственно выше производительность установки по свежему сырью. Однако увеличение глубины крекинга за однократный пропуск приводит к снижению выхода бензина, увеличению образования кокса и газа, повышению летучести легкой бензиновой фракции.

На рисунке 26 представлена схема установки термического крекинга.

Сырье насосом 1 подается в теплообменник 2, где подогревается за счет теплоты крекинг-остатка и затем делится на два потока. Один из потоков идет в нижнюю часть ректификационной колонны 3, а второй — в верхнюю часть испарителя низкого давления 9. Поток сырья, поступивший в 9, обогащается там тяжелыми газойлевыми фракциями и насосом 10 подается в 3. Сырье с низа 3 печным насосом 7 подается в печь тяжелого сырья 11.

Колонна 3 разделена на две части «глухой» тарелкой. Через эту тарелку пары из нижней части переходят в верхнюю. Жидкость же из верхней части в нижнюю не поступает, а скапливается на глухой тарелке, забирается насосом 8 и подается на глубокий крекинг в печь легкого сырья 12.

Предварительной подачей сырья в ректификационную колонну и смешением его с продуктами реакции одновременно решается несколько задач: используется теплота продуктов реакции, от сырья отгоняются легкие фракции, охлаждаются продукты реакции.

смесь тяжелой части сырья с рециркулирующим крекинг-остатком — следует в печь 11.

На некоторых НПЗ установки термического крекинга реконструированы и работают в режиме легкого крекинга, предназначенного для получения мало-вязких котельных топлив — висбрекинга. Поскольку основная задача при висбрекинге состоит в том, чтобы до требуемого значения снизить вязкость, степень превращения сырья (чаще всего гудрона или полугудрона) ограничивают настолько, чтобы предотвратить образование карбенов и карбоидов и распад промежуточных фракций до бензина и газа.

Режим установки термического крекинга

Для этой установки характерно высокое давление в аппаратуре. Высокое давление позволяет поддерживать более высокие температуры в колоннах и испарителях, что, в свою очередь, дает возможность повысить температуру поступления рецикулята в печь и уменьшить расход топлива на его подогрев до температуры крекинга. Благодаря повышенному давлению уменьшаются размеры аппаратов.

Чтобы затормозить протекание реакций крекинга, на выходе из трубчатой печи или выносного реакционного змеевика в линию парожидкостной смеси продуктов крекинга подается охлажденный продукт с температурой 160–165°C.

Ниже приводится технологический режим установки термического крекинга.

	Температура, °C	Давление, МПа
Печь тяжелого сырья П-1:		
— вход	390–410	5,0–5,6
— выход	470–490	2,2–2,7
Печь легкого сырья П-2:		
— вход	290–320	5,5–6,5
— выход	530–545	2,2–2,8
Реакционная камера К-1:		
— верх	500	2,0–2,5
— низ	460	—
Испаритель высокого давления К-2:		
— верх	460–470	8,5–12
— низ	455–460	—
Ректификационная колонна К-3:		
— низ	390–410	—
— аккумулятор сырья	290–320	8–12
— верх	210–220	—
Испаритель низкого давления К-4:		
— низ	400–415	1,5–3,0
— аккумулятор сырья	280–300	
— верх	120–200	

Материальный баланс

Точный материальный баланс термического крекинга устанавливают в результате исследований на лабораторных и опытных установках.

Ниже приводится материальный баланс [в % (масс.)] установки термического крекинга при работе в проектом режиме на прямогонном мазуте (фракция выше 350°C) сернистой нефти (I) и смеси 75% гудрона (фракция выше 500°C) и 25% тяжелого газойля каталитического крекинга (II) и при работе в режиме висбрекинга на гудроне (фракция выше 460°C) арланской нефти (III).

	I	II	III
Поступило			
Сырье	100,0	100,0	100,0
Получено			
Углеводородный газ	3,5	2,5	2,3
Головка стабилизации	3,6	3,4	3,0
Крекинг-бензин	19,7	14,2	6,7
Газойль (фракция 200–350°C)	5,3	3,9	—
Крекинг-остаток	66,3	74,4	86,8
Потери	1,6	1,6	1,2

Основная аппаратура установок термического крекинга

Основные аппараты установки термического крекинга — трубчатые печи, реакционные камеры, испарители и ректификационные колонны.

Трубчатые печи установок термического крекинга предназначены не только для нагревания и частичного или полного испарения сырья, но и для проведения в них химических реакций. Этим они отличаются от печей перегонных установок.

В трубчатой печи крекинг-установки имеются зона нагрева и зона реакции. Установить точно границу между зонами невозможно, так как одновременно с разложением сырья происходит его дальнейшее нагревание. Участок труб, на котором завершается реакция крекинга, называется реакционным змеевиком.

Реакционный змеевик располагается в радиантной части печи, поскольку теплонапряженность труб в радиантной части печи в 2–3 раза больше, чем в конвекционной, и, следовательно, можно добиться резкого уменьшения размеров змеевика.

Продукты крекинга, которые выходят из печи, несут много тепла, имеют высокую температуру. Это тепло используется для углубления реакций крекинга. Пары направляются в выносную реакционную камеру, которая представляет собой полый цилиндрический аппарат диаметром 2–3 м и высотой 10–15 м.

Вход паров в реакционную камеру предусмотрен сверху, а выход — снизу. Камера, таким образом, все время заполнена парами крекируемой смеси, и объем жидкости, в которой сконцентрированы наиболее легко коксующиеся продукты, невелик.

Так как реакционная камера не обогревается, а реакция крекинга идет с поглощением тепла, температура на выходе из камеры на 30–40°C ниже, чем на входе. Вследствие довольно большого объема камеры продукт может долго (до 100 с) находиться в ней, а это способствует углублению крекинга. Как показал опыт эксплуатации, до 25% от общего количества бензина и газа образуется в реакционной камере.

Непосредственно из реакционной камеры парожидкостная смесь продуктов крекинга поступает в испаритель высокого давления. Так как разделение фаз в этом аппарате происходит при высоком давлении, в остатке, уходящем с низа испарителя, содержатся в большом количестве растворенные газойлевые и бензиновые фракции. Для выделения легких фракций предназначен испаритель низкого давления (фляшинг).

В результате снижения давления перед фляшингом происходит дополнительное испарение легких фракций из остатка. Чтобы улучшить условия испарения, в нижнюю часть фляшинга вводят водяной пар.

Испаритель высокого давления конструктивно представляет собой полый аппарат диаметром 2–3 м и высотой 15–18 м.

Испаритель низкого давления снабжен ректификационными тарелками. Он служит не только для отгонки легких компонентов из крекинг-остатка, но и для подогрева сырья за счет охлаждения и конденсации паров отпаренных фракций.

Технологический режим установки поддерживается в соответствии с технологическим регламентом и технологической картой.

Работу установки термического крекинга контролируют по показаниям приборов, на основании результатов анализа сырья, флегмы, крекинг-остатка и дистиллята. В сырье определяют содержание воды, сернокислотных смол, коксуемость, плотность. Коксуемость и содержание сернокислотных смол дают представление о способности сырья образовывать кокс в трубах печи и реакционной камере. Если на переработку поступает более смолистое сырье, то необходимо снизить температуру крекинга в пределах, установленных технологической картой.

Правильное ведение технологического режима дает возможность увеличить продолжительность безостановочного пробега. При нормальных условиях эксплуатации безостановочный пробег крекинг-установки составляет 40–45 и даже 60 суток.

Остановка установок термического крекинга вызывается необходимостью очистки их от кокса. Кокс, откладывающийся в трубах печи, уменьшает свободное сечение змеевика, что приводит к повышению давления на входе в печь. Заметные отложения кокса наблюдаются в нижней части реакционной камеры, испарителей, в трубопроводах крекинг-остатка. При интенсивном отложении кокса межостановочный пробег установки снижается до 25–28 суток.

Чтобы уменьшить отложения кокса, на установках термического крекинга внедрена подача в сырье перед печью небольшого количества турбулизующего, т. е. ускоряющего скорость движения потока, вещества — воды. Попадая в поток сырья, имеющий температуру 390–400°C, вода немедленно испаряется. Объем паровой фазы резко увеличивается, поток сырья интенсивно перемешивается, скорость потока возрастает. Особенно важно, что увеличивается скорость движения расположенной у стенки трубы граничной пленки. Именно эта пленка является основным источником коксообразования.

4.3. Коксование нефтяных остатков

Назначение процесса коксования

Образование кокса при термическом крекинге ограничивает возможности дальнейшего углубления процесса. Выход светлых продуктов при крекинге гудрона или мазута не превышает 35–40%. Если же установка термического крекинга работает в режиме висбрекинга, то выход светлых продуктов еще меньше.

Выход их можно значительно повысить, если при термическом разложении не опасаться образования кокса, не считать его вредным побочным продуктом. Технической формой такого деструктивного процесса является коксование — одна из разновидностей термических процессов.

При коксовании твердый углеродистый остаток — кокс — является конечным продуктом разложения и образуется в значительных количествах. Наряду с коксом получают бензин, газойлевые фракции и газ.

Коксование позволяет утилизировать, превращая в светлые нефтепродукты, не только прямогонные остатки, но и такие продукты, как асфальты и экстракты масляного производства. То обстоятельство, что при этом получается в качестве товарного продукта кокс, является в настоящее время достоинством процесса.

Типы установок коксования

Существуют установки для трех типов процессов коксования: периодические, полунепрерывные, непрерывные.

Периодический процесс — наиболее старый из существующих процессов коксования. Коксование проводится в обогреваемых кубах, которые представляют собой горизонтальные аппараты диаметром 2–4,5 м и длиной 10–13 м. Сырье загружают в куб и постепенно подогревают его снизу открытым огнем. При 300°C начинается выделение дистиллятных паров, которое усиливается по мере разогревания куба. После того как температура в паровой зоне куба достигнет 445–460°C, начинается ее снижение.

Понижение температуры говорит о том, что выделение погонов прекратилось и процесс образования коксового «пирога» в основном закончился. Дальнейший подогрев куба необходим для завершения процесса коксования, прокалки и подсушки кокса.

После прокалки, которая продолжается 2–3 ч, температуру в топке под кубом постепенно снижают, выключают форсунку и охлаждают куб. Для охлаждения подаются сначала водяной пар, а затем воздух. Когда температура кокса понизится до 150–250°C, приступают к его выгрузке. Выгрузка кокса из кубов почти не механизирована и представляет собой очень тяжелую, трудоемкую операцию.

По своему техническому уровню периодические кубовые установки давно устарели, однако некоторые коксовые кубы и батареи еще эксплуатируются. На кубовых установках получают кокс высокого качества, с низким содержанием летучих.

Полунепрерывный процесс коксования пришел на смену кубовым установкам. Он проводится в необогреваемых коксовых камерах (замедленное коксование). Этот процесс известен с начала 1930-х гг. В настоящее время замедленным коксованием получают наибольшее количество нефтяного кокса во многих странах мира.

Сырье замедленного коксования нагревается в трубчатой печи до 500°C и направляется в полый необогреваемый вертикальный цилиндрический аппарат — коксовую камеру (реактор). В камере сырье находится длительное время и за счет аккумулированного им тепла коксуется. С верха работающей камеры удаляются потоки легких дистиллятов. После заполнения реактора коксом на 70–90% поток сырья переключается на другую камеру, а из отключенной камеры выгружается кокс.

Процесс замедленного коксования имеет периодический характер по выгрузке кокса и непрерывный — по подаче сырья и выделению дистиллятных продуктов.

При непрерывном коксовании нагретое сырье вступает в контакт с подвижным, нагретым до более высокой температуры инертным теплоносителем и коксуется на поверхности этого теплоносителя. Кокс, отложившийся на поверхности теплоносителя, вместе с ним выводится из зоны реакции. Затем теплоноситель и отложившийся на нем кокс поступают в регенератор, где часть кокса выжигается. За счет тепла, выделившегося при сгорании, происходит подогрев теплоносителя до требуемой температуры. Нагретый теплоноситель возвращается в зону реакции.

Поскольку основное количество тепла, необходимого для коксования, сообщается за счет контакта сырья с нагретым теплоносителем, сырье перед подачей в реактор можно подогревать до более низкой температуры, чем требуется при замедленном коксовании. Это облегчает переработку наиболее высоковязких, смолистых продуктов, например асфальтов масляного производства, которые быстро коксуются при подогреве в трубчатых печах.

На работающих установках непрерывного коксования теплоносителем является порошкообразный кокс с размером частиц до 0,3 мм, а коксование происходит в кипящем слое теплоносителя. Порошкообразный кокс легко перемещается внутри установки (из реактора в регенератор и обратно), что позволяет строить установки большой мощности.

Для перемещения коксового теплоносителя используется принцип пневмотранспорта. Движущей силой является поток пара или газа, захватывающий коксовые частицы и несущий их. Существуют различные системы пневмотранспорта: в разреженном слое и в плотном слое.

При непрерывном коксовании в кипящем слое происходит одновременно три процесса: собственно коксование, сопровождающееся образованием продуктов разложения и уплотнения, прокалка кокса, благодаря которой из кокса удаляются летучие, и наконец вторичные реакции распада и уплотнения продуктов коксования, находящихся в паровой фазе.

Высокая температура коксового теплоносителя способствует испарению продуктов разложения и удалению их с поверхности коксовых частиц. Воз-

возможность образования продуктов вторичного происхождения уменьшается. Поэтому выход кокса при непрерывном коксовании меньше, чем при замедленном.

Выбор той или иной модификации процесса коксования для строительства на НПЗ зависит от того, какая цель при этом преследуется. Экономические показатели (себестоимость продукции, стоимость строительства, численность обслуживающего персонала) установок замедленного коксования и коксования в кипящем слое приблизительно одинаковы.

Достоинством замедленного коксования является больший выход кокса. При переработке одного и того же сырья замедленным коксованием можно получить в 1,5–1,6 раза больше кокса, чем при коксовании в кипящем слое. Освоенная технология прокалики кокса приспособлена только для переработки кускового кокса.

Установки замедленного коксования строятся в тех случаях, когда необходимо удовлетворить потребность в нефтяном коксе, а установки коксования в кипящем слое — для увеличения выработки светлых нефтепродуктов переработкой остатков.

Сырье коксования

Коксованию подвергаются высокомолекулярные нефтяные остатки: гудроны, крекинг-остатки термического крекинга, асфальты и экстракты с установок масляного производства, смолы пиролиза. Основными показателями качества сырья являются коксуемость, содержание серы и золы, вязкость.

Остатки, являющиеся сырьем коксования, состоят из высокомолекулярных углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, карбенов и карбоидов. Соотношение между составляющими сырья зависит от происхождения нефти, температуры и продолжительности процесса, при котором был получен остаток. Коксуемость и, следовательно, выход кокса при коксовании тем выше, чем больше в сырье смолисто-асфальтеновых веществ. Как, правило, коксуемость крекинг-остатка выше, чем гудрона. Экономически целесообразно, чтобы коксуемость сырья была не менее 10%. Однако если в сырье слишком много смолисто-асфальтеновых веществ и коксуемость превышает 20%, то это приводит к быстрому закоксовыванию печей нагрева сырья, а значит, и частым остановкам установки.

Для производства кокса, используемого в специальных целях, необходимо особенно тщательно подбирать сырье, используя для коксования крекинг-остатки, полученные термическим крекингом дистиллятных продуктов, смолы пиролиза и т. п.

Основные потребители нефтяного кокса нуждаются прежде всего в малосернистом коксе, поэтому на коксование следует направлять остатки, содержащие не более 0,5–0,8% серы. В коксе содержится, как правило, в 1,5 раза больше серы, чем в сырье. Поскольку промышленно освоенных процессов очистки кокса от серы еще не существует, установки коксования сооружаются в настоящее время там, где имеется возможность обеспечить их малосернистым сырьем.

Состав и свойства продуктов

Газ по составу аналогичен газу термического крекинга, однако содержит несколько меньше олефиновых углеводородов. При более жестком режиме коксования (повышенной температуре) содержание непредельных углеводородов в газе растет. Так, повышение температуры коксования в кипящем слое с 520 до 540°C приводит к увеличению выхода непредельных углеводородов с 45 до 52%.

Бензин содержит много непредельных углеводородов, что делает его недостаточно химически стабильным. Октановое число бензинов замедленного коксования составляет 68–72 пункта.

Керосиногазойлевые фракции (180–350°C, 350–450°C) используются как компоненты газотурбинного топлива и сырье каталитического крекинга. Фракция 180–350°C может быть направлена в дизельное топливо.

Тяжелый газойль (фракция выше 450°C) используется как компонент котельного топлива.

Нефтяной кокс широко применяется в различных отраслях народного хозяйства. Он используется для производства электродов, абразивных материалов, карбидов, углеграфитовых материалов, ферросплавов. Расход кокса при производстве различных продуктов составляет: алюминия — 0,6 т кокса на 1 т продукции; карбида кремния — 1,4 т/т; карбида кальция — 0,7 т/т; графита — 1,25 т/т. Чтобы удовлетворить непрерывно растущую потребность в нефтяном коксе, ежегодно строятся новые установки коксования. В настоящее время в мире вырабатывается свыше 15 млн т/год нефтяного кокса.

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляют различные требования. Основными показателями качества кокса являются содержание серы, золы, влаги, летучих, гранулометрический состав, реакционная способность, пористость, удельное электрическое сопротивление и др. По содержанию серы коксы делят на малосернистые (до 1,0% S), среднесерийные (до 1,5% S), сернистые (до 4,0% S), высокосернистые (выше 4,0% S); по гранулометрическому составу — на кусковой (фракция с размером кусков выше 25 мм), «орешек» (фракция 6–25 мм), мелочь (менее 6 мм); по содержанию золы — на малозольные (до 0,5% золы), средnezольные (0,5–0,8%), высокозольные (более 0,8%).

Качество кокса, особенно по таким показателям, как содержание серы, летучих, золы, зависит от свойств сырья, что наглядно иллюстрируется данными таблицы 8. Выход и качество кокса зависят также от процесса его получения. Характеристика коксов, полученных различными процессами коксования, приводится в таблице 9. Кубовый кокс лучше, чем кокс замедленного коксования, так как он содержит меньше летучих веществ, золы и влаги.

Кокс, используемый в производстве электродов, подвергается дополнительной обработке — прокаливанию в специальных печах при 1200–1300°C. Прокалка может проводиться сразу же после получения кокса на НПЗ или у потребителя. При прокалке удаляются летучие вещества (соединения), снижается электрическое сопротивление, устраняются усадочные явления.

Таблица 8

**Свойства коксов, полученных методом замедленного коксования
из различных видов сырья**

Показатели	Гудрон котуртепинской нефти	Крекинг- остаток волгоградских нефтей	Крекинг- остаток татарских нефтей	Гудрон и асфальт ферганских нефтей
Сырье				
Плотность	0,958	0,920	1,026	0,993
Коксуемость, %	9,2	6,5	21,2	14,3
Содержание, %:				
— серы	0,47	0,55	2,92	0,62
— золы	0,08	0,10	0,12	0,10
Групповой состав, %:				
масла всего	68,6	83,0	58,5	67,0
в том числе:				
— парафины	5,9	—	—	—
— смолы	5,9	14,0	26,9	25,5
— асфальтены	29,9	2,5	14,4	7,5
— карбены и карбоиды	—	0,3	0,2	—
Кокс				
Выход фракций, % (масс.):				
— выше 25 мм	41,5	35,7	45,0	45,0
— ниже 25 мм	58,5	64,3	55,0	55,0
Содержание, % (масс.):				
— серы	0,52	0,56	4,0	0,92
— золы	0,43–0,5	0,25–0,47	0,45–0,49	0,38–0,42
— летучих	8,7–10,2	8,0–9,5	6,8–7,2	6,8–9,3
Механическая проч- ность, МПа	4,0–5,7	3,5–4,6	5,3–6,0	9,0

Таблица 9

Выход и характеристика кокса различных процессов коксования

Кокс	Выход кокса, % (масс.)	Содержание, %			
		влаги	золы	серы	летучих
Малосернистый					
Кубовый:					
— из крекинг-остатка	16–20	1–4	0,4–0,8	0,5–1,0	5–7
— из пиролизного сырья	24–26	0,5–2,0	0,01–0,2	0,1–0,8	3–5
Замедленного коксования из гудрона:					
— фракции выше 25 мм (КЗ-25)	} 20–22	} 3	0,5–0,6	1,3–1,5	7–9
— фракция 6–25 мм (КЗ-6)			0,7	1,5	9,5
— фракция 0–6 мм (КЗ0)			0,8	1,5	10

Кокс	Выход кокса, % (масс.)	Содержание, %			
		влаги	золы	серы	летучих
Сернистый					
Кубовый из крекинг-остатка	24–30	1–4	0,4–0,8	3,3–5,3	5,7
Замедленного коксования из гудрона:	} 22–24				
— фракция выше 25 мм		6–8	0,3–0,4	3,4–3,8	5–7
— фракция ниже 25 мм		6–9	0,3–0,5	3,5–3,9	9–10
Порошкообразный термокон- тактного крекинга из гудрона	10–12	0,5–2,0	0,6–0,9	3,4–4,0	2–3

Прокалочные печи на алюминиевых и электродных заводах предназначены только для кокса с размером частиц выше 25 мм; коксовую мелочь, а она составляет около 50% кокса замедленного коксования, в этих печах прокалывать нельзя. Для прокалики коксовой мелочи сейчас используют камерные печи, ранее применявшиеся для получения искусственного газа из горючих сланцев на сланцеперерабатывающих предприятиях.

Технологическая схема установки замедленного коксования

Схема установки приводится на рисунке 27.

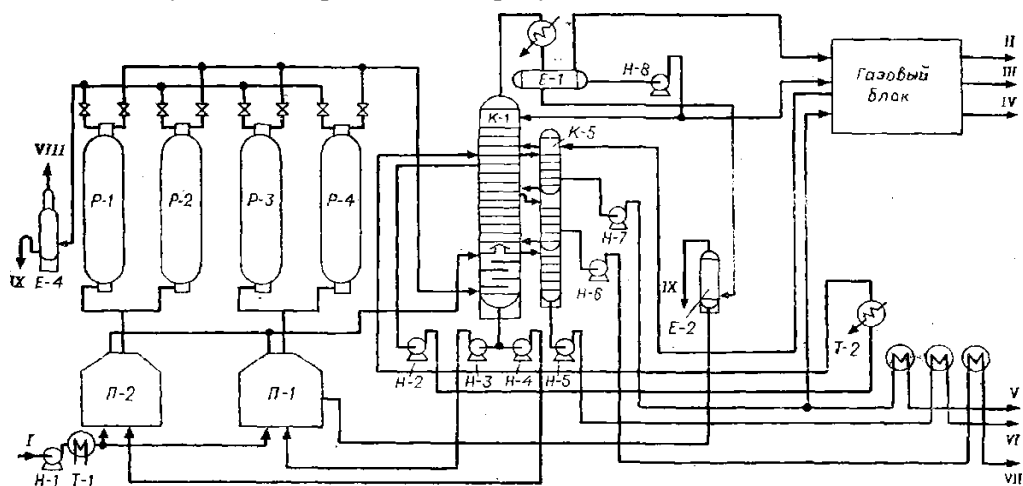


Рис. 27

Технологическая схема установки замедленного коксования:

I — сырье; II — сухой газ; III — головка стабилизации; IV — стабильный бензин; V — фракция 180–350°C; VI — фракция 350–450°C; VII — фракция выше 450°C; VIII — водяной пар; IX — вода.

Сырье коксования подается насосом Н-1 через печи П-1 и П-2 в ректификационную колонну на верхнюю каскадную тарелку. Под нижнюю каскадную тарелку колонны К-1, конструкция которой аналогична колонне термического крекинга, подаются горячие пары продуктов коксования из реакционных камер. За счет контакта паров, имеющих температуру около 430°C, с менее нагретым

сырьем последнее подогревается. При этом часть паров конденсируется. Сконденсировавшиеся продукты коксования служат рециркулятом, вместе с первичным сырьем они уходят с низа К-1 в реакционные змеевики, расположенные в радиантной части трубчатых печей.

В печах сырье подогревается до температуры начала коксования (500–510°C) и поступает через нижний загрузочный штуцер в реакционные камеры.

На установке имеются четыре камеры, работающие попарно, независимо друг от друга. Каждую пару камер можно отключать на ремонт, не останавливая установки. Сырье из П-2 подается в коксовую камеру Р-1 или Р-2, а из печи П-1 — в камеру Р-3 или Р-4.

Из камер продукты реакции направляются в ректификационную колонну К-1. Нижняя часть колонны снабжена каскадными тарелками, верхняя — ректификационными. В верхней части колонны происходит разделение продуктов реакции на фракции.

Бензиновые пары и газ уходят с верха колонны в конденсаторы-холодильники ХК-1. Конденсат из ХК-1 подается в водогазоотделитель Е-1, где происходит отделение газа от бензина и бензина от воды. Вода сбрасывается в емкость Е-2 и затем используется для получения пара в специальном змеевике печи. Избыток воды переливается в канализацию. Бензиновая фракция и газ самостоятельными потоками направляются на дальнейшую переработку в газовый блок.

С 31, 26, 18-й тарелок К-1 отбираются боковые погоны: фракции выше 450°C, 350–450°C, 180–350°C. В отпарной колонне К-2 из боковых погонов удаляются легкие фракции. Затем фракции с низа секций отпарной колонны через теплообменники и холодильники отводятся с установки. Часть фракции 180–350°C используется как абсорбент в доабсорбере газового блока. Для снятия избыточной теплоты с 21-й тарелки К-1 выводится промежуточное циркулирующее орошение, которое после охлаждения возвращается в колонну.

Газовый блок состоит из абсорбера-десорбера, дополнительного абсорбера (доабсорбера), стабилизатора. Обработкой легких продуктов коксования с применением методов абсорбции и стабилизации получают сухой газ, состоящий в основном из углеводородов C_1 – C_2 , головку стабилизации, состоящую из углеводородов C_3 – C_4 , и стабильный бензин. Стабильный бензин очищается от сернистых соединений щелочной промывкой и выводится с установки.

Реакционные камеры установки замедленного коксования работают по циклическому графику. В них последовательно чередуются циклы: реакции, охлаждения кокса, выгрузки кокса и разогрева камеры.

В начальный момент при подаче сырья в неработавшую камеру происходит разогрев ее стенок горячим сырьем. В этот период процессы испарения преобладают над крекингом, а дистиллят, уходящий с верха реакционной камеры, состоит из почти не подвергшихся разложению легких фракций сырья. В нижней части камеры накапливается жидкая масса, которая представляет собой тяжелую часть загруженного сырья.

Продолжительность первого периода зависит от качества сырья и от того, до какой температуры оно было подогрето. Так, для крекинг-остатков с высо-

ким содержанием асфальтенов при температуре нагрева сырья 475°C первый период продолжается 5 ч, а при 510°C — всего 2 ч; для полугудрона, содержащего меньше асфальтенов, продолжительность первого периода составляет при тех же температурах нагрева сырья соответственно 8–9 и 5–6 ч.

При дальнейшей работе подаваемое в камеру сырье проходит через все более высокий слой жидкости, в котором интенсивно происходят реакции де-струкции. Вязкость жидкого остатка постепенно повышается, в нем накапливаются коксообразующие вещества, и этот остаток постепенно превращается в кокс. Второй период коксования отличается постоянным выходом и качеством продуктов разложения.

Когда камера заполняется коксом примерно на 80%, поток сырья с помощью специального четырехходового крана переключают на другую камеру. В отключенной реакционной камере коксообразование из-за понижения температуры замедляется. В верхней части камеры в этот период откладывается губчатая рыхлая масса кокса. Всего по высоте камеры насчитывается три слоя кокса — нижний, образовавшийся в первый период, средний — во второй период, и верхний слой, который откладывается в конце при охлаждении камеры. Кокс в верхнем слое наименее прочен, содержит много летучих соединений и обладает повышенной зольностью, так как он образовался за счет коксования смолисто-асфальтеновых веществ. Зольные элементы и сера, как правило, концентрируются в этих веществах.

После отключения камеры, заполненной коксом, ее продувают водяным паром для удаления жидких продуктов и нефтяных паров. Удаляемые продукты поступают сначала в колонну. После того как температура кокса понизится до 400–405°C, поток паров отключается от К-1 и направляется в емкость Е-4. Водяным паром кокс охлаждается до 200°C, после чего в камеру начинают подавать воду. Вода подается до тех пор, пока вновь подаваемые порции воды не перестанут испаряться. Сигналом о прекращении испарения служит появление воды в сливной трубе Е-4.

Закончив охлаждение, приступают к выгрузке кокса из камеры. Для очистки камер применяется гидравлический метод. Пласты кокса разрушаются струей воды, имеющей давление до 15 МПа. Над каждой камерой (рис. 28) установлены буровые вышки высотой 40 м, предназначенные для подвешивания бурового оборудования. Конструкция вышки и бурового оборудования, применяемого для удаления кокса, аналогична оборудованию для добычи нефти из скважин. На вышке закрепляется гидродолото, с помощью которого в слое кокса пробуривается центральное отверстие. Размеры отверстия достаточны для свободного прохода гидрорезака. После пробуривания отверстия гидродолото снимают и заменяют гидрорезаком. Гидрорезак снабжен соплами, из которых подаются сильные струи воды, направляемые к стенкам камеры. Гидрорезак перемещается по камере, полностью удаляя со стенок кокс.

Далее кокс транспортируется по схеме, приведенной на рисунке 29. Удаленные из камеры кокс и вода через разгрузочный люк диаметром 1,4 м попадают в дробилку Д-1, где кокс дробится на куски размером не более 250 мм. Раздробленный кокс поступает на скребковый конвейер СК-1, снабженный

обезвоживающими днищами. Через днища вода удаляется, а кокс элеватором подается в двухситовой грохот, где сортируется на три фракции: выше 25 мм, 25–6 мм, 6–0 мм.

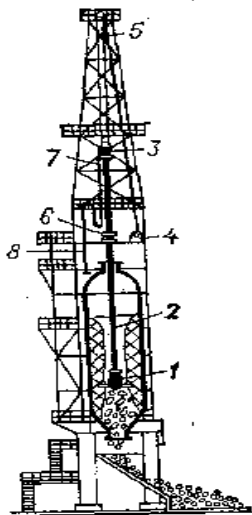


Рис. 28

Компоновка оборудования для гидравлической выгрузки кокса из камер:

1 — гидрорезак; 2 — бурильная штанга; 3 — лебедка; 4 — вертлюг; 5 — напорный трубопровод; 6 — талевая система; 7 — рукав; 8 — сливной трубопровод.

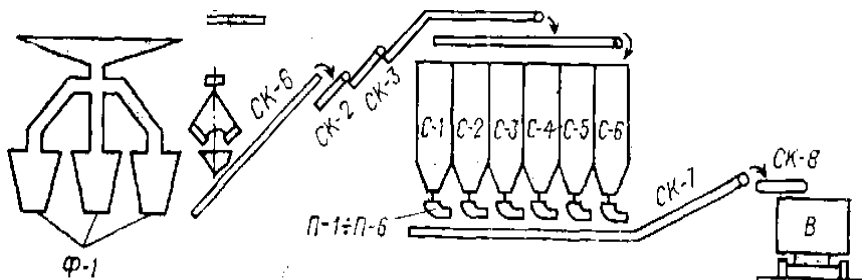


Рис. 29

Схема транспортирования кокса на установке замедленного коксования:

Р-1–Р-4 — реакционные камеры; Д-1 — питатель-дробилка; СК-1–СК-8 — скребковые конвейеры; С-1–С-6 — силосные башни склада кокса; П-1–П-6 — питатели; Ф-1 — фильтр-отстойник; В — железнодорожный вагон.

Вода, удаленная через обезвоживающие днища, содержит коксовую мелочь, которую в специальных фильтрах-отстойниках отделяют от воды и переносят грейферным краном в бункер коксовой мелочи. Вода из отстойников возвращается в цикл.

Коксовую камеру, из которой выгружен кокс, опрессовывают и прогревают острым водяным паром. Подаваемый в камеру пар вытесняет находящийся в ней воздух. Затем в течение некоторого времени через камеру пропускают горячие пары продуктов коксования из работающей камеры. Пройдя через под-

готовящуюся камеру, эти пары поступают затем в ректификационную колонну К-1. Когда подготавливаемая камера прогреется до 360°C, заканчивается образование кокса в работающей камере. В этот момент камеры переключают.

Технологический режим процесса

Температура, °С:

- первичного сырья на выходе из печи 375–390;
- вторичного сырья на выходе из реакционного змеевика 495–505;
- паров на выходе из камеры 440–455.

Давление в коксовой камере, МПа

0,18–0,4.

Коэффициент рециркуляции

1,2–1,6.

Примерный график работы коксовой камеры (в ч):

- подача сырья 24;
- переключение камеры 0,5;
- пропаривание камеры водяным паром 2,5;
- охлаждение кокса водой 3;
- слив воды 2,5;
- бурение отверстия в коксе гидродолотом 0,6;
- расширение отверстия для прохода гидрорезака 1,6;
- удаление кокса гидрорезаком 4;
- испытание камеры 2;
- разогрев камеры 7,5;
- Итого 48.

Материальный баланс

Ниже приводится материальный баланс установки замедленного коксования при работе на гудроне жирновской (I) и ромашкинской (II) нефти и крекинг-остатке ромашкинской нефти (III). Наибольший выход кокса наблюдается при коксовании крекинг-остатка, который содержит больше смолисто-асфальтеновых веществ, чем гудрон.

	I	II	III
Характеристика сырья			
Плотность	0,966	1,000	1,080
Коксуемость, % (масс.)	8,2	17	23
Содержание серы, % (масс.)	0,68	3,1	3,4
Выход продуктов, %			
Углеводородный газ	4,2	5,4	5
Головка стабилизации	2,4	3,2	1,9
Бензин	10,2	13,0	5,5
Легкий газойль	43,5	27,0	24,3
Тяжелый газойль	24,2	24,4	27,0
Кокс	12,5	24,0	33,0
Потери	3,0	3,0	3,0
Итого	100,0	100,0	100,0

Аппаратура

Основным реакционным аппаратом на установке замедленного коксования является реакционная (коксовая) камера, представляющая собой пустотелый аппарат диаметром 3,0–7,0 м и высотой 22–30 м. Корпус и днища камер изготавливаются из биметалла (углеродистая сталь + сталь с содержанием 11–13% хрома).

Число и размер камер зависят от производительности установок по сырью, его качества и давления в камерах. Повышение давления способствует увеличению выхода кокса и газа, позволяет повысить скорость подачи жидкого сырья в камеру, использовать избыточное давление в системе для подачи газа на газовый блок.

Ректификационные колонны, как и на установках термического крекинга, не имеют отгонной части. Нижняя часть колонны представляет собой конденсатор смешения, в котором происходят теплообмен и массообмен между нагретым сырьем, поступающим из печей, и парами продукта из коксовых камер. Такое решение позволяет утилизировать теплоту продуктов реакции, поскольку на горячих потоках, идущих из камер, нельзя ставить теплообменники.

Техника безопасности

Наиболее серьезные неполадки на установках замедленного коксования возникают при нарушении режима в камерах и колонне К-1. К такого рода неполадкам относятся:

- 1) перебросы через верх реактора, которые происходят при накоплении в камере жидких продуктов, не подвергающихся при данной температуре разложению и коксованию и образующих вспененную массу;
- 2) забивание нижней части колонны коксовой мелочью;
- 3) самовоспламенение кокса и «хлопки» в реакционной камере, которые имеют место, если после выключения реакционной камеры на разгрузку на длительное время были оставлены открытыми люки, а к разгрузке не приступали;
- 4) задержка жидкого остатка в камере и застывание его;
- 5) нарушения в работе печного насоса, приводящие к закоксовыванию реакционного змеевика в печи.

Коксование в кипящем слое

Процесс коксования в кипящем слое, иначе называемый термоконтактным крекингом (ТКК), в нашей стране освоен в опытном масштабе.

Технологическая схема

Схема установки ТКК приводится на рисунке 30. Нагретое в теплообменниках сырье подается в парциальный конденсатор К-1, расположенный над реактором и представляющий собой одно целое с ним. В К-1 за счет тепла продуктов коксования, поступающих из реактора, от мазута, служащего сырьем, отгоняется широкая фракция, соответствующая по пределам перегонки (350–500°C) вакуумному газойлю установок АВТ. Эта фракция вместе с парами продуктов коксования уходит на разделение в колонну К-2. Фракцию, перегоняю-

щуюся выше 500°C , забирают насосом с низа К-1 и подают на коксование в реактор Р-1.

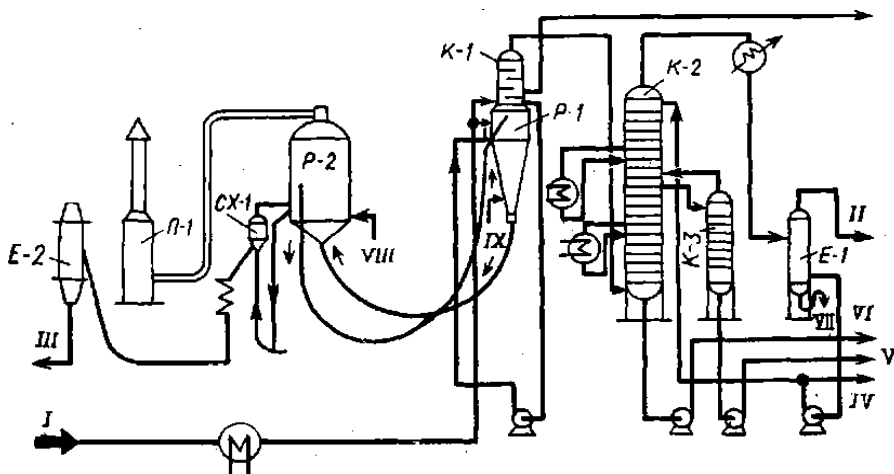


Рис. 30

Схема установки термического крекинга (коксование в кипящем слое):

I — сырье; *II* — газ на очистку от сероводорода и компримирование; *III* — кокс; *IV* — бензин в блок абсорбции и стабилизации; *V* — легкий газойль (фракция $180\text{--}350^{\circ}\text{C}$); *VI* — тяжелый газойль (фракция выше 350°C); *VII* — вода; *VIII* — воздух; *IX* — водяной пар.

Продукты коксования из Р-1 переходят в парциальный конденсатор К-1, где отделяется наиболее тяжелая часть продуктов реакции, которая идет на повторное коксование или выводится с установки как компонент котельного топлива.

В основной ректификационной колонне установки К-2, куда поступают пары из К-1, происходит разделение продуктов коксования на тяжелый газойль, легкий газойль и смесь бензина и газа.

В составе установки предусмотрены также блок очистки газа от сероводорода, сжатие газа компрессором и блок абсорбции и стабилизации, где проводятся стабилизация бензина, выделение из газа головки стабилизации и деэтанализация последней.

Кокс-теплоноситель установки коксования в кипящем слое представляет собой порошок, состоящий из частиц округлой формы диаметром $0,075\text{--}0,3$ мм. Вместе с отложившимся на нем свежим коксом теплоноситель выводится снизу реактора и транспортируется в коксонагреватель Р-2, где также поддерживается взвешенный слой теплоносителя, но уже с помощью воздуха. Часть кокса в токе воздуха сгорает, а остальная нагревается до $600\text{--}626^{\circ}\text{C}$. Нагретый кокс возвращается в реактор.

Количество сжигаемого кокса колеблется в зависимости от варианта работы установки и температуры реакции. Как показал расчет теплового баланса установки, сжигается около 40% от общего количества получаемого кокса.

При сжигании кокса образуются дымовые газы, содержащие значительное количество окиси углерода и имеющие высокую температуру. В котле-

утилизаторе П-1 этот газ сжигается и вырабатывается водяной пар. Количество пара превышает необходимое для нужд установки термоконтактного крекинга, и, следовательно, эта установка служит как бы дополнительной котельной для НПЗ.

Часть кокса из Р-2 выводится в сепаратор-холодильник СХ-1, где крупные частицы кокса отделяются, охлаждаются и выводятся в качестве балансового кокса через емкость Е-2.

4.4. Пиролиз

Назначение процесса

Пиролиз — наиболее жесткий из термических процессов переработки нефти. Он проводится при температурах 750–900°C и предназначается в основном для получения высокоценных олефиновых углеводородов — сырья нефтехимического синтеза.

Сырье

Наилучшим видом сырья для получения олефинов в процессе пиролиза являются парафиновые углеводороды. При распаде нормальных парафинов имеют место следующие основные закономерности: этан почти полностью превращается в этилен, из пропана и бутана с большим выходом образуются этилен и пропилен, из парафиновых углеводородов с числом углеродных атомов более 4 получают 45–50% (масс.) этилена, пропилен и непредельные углеводороды C₄ и выше. При пиролизе изопарафинов выход этилена меньше, образуется больше газообразных парафиновых углеводородов и в особенности метана. Ароматические углеводороды при умеренных температурах пиролиза являются балластом, а при более жестких в значительной степени образуют кокс и смолу.

Пиролизу могут подвергаться природные и попутные газы, а также продукты переработки нефти.

Природные газы содержат 93–98% метана, до 2% этана и до 1% пропана. Поскольку для пиролиза пригодны только этан и пропан, природные газы считаются малоценным сырьем пиролиза. Попутный газ и продукты стабилизации нефти содержат 60–70% этана, пропана и более высококипящих парафиновых углеводородов и поэтому представляют собой ценное пиролизное сырье. Иногда пиролизу подвергают не весь попутный газ, а только выделенные из него этан, пропан и бутан.

К продуктам нефтепереработки, применяемым для пиролиза, относятся прямогонный бензин и бензин-рафинат с установок экстракции ароматических углеводородов.

При пиролизе бензиновых фракций дополнительно получают высокоценные продукты — бутadiен, бутилены, ароматические углеводороды, сырье для производства сажи и нафталина. Прямогонные бензины обладают преимуществами в сравнении с рафинатами, так как содержат в основном нормальные парафиновые углеводороды, тогда как в рафинатах — до 50% изопарафинов.

В перспективе возможно использование в качестве сырья пиролиза в трубчатых печах керосиногазойлевых фракций. Однако это сырье нуждается в предварительной подготовке — очистке от сернистых соединений и деароматизации.

В Советском Союзе на установках пиролиза перерабатывались все возможные виды сырья. Новые крупнотоннажные этиленовые установки ориентированы на переработку бензинового сырья.

Параметры процесса

Технологические параметры процесса зависят от перерабатываемого сырья и того, какие углеводороды необходимо получить при пиролизе. Оптимальным считается режим, при котором обеспечивается максимальный выход олефинов.

Важными параметрами процесса являются температура пиролиза, время контакта, парциальное давление паров сырья. Так, при пиролизе пропана с повышением температуры растет выход этилена и пропилена. Поскольку выход пропилена достигает максимума при более низкой температуре, изменением этого параметра можно регулировать соотношение и выход этилена и пропилена.

Соотношение этилена и пропилена можно также регулировать, изменяя время контакта. Выход этилена повышается и при понижении парциального давления сырья. Процесс пиролиза проводится при давлении, близком к атмосферному, а парциальное давление регулируют, разбавляя сырье водяным паром. Разбавление сырья водяным паром уменьшает вероятность столкновения между собой молекул олефинов, и в результате снижается роль реакций полимеризации и уплотнения. При пиролизе газообразного сырья и сжиженных газов к сырью добавляют 10–20% водяного пара, при пиролизе бензинов и более тяжелых углеводородов — от 25 до 300%, считая на сырье.

Состав и свойства продуктов

При пиролизе образуются пиролизный газ и жидкие продукты пиролиза (смола пиролиза).

Пиролизный газ содержит большое количество различных компонентов. Его состав зависит от температуры пиролиза, времени пребывания в реакционной зоне (времени контакта) и качества исходного сырья. При большом времени контакта (больше 2–3 с) характер сырья не оказывает заметного влияния на состав пиролизного газа. Режим процесса подбирается в зависимости от того, какой продукт пиролиза является целевым. При пиролизе газообразных углеводородов температуру процесса необходимо поддерживать более высокой, чем при пиролизе бензинового сырья.

Пиролизный газ на блоках газоразделения установок пиролиза делится на водород, метан, этан, этилен, пропилен, пропан, бутилен-бутадиеновую фракцию. Из бутилен бутадиеновой фракции выделяют бутадиен-1,3 — сырье промышленности синтетического каучука.

Смола пиролиза. Смолой пиролиза называют получаемые в процессе жидкие углеводороды от C_6 и выше. Количество пиролизной смолы в основном зависит от сырья пиролиза, что видно из следующих данных.

	Выход жидких продуктов, % на сырьё
Этан	2–3
Пропан	8–10
Бутан	8–12
Легкий бензин (н. к.–145°C)	20–25
Керосино-газойлевая фракция	35–40

Выход смолы увеличивается также при снижении температуры пиролиза. Так, при низкотемпературном (740°C) пиролизе выход смолы составляет 30–45%, а при высокотемпературном (800°C) снижается до 5–20%.

Смола пиролиза содержит 10–15% диеновых углеводородов, 10–15% олефинов, 25–30% бензола, 10–15% толуола, а также непредельные соединения типа стирола и индена и циклоолефины — цикlopентадиен и др. Переработка смолы пиролиза может осуществляться по двум вариантам — топливному и химическому.

При топливном варианте смола делится на две фракции — легкую и тяжелую. Из легкой фракции гидрированием удаляются непредельные углеводороды, очищенный продукт, называемый гидростабилизированным бензином, имеет октановое число 74–78 пунктов и используется как компонент товарного автобензина. Тяжелая фракция направляется в котельное топливо.

При химическом варианте смола делится на фракции н. к.–70°C, 70–130°C, 130–160°C, 160–200°C, 200–230°C, выше 230°C. Из фракции н. к.–70°C выделяют цикlopентадиен и изопрен, из фракции 70–130°C — бензол, толуол и ксилолы. Разработаны методы гидрогенизационной переработки этой фракции, позволяющие получать только бензол — наиболее ценный из ароматических углеводородов. Фракции 130–160°C и 160–200°C подвергаются полимеризации с получением синтетических нефтеполимерных смол — стирольной и кумарон-инденовой. Фракция 200–230°C может быть использована как сырьё для получения нафталина, а фракция выше 230°C — для получения технического углевода (сажи).

Установка пиролиза

Современная установка пиролиза состоит из следующих блоков: пиролиза углеводородного сырья, компрессии и очистки пиролизного газа, разделения газа, переработки смолы пиролиза.

Технологическая схема (рис. 31)

Сырьё — смесь прямогонной бензиновой фракции и рафината — насосом 1 через теплообменник 2 подается в несколько параллельно работающих печей 12 (на схеме показана только одна печь). В печь 15 насосом 4 направляется после нагрева в теплообменнике 5 смесь этана и пропана, возвращаемых из блока газоразделения. В печах сырьё сначала нагревается в конвекционной камере, а затем поступает в радиантные камеры. На выходе из камеры конвекции к сырью добавляется водяной пар.

Продукты реакций из печей 12 и 15 направляются в закалочно-испарительные агрегаты 11 и 14, представляющие собой котлы-утилизаторы. В межтрубное пространство этих агрегатов из сепараторов 10 и 13 подается го-

рячая вода, которая за счет теплоты продуктов реакции превращается в водяной пар высокого давления. Полученный пар после перегрева в печи 16 используется на различные технологические нужды, и в частности для турбокомпрессора 24, которым сжимается пиролизный газ.

Парогазовая смесь, выходящая из закально-испарительных агрегатов, поступает в нижнюю часть колонны предварительного фракционирования 17. Здесь она охлаждается до 180°C и отмывается от частиц углерода за счет контакта с охлажденным потоком фракции 150–250°C, подаваемым в середину колонны 17. С низа колонны 17 уходит тяжелая смола, которая насосом 32 подается в ректификационную колонну 21.

Колонна 17 делится на две части глухой тарелкой. Пары и газы из нижней части 17 проходят через глухую тарелку и в верхней части дополнительно промываются холодным орошением. Конденсат с глухой тарелки насосом 31 направляется в колонну 21, а с верха 17 уходит смесь газов и паров легких углеводородов. Эта смесь после охлаждения в холодильнике 18 следует в сепаратор 22. Газы из сепаратора 22 забираются центробежным компрессором 24, а конденсат насосом 26 подается в колонну 21 и на орошение колонны 17.

В ректификационной колонне 17 жидкие продукты пиролиза разделяются на три фракции. С верха уходит бензиновая фракция н. к.—150°C, которая направляется в секцию переработки смолы. Из средней части колонны 17 выводится фракция 150–250°C, которая охлаждается в теплообменниках 6, 5 и холодильнике 7. Затем она частично используется в качестве промывного продукта в колонне 17, а балансовое количество выводится в секцию переработки смолы. Фракция выше 250°C забирается с низа колонны 21 насосом 8, прокачивается через теплообменник подогрева сырья 2 и холодильник 3 и выводится с установки.

Центробежный пятиступенчатый компрессор 24, снабженный паровым приводом, сжимает пиролизный газ до 6,5 МПа. После каждой ступени газ охлаждается в межступенчатых холодильниках и отделяется от конденсата. Конденсат возвращается в сепаратор 22. После IV ступени сжатия газ подвергается очистке раствором моноэтаноламина от сероводорода и диоксида углерода (блок очистки на схеме не показан).

Скомпримированный газ проходит осушку цеолитами в колонне 23, охлаждается в теплообменниках 30, 29, 28 за счет холодных потоков пропилена, этилена и метана, а затем поступает в ректификационную колонну — деме-танизатор 34. Выходящая с верха колонны метано-водородная смесь охлаждается пропаном в холодильнике 35 и отделяется от конденсата в сепараторе 36. Конденсат насосом 37 возвращается на орошение колонны 34, а метано-водородная смесь через теплообменник 28 выводится с установки.

Остаток из колонны 34 переходит самотеком в деэтанизатор 39. Верхним продуктом колонны 39 является этан-этиленовая фракция, которая смешивается с водородом и после подогрева в теплообменнике 40 проходит селективную очистку от ацетилена в реакторе 41. Очищенная этан-этиленовая фракция охлаждается в холодильнике 42 и в сепараторе 45 отделяется от водорода. Затем этан-этиленовая фракция насосом 44 подается на орошение деэтанизатора 39 и в колонну разделения этан-этиленовой фракции на этан и этилен.

Нижний продукт колонны 39 подается на дальнейшее фракционирование, при котором в самостоятельных колоннах выделяют пропан, пропилен, бутен-бутадиеновую фракцию, фракцию C_5 и выше.

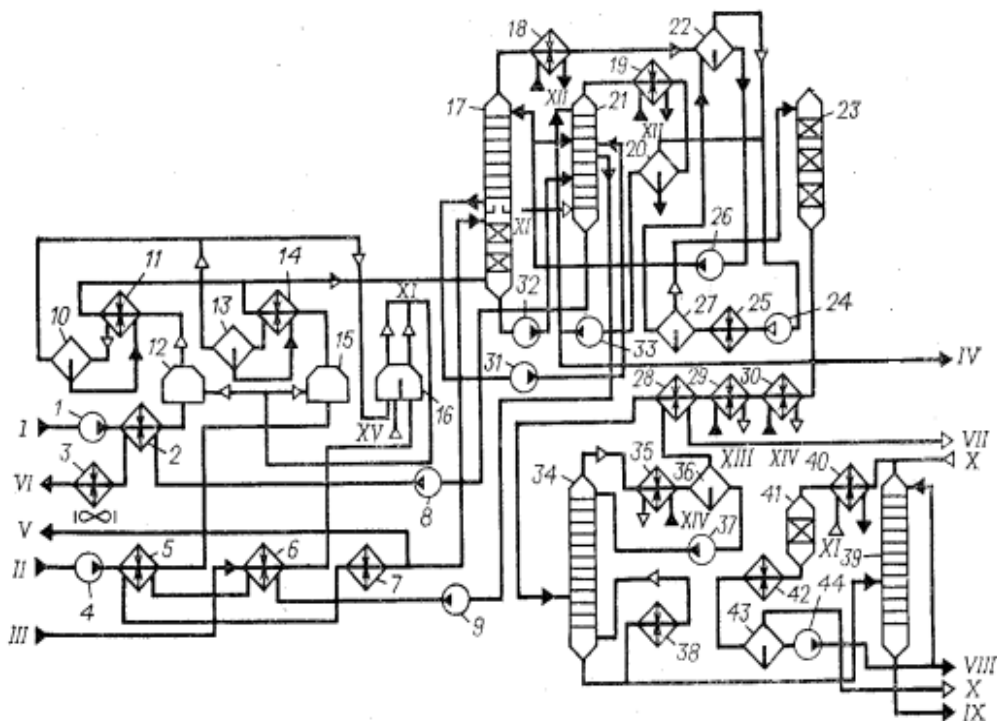


Рис. 31

Технологическая схема установки пиролиза:

1, 4, 8, 9, 26, 31–33, 37, 44 — насосы; 2, 5, 6, 28–30, 40 — теплообменники; 3, 7, 25, 42 — холодильники; 10, 13, 20, 22, 27, 36, 43 — сепараторы; 11, 14 — закально-испарительные агрегаты; 12, 15, 16 — печи; 17, 21, 23, 34, 39 — колонны; 18, 19, 35 — конденсаторы-холодильники; 24 — компрессор; 38 — кипятыльник; 41 — реактор селективной очистки; I — бензиновое сырье; II — смесь этана и пропана; III — химически очищенная вода; IV — фракция н. к.–150°C; V — фракция 150–250°C; VI — фракция > 250°C; VII — метановодородная фракция; VIII — этан-этиленовая фракция; IX — деэтанализованный конденсат; X — водород; XI — водяной пар; XII — обратная вода; XIII — этилен; XIV — пропилен; XV — дымовые газы.

Технологический режим процесса

Печь пиролиза

Температура в реакционной зоне, °C	810–850.
Давление сырья на входе, МПа	0,4–0,7.
Расход водяного пара, %:	
— на бензин	50;
— на этан-пропановую фракцию	30.
Время пребывания сырья в реакционной зоне, с	0,3–0,5.

Закально-испарительные аппараты			
Температура на входе, °С	400–420.		
Давление производимого пара	12.		
Колонна предварительного фракционирования			
Температура верха, °С	97–108.		
Температура низа, °С	170–180.		
Давление верха, МПа	0,18–0,20.		
Компрессия пирогаза			
Давление на входе в компрессор, МПа	0,13.		
Давление на выходе, МПа	6,5.		
Колонны блока газодифракционирования			
	деметанизатор	дестанизатор	этановая
Температура верха, °С	–94;	–4;	–29.
Давление верха, МПа	3,5;	2,9;	2,0.
Материальный баланс пиролиза прямогонного бензина (I) и этановой фракции (II) [в % (масс.)]			

	I	II
Поступило		
Сырье	100,0	100,0
Получено		
Метано-водородная фракция	15,8	14,0
Этилен	24,5	50,0
Пропилен	15,0	1,0
Этан-пропановая фракция	7,5	31,0
Бутилен-бутадиеновая фракция	12,2	2,0
Жидкие продукты (C ₅ и выше)	25,0	2,0
— легкая смола	22,2	—
— тяжелая смола	2,8	—
Итого	100,0	100,0

Аппаратура

Трубчатый пиролизный реактор (печь пиролиза) (рис. 32) — основной реакционный аппарат современных пиролизных установок. Главные положительные качества трубчатого реактора — простота конструкции, небольшие эксплуатационные расходы, устойчивость работы.

Количество печей пиролиза на установке зависит от единичной мощности печи и производительности установки. Так, на установке пиролиза мощностью 250 тыс. т/год по сырью имеется шесть печей, в каждой из которых пиролизуется 7–7,5 т/ч сырья. В то же время на укрупненной пиролизной установке мощностью 1 млн т/год сырья имеется всего четыре трубчатых печи, однако большей производительности.

В пиролизной печи должен быть создан такой объем реакционной зоны, чтобы сырье разлагалось до необходимой глубины в минимально короткий отрезок времени. Реакционный змеевик расположен в радиантной камере, где, как известно, теплонапряженность поверхности нагрева максимальная.

Характеристика пиролиза различного сырья в трубчатых печах

Сырье	Режим	Температура, °С	Время контакта, с	Концентрация водяного пара, %
Этан	Этиленовый	825–830	1,0	10
Пропан	Этановый	800	1,0–1,5	15
	Пропиленовый	775	1,0	15
Бутан	Этиленовый	800	0,5–1,0	20
	Пропилен-бутиленовый	750	1,0	20
Газовый бензин	Этиленовый	780–800	1,0	20–50
	Пропиленовый	750	1,0	20–50
Прямогонный бензин	Этиленовый	780–800	0,5–1,0	30–50
	Пропиленовый	750	0,5	25
	Бутиленовый	725	1,0	25

Теплота в радиантной части этой печи передается змеевику от излучающих стен топки. Стены собраны из беспламенных горелок конструкции ВНИИ-нефтемаша. Каждая горелка состоит из 20–25 керамических огнеупорных блоков с 4–6 туннелями в блоке. Газ, используемый для отопления, смешивается с воздухом и подается в туннели, длина которых составляет 10–15 см. Туннель имеет форму конуса, газ при движении по нему завихряется и быстро сгорает. При сгорании стенки туннеля раскаляются и излучают тепло в топку печи. Интенсивность теплоотдачи от раскаленных стен в 2–2,5 раза выше, чем от факела, создаваемого обычной горелкой.

Температура газов, покидающих топку с беспламенными горелками, на 150–200°С выше, чем в печах с факельными горелками.

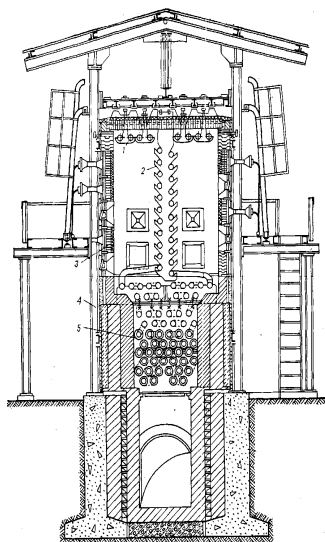


Рис. 32

Трубчатая печь пиролиза с экранами двустороннего облучения:

1 — потолочный экран; 2 — экран двустороннего облучения; 3 — панельные горелки; 4 — каркас; 5 — конвекционная камера.

В печи с экранами двустороннего облучения трубы радиантной секции получают тепло с двух сторон и устраняется неравномерность обогрева змеевика. Тепловое напряжение в этих печах заметно выше, чем в печах одностороннего облучения: 40 кВт/м^2 против $30\text{--}32 \text{ кВт/м}^2$.

Закально-испарительный агрегат (рис. 33) представляет собой трубчатый теплообменник, по трубному пространству которого проходит пиролизный газ, а в межтрубное подается промежуточный теплоноситель или специально подготовленная химически очищенная вода. Межтрубное пространство соединено трубопроводами с барабаном-паросборником.

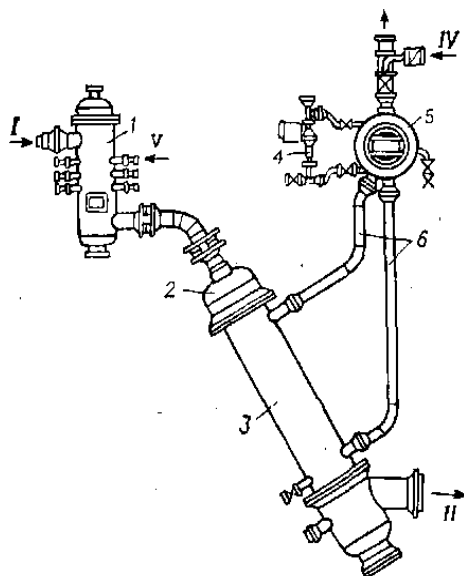


Рис. 33

Закально-испарительный аппарат:

I — газы пиролиза; *II* — охлажденные газы; *III* — водяной пар высокого давления; *IV* — питательная вода; *V* — продувочная линия; 1 — закалочная камера; 2 — передняя камера испарительной части; 3 — теплообменник-испаритель; 4 — выходная камера; 5 — барабан-паросборник; 6 — трубопроводы для циркуляции воды.

Автоматизация процесса

Установки пиролиза оснащены приборами и системами автоматического регулирования процесса. Давление паров в испарительной секции поддерживается автоматически подачей в теплообменник-испаритель греющего водяного пара с помощью регулятора давления. Температура газов пиролиза на выходе из пиролизных змеевиков регулируется изменением подачи топлива в печь. Очень важно своевременно изменить температуру пиролиза при изменении нагрузки печи и состава сырья. В настоящее время внедряются схемы регулирования с применением хроматографов. На основании хроматографического анализа состава сырья автоматически изменяется режим. Автоматически регулируется также подача воды на закалку в зависимости от температуры пиролизного газа.

Перспективы дальнейшего развития процесса пиролиза. Пиролиз легких углеводородных фракций и средних (керосино-газойлевых) дистиллятов в трубчатых печах является в настоящее время наиболее надежным и экономически выгодным способом производства низших олефиновых углеводородов. Основные тенденции в развитии технологии процесса трубчатого пиролиза следующие:

— переход к строительству установок большой единичной мощности — до 1 млн т/год сырья и более;

— применение новой высокопроизводительной аппаратуры — печей с высокой тепловой напряженностью и зонным регулированием температуры по длине змеевика;

— повышение селективности процесса за счет увеличения температуры процесса до 840–870°C и снижения времени контакта до 0,2–0,4 с;

— комплексное использование всех продуктов пиролиза — выделение из смолы пиролиза ароматических углеводородов, дивинила, изопрена, циклопентадиена с целью их дальнейшего использования;

— расширение сырьевой базы — широкое применение бензинов-рафинатов, переход к пиролизу керосино-газойлевых фракций.

Методу получения этилена и пропилена пиролизом в трубчатых печах присущ, наряду с несомненными достоинствами, ряд недостатков. Для конструирования печей приходится применять большое количество высоколегированных сталей, температуру пиролиза, опасаясь разрушения труб печи, не поднимают выше 900°C, на установках трубчатого пиролиза нельзя перерабатывать тяжелые виды сырья, чтобы не вызвать быстрого закоксовывания труб.

Поэтому внимание науки, проектных и промышленных организаций во всем мире привлечено к созданию новых методов пиролиза. Особый интерес вызывают такие модификации, которые позволяют перерабатывать тяжелые дистилляты, остаточные продукты и сырую нефть.

Новые процессы пиролиза тяжелых компонентов и нефти различаются по способу подвода тепла в реактор. Существуют такие типы новых процессов пиролиза:

- 1) термодаточные процессы;
- 2) пиролиз с перегретым водяным паром;
- 3) окислительный пиролиз;
- 4) пиролиз в плазме.

В свою очередь, процессы термодаточного пиролиза делятся на две группы. К первой относятся те, в которых применяется крупногранулированный теплоноситель. Вторую группу составляют процессы с использованием порошкообразного теплоносителя.

Общей чертой всех процессов термодаточного пиролиза является наличие теплоносителя, который нагревается в специальном аппарате. Затем нагретый теплоноситель транспортируется в реактор, где вступает в контакт с пиролизным сырьем. К теплоносителю предъявляются требования высокой теплоемкости, механической и термической прочности, низкой абразивной способности. В качестве теплоносителя применяются шамот, кокс, кварцевый песок и др.

Новые процессы пиролиза в настоящее время проходят опытно-промышленную проверку.

Контрольные вопросы

1. Типы термических процессов и их назначение.
2. Дать краткую характеристику сырья термодеструктивных процессов.
3. Как влияет качество сырья на параметры термических процессов?
4. Каково целевое назначение термического крекинга?
5. Целевое назначение и разновидности висбрекинга.
6. Принципиальная технологическая схема термического крекинга.
7. Целевое назначение и разновидности установок коксования.
8. Показатели качества сырья и продуктов установок коксования.
9. Принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования.
10. Назначение и сырье процессов пиролиза.
11. Влияние параметров пиролиза на выход олефинов.
12. Принципиальная технологическая схема установки пиролиза.

ТЕМА 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

5.1. Основные представления о катализе

Большинство химических превращений углеводородов нефти, имеющих практическое значение, осуществляются в присутствии катализаторов. Катализаторы позволяют снижать энергию активации химических реакций и тем самым значительно повышать их скорость.

В самом общем виде в этом и заключаются сущность и значение катализа. Проведение реакции в присутствии катализаторов позволяет также резко снижать температуру процесса. Для реакций, характеризующихся положительным тепловым эффектом (полимеризация, гидрирование, алкилирование и др.), это имеет особо важное значение, так как высокие температуры с термодинамической точки зрения для них неблагоприятны. Следовательно, катализаторы в данном случае и ускоряют процесс, и способствуют достижению наиболее высоких равновесных концентраций. Следует, однако, не забывать, что сдвигать положение равновесия катализаторы не могут, они в равной степени ускоряют как прямые, так и обратные реакции.

Любой катализатор активно взаимодействует с исходными реагентами, но его участие в процессе ограничивается только начальными стадиями превращений. В последующих стадиях он полностью регенерируется и может вновь взаимодействовать с молекулами реагирующих веществ. Этим и объясняется, что небольшого количества катализатора достаточно для получения очень больших количеств конечного продукта реакции. Факт снижения энергии активации химической реакции за счет образования промежуточных систем с участием катализатора является несомненным. Однако характер самого взаимодействия с катализатором может быть самым разнообразным.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ.

При гомогенном катализе катализатор и реагирующие вещества образуют однородную систему, например газовые смеси или жидкие растворы. При гетерогенном катализе катализатор чаще всего находится в твердой фазе, а реагирующие вещества — в газообразном или парообразном состоянии, т. е. в другой фазе. Возможны случаи, когда реагенты и катализатор — жидкости, но не смешивающиеся между собой. В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности главным образом осуществляются гетерогенные каталитические процессы.

В последнее время для удобства рассмотрения механизма катализа принято все каталитические реакции делить на кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

Кисотно-основными, или ионными, называются такие каталитические реакции, которые объясняются присоединением или отщеплением иона водорода (протона), а также реакции, при которых свободная пара электронов у реагирующих веществ или катализатора перемещается без разобщения электронов, образуя координационную связь в комплексном соединении. Отметим здесь же,

что согласно теории Льюиса кислотами называются соединения, молекулы которых способны присоединять электронную пару, т. е. включать ее в электронную оболочку одного из своих атомов.

Основаниями называются такие соединения, в молекуле которых имеется неподеленная пара электронов, способная внедряться в электронный слой кислоты. Это наиболее общая трактовка понятий кислоты и оснований. С такой точки зрения в группу кислот помимо обычных кислых веществ попадают и такие соединения, даже не содержащие водорода, как AlCl_3 , FeCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 . Все эти вещества — комплексообразующие катализаторы.

К кислотно-основным каталитическим реакциям можно отнести каталитический крекинг, полимеризацию, изомеризацию, гидратацию углеводородов и ряд других превращений.

Окислительно-восстановительными называются такие реакции, которые связаны с переходом электронов, т. е. протекают с разъединением электронной пары при разрыве валентной связи. К ним относятся многочисленные каталитические процессы окисления, гидрирования, дегидрирования и др.

Гомогенный катализ

Механизм гомогенного катализа хорошо объясняется теорией промежуточных химических соединений. По этой теории катализатор с реагирующим веществом образует неустойчивое реакционноспособное промежуточное соединение. Энергия активации этого процесса ниже энергии активации некаталитической основной реакции. В дальнейшем промежуточное соединение распадается или реагирует с новой молекулой исходного вещества, освобождая при этом катализатор в неизменном виде. Эти превращения также характеризуются сравнительно малой энергией активации.

Гетерогенный катализ

При гетерогенном катализе все изменения и превращения веществ происходят на поверхности раздела твердой фазы катализатора и газовой (паровой) фазы реагирующих веществ и в значительной мере связаны с явлением сорбции. Процесс можно расчленить на следующие пять этапов:

- движение (диффузия) реагирующих молекул к поверхности катализатора;
- активированная адсорбция (хемосорбция) реагирующих веществ на поверхности катализатора;
- химическая реакция на поверхности катализатора;
- десорбция (снятие с поверхности катализатора) продуктов реакции;
- диффузия продуктов реакции вглубь газовой фазы.

Очевидно, скорость всего процесса определяется скоростью самого медленного этапа. Здесь различают два случая. Если диффузия исходных и конечных продуктов протекает быстрее, чем сама каталитическая реакция, то скорость процесса целиком зависит от состава и свойств поверхности катализатора. В этом случае говорят, что процесс протекает в кинетической области. Наоборот, если диффузия происходит медленнее, чем завершаются все превращения на поверхности катализатора, то общая скорость реакции будет определяться скоростью диффузии. В этом случае говорят, что процесс протекает в

диффузионной области. Снижение энергии активации в гетерогенных каталитических реакциях достигается в результате сложных физико-химических процессов, характеризующих стадию активированной адсорбции (хемосорбции).

Хемосорбция — это образование достаточно прочного мономолекулярного слоя реагирующих веществ на поверхности катализатора. Хемосорбированные молекулы качественно отличны от молекул, находящихся в диффузионном слое. Хемосорбция протекает за счет валентных сил катализатора и, по сути дела, близка к настоящей химической реакции. Она характеризуется определенной энергией активации, и ее следует отличать от обычной физической сорбции (адсорбции или абсорбции), которая не оказывает заметного влияния на прочность связей атомов в молекулах сорбированных веществ. Хемосорбция, наоборот, приводит к значительному ослаблению связей в реагирующих молекулах.

Различные теории катализа стремятся объяснить сущность хемосорбции и характер изменений, происходящих в хемосорбированных молекулах. Интересно вспомнить, что еще Менделеев в 1886 г. писал о том, что на поверхности катализатора происходит деформация молекул реагирующих веществ, повышающая их реакционную способность. Именно этот принцип деформации молекул и положен в основу многих современных теорий катализа. В результате деформации молекулы поляризуются, связи в них ослабевают и иногда разрываются, что приводит к появлению радикалов или атомов. Нередко в результате хемосорбции образуются нестойкие промежуточные соединения из молекул катализатора и сорбированного вещества. В этих случаях механизм гетерогенного катализа аналогичен механизму гомогенного катализа.

Активированная адсорбция молекул реагирующих веществ происходит не на всей свободной поверхности твердого катализатора, а только на так называемых активных центрах, где запас свободной энергии больше. Это могут быть острые углы, пики, различные неровности, ребра кристаллов, химически неоднородные участки и т. д. В целом чем сильнее развита общая поверхность, тем больше на ней активных центров. Поэтому повышение активности катализаторов часто связано с его высокой степенью измельчения и хорошо развитой пористой структурой.

Таким образом, общий принцип действия гетерогенных катализаторов заключается в том, что молекулы реагирующих веществ, сталкиваясь с активными центрами катализатора, могут образовать различные нестойкие промежуточные соединения (радикалы или ионы). От реакционной способности и природы этих соединений зависят и скорость протекающих реакций, и состав конечных продуктов.

В практике подбора и применения гетерогенных катализаторов необходимо учитывать их селективность, активность и срок службы.

Под селективностью, или избирательностью, катализатора понимают его способность ускорять только одну или несколько химических реакций определенного типа из числа термодинамически вероятных в данных условиях для данного сырья. Это весьма важное свойство катализатора связано как с его составом, так и с условиями применения.

Активность катализатора характеризует его производительность. Чем активнее катализатор, тем меньше его нужно для превращения определенного количества исходных веществ в конечные продукты за единицу времени.

Активность твердого катализатора зависит главным образом от состояния его поверхности. Катализаторы обычно применяются в виде таблеток, шариков или зерен небольших размеров. Для увеличения поверхности часто катализатор наносят на подложку (носитель), обладающую пористой поверхностью. В качестве носителей применяют активированный уголь, пемзу, кизельгур, окись алюминия, силикагель и искусственные цеолиты различных марок. Носитель повышает активность катализатора, придает ему механическую прочность и уменьшает его расход.

Активность многих катализаторов удается повысить добавлением небольшого количества так называемых промоторов, или активаторов. Действие активаторов может быть различным. Одни вещества увеличивают внутреннюю поверхность катализатора, т. е. воздействуют на его структуру и способствуют ее сохранению во время работы. Такие промоторы получили название структурных. Другие активаторы изменяют химический состав поверхности катализатора, увеличивают число активных центров. Такие активаторы получили название химических.

Активность катализаторов обычно определяют на лабораторных установках, где осуществляется тот технологический процесс, для которого предназначен данный катализатор. Активность оценивают по выходу целевого продукта или конверсии исходного сырья. Иногда испытуемый образец сравнивают с эталонным, активность которого известна. Активность катализаторов каталитического крекинга характеризуется так называемым индексом активности — выходом [в % (масс.) от сырья] фракции до 200°C, полученной в результате каталитического крекинга эталонного сырья в стандартных условиях на лабораторной установке.

Катализатор после каждого элементарного акта реакции остается неизменным. Поэтому, казалось бы, он должен всегда работать неограниченно долго. Однако на практике срок службы катализатора всегда конечен, так как активность его со временем падает.

Продолжительность работы разных катализаторов различна. Так, например, алюмосиликатный катализатор для каталитического крекинга теряет активность через 10–15 мин, а вольфрамовые катализаторы деструктивной гидрогенизации работают 2 года. Спад активности катализатора (деактивация) часто называется его утомлением или старением. Причины этого явления различны. Чаще всего снижение активности катализатора наступает в результате отложения на его активных центрах продуктов реакции (кокса, смолы, парафинов и т. д.) или вследствие воздействия некоторых примесей в сырье, называемых каталитическими ядами. Последние особенно опасны, так как достаточно их ничтожного количества для полной деактивации катализатора. Это заставляет весьма внимательно относиться к составу сырья. Часто для предотвращения отравления катализатора приходится исходное сырье подвергать дополнительной очистке.

Действие каталитических ядов объясняется их необратимой адсорбцией на активных центрах катализатора. Наиболее чувствительны к ядам металлические катализаторы, содержащие Fe, Co, Ni, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag. Часто встречаются следующие каталитические яды: сероводород и другие сернистые соединения, окись углерода, азотистые основания, галогены, соединения фосфора, мышьяка и сурьмы, а также металлы (Ni, Fe, V), содержащиеся в тяжелом нефтяном сырье.

К причинам дезактивации катализаторов относятся также изменение структуры его поверхности, спекание и другие процессы, которые приводят к уменьшению поверхности или числа активных центров и могут быть вызваны условиями данного технологического процесса, главным образом температурой.

Восстановление активности катализатора называется регенерацией.

Способы регенерации различны. Угlistые и смолистые отложения выжигают с поверхности катализатора в токе воздуха. Окисленные катализаторы восстанавливают действием водорода при определенной температуре. Катализаторы, содержащие редкие элементы (например, торий), регенерируют химическим путем. Редкий элемент извлекают из отработанного катализатора и вновь используют для приготовления свежих порций этого же катализатора.

В качестве катализаторов применяются разнообразные вещества: восстановленные металлы, окислы, кислоты, основания, соли, сульфиды металлов, некоторые органические соединения. Подбор катализаторов, изучение условий их изготовления и применения, пути регенерации и другие вопросы, связанные с катализом, — все это в настоящее время неотъемлемая часть нефтехимической технологии.

5.2. Каталитический крекинг нефтяного сырья

Крекинг нефтяного сырья в присутствии катализаторов, или каталитический крекинг, — в настоящее время один из основных методов производства базовых компонентов автомобильных бензинов. Применение катализатора в крекинг-процессе вносит значительные изменения как в механизм протекающих превращений углеводородов, так и в состав получаемых продуктов. Преимущества каталитического крекинга заключаются, во-первых, в том, что в результате общего ускорения процесса удается несколько снизить температуру крекинга и проводить процесс при низком давлении; во-вторых, и это главное, селективное действие катализатора ускоряет такие реакции, которые приводят к накоплению в крекинг-бензине аренов и изоалканов, обладающих большими октановыми числами.

Процесс проводят в паровой фазе при 450–525°C под давлением не выше 0,15 МПа в присутствии алюмосиликатного катализатора.

В настоящее время все установки каталитического крекинга переведены на работу с синтетическими кристаллическими алюмосиликатными катализаторами, содержащими в своем составе цеолиты.

Цеолитами называются природные и искусственные алюмосиликаты, обладающие чрезвычайно тонкопористой структурой. Они представляют собой водные алюмосиликаты натрия, кальция и других металлов, т. е. это соли алюмокремнивых кислот (например, цеолит под индексом 13X — $\text{Na}_{86}[(\text{Al}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 267\text{H}_2\text{O}$). Все цеолиты имеют кристаллическое строение с четко выраженной структурой. Их общее свойство — наличие мельчайших полостей, сообщающихся между собой через «окна» (поры). Число полостей в кристалле цеолита очень велико. Их общий объем может достигать половины всего объема кристалла. Для разных типов синтетических цеолитов размер пор колеблется от 0,3 до 1,3 нм. Следовательно, поры цеолита имеют молекулярные размеры, благодаря чему цеолиты обладают как бы просеивающими свойствами, т. е. могут пропускать в полости кристалла и адсорбировать молекулы только определенного размера, не превышающего диаметра пор данного цеолита. Поэтому они получили также название молекулярных сит.

Катализаторы на основе цеолитов 10X и 10Y (шариковые и микросферические) характеризуются индексом активности близким к 50. Некоторые из этих катализаторов содержат рений, что благотворно сказывается на селективности действия катализатора и позволяет получать большие выходы бензина.

Содержание самих цеолитов в цеолитсодержащих катализаторах (ЦСК) невелико (3–15%). В процессе приготовления катализатора модифицированные металлами (хромом, рением, платиной, палладием и др.) цеолиты вводят в матрицу (подкладку) неорганических оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , глины и др.).

Особенностью катализаторов каталитического крекинга является их быстрая дезактивация. Поры катализатора закоксовываются через 10–15 мин работы. Поэтому необходимо крекинг все время чередовать с регенерацией катализатора. Регенерация заключается в выжигании кокса и смолистых отложений с поверхности катализатора воздухом при температуре 540–680°C. Для предохранения катализатора от местных перегревов воздух разбавляют инертными газами.

Сырье

Основными видами сырья для каталитического крекинга являются фракции, выкипающие, как правило, в пределах 200–500°C. К ним относятся керосино-газойлевые фракции (200–350°C), вакуумный газойль прямой перегонки и продукты вторичных процессов: газойли коксования, термического крекинга и гидрокрекинга. Более легкое сырье применяют для получения компонента базового авиационного бензина, более тяжелое — автобензина. Применяют также смешанное сырье — как по фракционному составу (225–490°C, 265–500°C), так и по происхождению. Смешанное сырье используют для производства автобензина.

Качество исходного сырья оказывает большое влияние на работу катализаторов. Повышение содержания в сырье непредельных и полициклических аренов или утяжеление фракционного состава ведет к повышению коксообразования и быстрой дезактивации катализатора. Наличие в сырье смол, серо- и

азотосодержащих соединений и металлов также снижает активность и селективность катализатора.

Ниже в качестве примера приведены свойства вакуумного газойля ромашкинской нефти — характерного сырья каталитического крекинга.

Плотность ρ_4^{20} 0,9165–0,9231.

Фракционный состав:

— температура начала кипения, °C 345–352;

— 10% перегоняется при температуре, °C 397–403;

— 50% перегоняется при температуре, °C 444–456.

Содержание:

— серы 1,79–1,88;

— азота 0,11–0,07;

— никеля $(3-4) \cdot 10^{-5}$;

— ванадия $1 \cdot 10^{-3}$.

Коксуемость, % 0,39–0,43.

Хорошие результаты крекинга достигаются на предварительно гидроочищенном сырье. При гидроочистке значительно снижаются содержание серы, азота и металлов в сырье, а также его коксуемость. Крекинг подготовленного сырья приводит к уменьшению выхода кокса и газа и увеличению выхода бензина. Улучшается качество полученных продуктов: повышается октановое число бензина, содержание серы в жидких продуктах крекинга снижается настолько, что эти продукты не нуждаются в последующей очистке от серы. Положительный эффект дает также предварительное удаление смолисто-асфальтеновых веществ из сырья методом деасфальтизации бензином или сжиженным пропаном.

Параметры процесса

Основными параметрами процесса каталитического крекинга являются температура, время контакта паров сырья с катализатором, определяемое объемной скоростью, и кратность циркуляции катализатора (при работе с движущимся катализатором).

Температура. В интервале температур 440–480°C образование бензиновых и дизельных фракций протекает достаточно быстро. С ростом температуры увеличивается и степень превращения сырья. Повышение температуры до 480–500°C ведет к усилению газо- и коксообразования и к снижению выхода бензина. Октановое число бензина возрастает.

На рисунке 34 приводится общий характер зависимости выхода продуктов крекинга от температуры процесса.

Давление. Процесс каталитического крекинга проводят под небольшим избыточным давлением 0,14–0,18 МПа.

Объемная скорость. Время контакта сырья и катализатора определяется объемной скоростью — отношением расхода жидкого сырья (в м³/ч) к объему катализатора (в м³), занимающего реакционную зону. Объемная скорость ω [в м³/(м³·ч) или ч⁻¹] определяется по формуле

$$\omega = V_c/V_k,$$

где V_c — расход сырья, м³/ч; V_k — объем катализатора, м³.

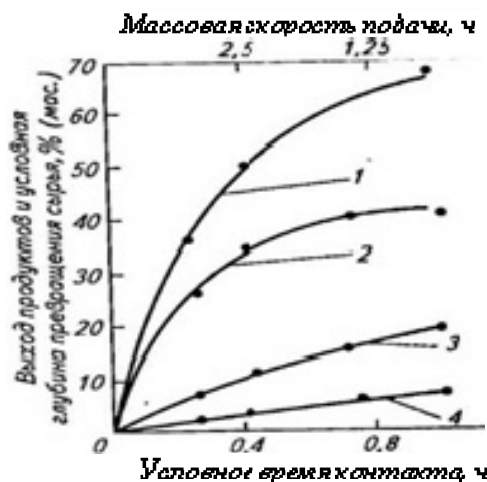


Рис. 34

Зависимость выходов продуктов крекинга от температуры:

1 — глубина превращения; 2 — выход бензина; 3 — выход газа; 4 — выход кокса.

Для пылевидного катализатора применяют величину массовой скорости подачи сырья [в кг/(кг·ч)], определяемую аналогично объемной.

Чем выше объемная скорость, тем ниже степень превращения. Повышение объемной скорости может быть скомпенсировано более высокой активностью катализатора, а также ростом температуры. При равных температуре и активности катализатора уменьшение объемной скорости приводит к увеличению степени превращения (рис. 35).

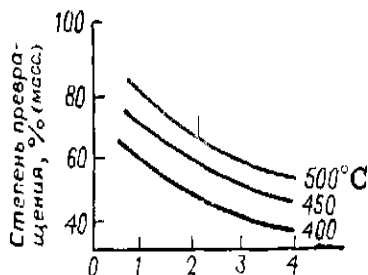


Рис. 35

Зависимость степени превращения сырья от объемной скорости при работе на цеолитном катализаторе

Кратность циркуляции катализатора. Промышленные процессы каталитического крекинга осуществляются как на неподвижном, так и на непрерывно циркулирующем катализаторе. В последнем случае большое влияние на процесс оказывает соотношение количеств катализатора и сырья, подаваемых в реактор. Эта величина, называемая кратностью циркуляции катализатора, N (в кг/кг) определяется по формуле

$$N = R/B,$$

где R — количество катализатора, подаваемого в реактор, кг/ч; B — количество сырья, подаваемого в реактор, кг/ч.

Наряду с массовой применяют объемную кратность циркуляции катализатора N_0 :

$$N_0 = R/B,$$

где R и B выражаются в $\text{м}^3/\text{ч}$.

Между массовой и объемной кратностью циркуляции катализатора существует соотношение

$$Na = (p_c/p_{\text{кат}})N,$$

где p_c — плотность сырья при 20°C , $\text{кг}/\text{м}^3$; $p_{\text{кат}}$ — плотность катализатора, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Увеличение кратности циркуляции ведет к сокращению продолжительности пребывания катализатора в зоне реакции. Количество кокса на каждой частице уменьшается. Средняя активность катализатора возрастает, а это способствует увеличению степени превращения, т. е. повышению выхода газа, бензина и кокса. В целом абсолютное количество кокса возрастает, но оно откладывается на большем числе частиц.

Изменением кратности циркуляции катализатора можно регулировать количество теплоты, вносимой в реактор, степень превращения сырья, степень закоксованности катализатора на выходе из реактора. С экономической точки зрения повышение кратности циркуляции приводит к увеличению размеров регенератора и росту эксплуатационных расходов на перемещение катализатора.

Количество кокса на входе в регенератор не должно превышать 0,8–1% (масс.), остаточное содержание кокса после регенерации не более 0,25% (масс.) в расчете на катализатор. Для поддержания рабочей активности приходится выводить из системы часть катализатора и заменять его свежим. Расход катализатора 2–2,3 г на 1000 кг сырья.

Тепловой эффект. Тепловой эффект каталитического крекинга является суммой тепловых эффектов отдельных реакций процесса и зависит от степени превращения. При степени превращения 80–90% отрицательный тепловой эффект реакции 230–290 кДж/кг сырья.

Объемная скорость обычно составляет от 1,5 для шарикового и до 3 ч^{-1} для микросферического цеолитсодержащего катализатора.

Кратность циркуляции изменяется в более широких пределах: от 2,5–4 на шариковом до 7,5–10 на микросферическом цеолитсодержащем катализаторе. На более легком сырье кратность циркуляции выше, чем на тяжелом сырье.

Технологический режим и материальный баланс процесса

Примерный технологический режим и материальный баланс процесса при переработке вакуумного газойля фракции $350\text{--}500^\circ\text{C}$ на шариковом (I) и пылевидном (II) катализаторах приведены ниже.

	I	II
Температура, $^\circ\text{C}$	480	490
Кратность циркуляции катализатора, $\text{кг}/\text{кг}$	2,5	7,0
Выход продуктов, %:		
— газ (включая C_4)	20,90	19,00
в том числе:		
— изобутелен	6,28	6,04
— бутилены	2,63	3,16

Продолжение табл.

	I	II
— бензин (фракция C ₅ –195°C)	47,20	47,10
— легкий газойль (фракция 195–350°C)	21,10	24,40
— тяжелый газойль (фракция выше 350°C)	4,70	4,20
— кокс	5,10	4,30
Потери	1,00	1,00

Продукты каталитического крекинга

Углеводородные газы каталитического крекинга содержат не менее 75–80% смеси пропан-пропиленов, бутан-бутиленов и пентан-амиленов. Содержание изомерных соединений достигает 25–40%. Это делает газы каталитического крекинга ценным сырьем для нефтехимических процессов.

Бензин имеет плотность 0,72–0,77, октановое число по исследовательскому методу от 87 до 91 пунктов. По химическому составу бензин каталитического крекинга отличается от прямогонных бензинов и бензинов термических процессов. В нем содержится 9–10% (масс.) непредельных углеводородов и от 20 до 40% (масс.) ароматических углеводородов. Непредельные и парафиновые углеводороды не менее чем на две трети состоят из углеводородов изомерного строения.

Легкий газойль (фракция 195–350°C) имеет плотность 0,89–0,94 и состоит на 40–80% из ароматических соединений. Цетановое число колеблется от 45 до 24. Легкий газойль с высоким цетановым числом используется как компонент дизельного топлива, с низким цетановым числом — как разбавитель мазута. Бензин и легкий газойль, полученные из сернистого сырья, нуждаются в очистке от серы.

Тяжелый газойль (фракция выше 350°C) — остаточный жидкий продукт каталитического крекинга — используется как компонент топочного мазута или в качестве сырья установок коксования. Содержание серы в нем выше, чем в исходном сырье.

Высокое содержание ароматических углеводородов полициклического строения (40–60%) делает газойли каталитического крекинга ценным источником получения индивидуальных ароматических углеводородов (нафталина, фенантрена), одновременно фракцию 280–420°C применяют для выделения из нее высокоароматизированного концентрата — сырья для производства сажи. Для этой цели применяют селективный растворитель — фурфурол, разделяя фракцию 280–420°C на деароматизированный рафинат, направляемый в дизельное топливо, и экстракт, который и является сырьем для производства сажи.

5.3. Типы установок каталитического крекинга

Установки каталитического крекинга с алюмосиликатным катализатором можно разделить на три типа:

1) со стационарным слоем таблетированного катализатора и реакторами периодического действия;

2) с плотным слоем циркулирующего шарикового катализатора, реактором и регенератором непрерывного действия;

3) с кипящим слоем циркулирующего микросферического или пылевидного катализатора, реактором и регенератором непрерывного действия.

Установка первого типа предназначена для периодического процесса. В ней имеется несколько реакторов, в каждом из которых за 30 мин происходит весь рабочий цикл: реакция крекинга, удаление нефтяных паров, регенерация катализатора, удаление воздуха и продуктов сгорания.

Установки каталитического крекинга со стационарным катализатором не получили большого распространения.

Установки с движущимся катализатором, наоборот, имеются повсеместно. Вначале был разработан процесс с шариковым катализатором, но в настоящее время гораздо шире применяют более прогрессивный процесс каталитического крекинга с кипящим слоем пылевидного или микросферического катализатора.

Технологическая схема

Технологическая схема установки каталитического крекинга с движущимся шариковым катализатором приведена на рисунке 36.

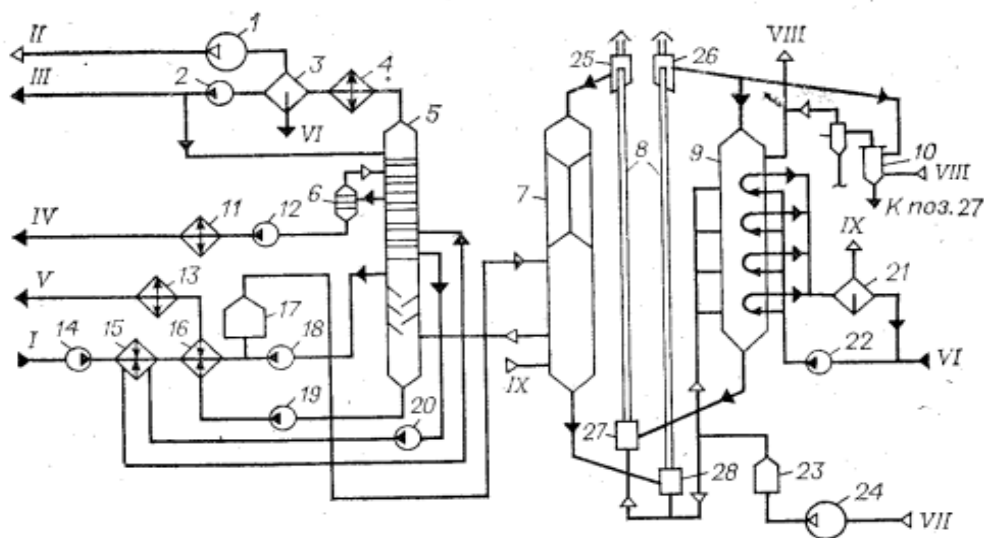


Рис. 36

Технологическая схема установки каталитического крекинга с движущимся шариковым катализатором:

1 — компрессор; 2, 12, 14, 18–20, 22 — насосы; 3, 10 — сепараторы; 4, 11, 13 — холодильники; 5, 6 — колонны; 7 — реактор; 8 — пневмоподъемник; 9 — регенератор; 13 — холодильник; 15, 16 — теплообменники; 17, 23 — печи; 21 — паросборник; 24 — воздуходувка; 25, 26 — бункеры-сепараторы; 27, 28 — дозаторы пневмотранспорта;

I — сырье; II — жирный газ; III — бензин; VI — фракция 195–350°C; V — фракция выше 350°C; VI — вода; VII — воздух; VIII — дымовые газы; IX — водяной пар.

Установка с плотным слоем циркулирующего шарикового катализатора имеет два основных аппарата: реактор для непрерывного каталитического крекинга сырья и регенератор для непрерывного удаления кокса с поверхности катализатора.

Катализатор в виде шариков диаметром 3–5 мм пересыпается из бункера-сепаратора 25 пневмоподъемника 8 в бункер реактора 7 и равномерно проходит плотным слоем реакционную зону, зону отделения продуктов крекинга и зону отпарки. После этого катализатор выводится из реактора, поступает в загрузочное устройство 28 пневмоподъемника 8 и по стояку поднимается дымовыми газами в бункер-сепаратор 26. Здесь дымовые газы отделяются и выбрасываются в атмосферу, а катализатор пересыпается в бункер регенератора 9. Катализатор проходит через секции регенератора сверху вниз. В каждую секцию подается воздух для выжига кокса. Секции регенератора снабжены змеевиками для отвода теплоты регенерации за счет образования водяного пара. Регенерированный катализатор ссыпается в загрузочное устройство 27 пневмоподъемника и поднимается по катализаторопроводу в бункер-сепаратор 25. Катализаторная крошка отсепаровывается в сепараторе 10. Воздух в регенератор и транспортирующий дымовой газ в пневмоподъемник подаются при помощи воздуходувки и печей под давлением (на схеме показаны только одна печь 23 и одна воздуходувка 24). Пар, получаемый в регенераторе, поступает в паросборник 21, а далее расходуеться на нужды установки.

Сырье подается насосом 14 через теплообменники 15, 16 в печь 17, где нагревается до температуры реакции и испаряется. Пары сырья поступают в реакционную зону реактора 7, где контактируют с катализатором, перемещаясь сверху вниз. Пары продуктов крекинга и водяные пары, подаваемые в реактор для отпарки катализатора, выводятся из реактора через специальное устройство и направляются в нижнюю часть ректификационной колонны 5.

С верха колонны 5 уходят пары бензина, водяные пары и жирный газ. Эта смесь после конденсации и охлаждения в конденсаторе-холодильнике 4 разделяется в сепараторе 3 на бензин, воду и жирный газ. Газ при помощи компрессора 1 выводится на установку газодифракционирования, бензин частично подается насосом 2 на орошение колонны 5, балансовое количество бензина направляется на установку стабилизации. Легкий газойль (фракция 195–350°C) поступает из колонны 5 в отпарную колонну 6, где отпаривается водяным паром, после чего через холодильник 11 выводится с установки. Тяжелый газойль (фракция выше 350°C) откачивается с низа колонны 5 насосом 19 и после охлаждения в теплообменнике 16 и холодильнике 13 также выводится с установки.

Аппаратура

Реактор отечественной установки каталитического крекинга производительностью 800 т/сут по свежему сырью представляет собой цилиндрический аппарат из углеродистой стали с внутренней обкладкой из легированной стали диаметром около 4 м и объемом реакционной зоны 30–50 м³ (рис. 37).

Днища реактора эллиптические. В центре верхнего днища имеется штуцер для подачи катализатора из бункера, смонтированного над реактором. Вы-

сота реактора с бункером 41 м. Штуцер соединяется с верхним распределительным устройством, которое посредством переточных труб равномерно распределяет катализатор по всему сечению реактора.

В верхнюю часть реактора через штуцеры вводятся пары сырья. Они равномерно контактируют с катализатором, двигаясь сверху вниз через реакционную зону. Под реакционной зоной находится сепарационное устройство для вывода продуктов реакции — гирлянда патрубков с прорезями, защищенными колпачками от попадания катализатора. Все патрубки нижним открытым концом соединяются со сборной камерой, из которой через штуцеры пары продукта удаляются из реактора. Ниже имеется зона отпарки адсорбированных на катализаторе паров углеводородов водяным паром, подаваемым через специальный штуцер. Закоксованный катализатор выводится из реактора через выравниватель потока.

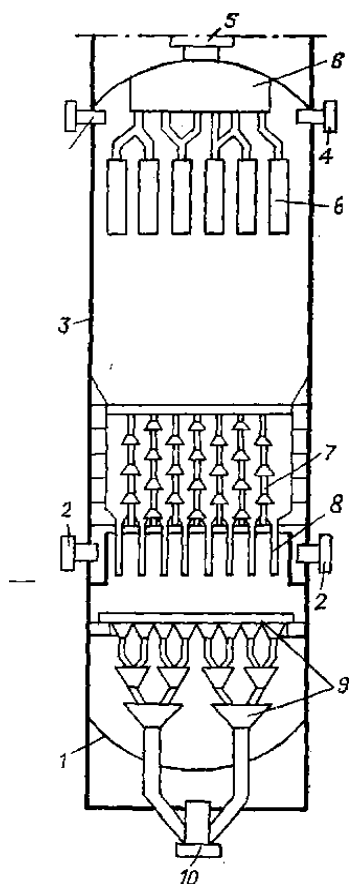


Рис. 37

Реактор установки каталитического крекинга с шариковым катализатором:

1 — днище реактора; 2 — штуцеры для выхода паров; 3 — корпус реактора; 4 — штуцеры для ввода сырья; 5 — штуцер для ввода катализатора; 6 — верхний распределитель катализатора; 7 — патрубки для отвода паров («гирлянды»); 8 — переточные трубы для катализатора; 9 — нижний распределитель катализатора; 10 — штуцер для вывода катализатора.

Регенератор — аппарат квадратного сечения 3×3 м, высотой 27 м, выполнен из углеродистой стали, с внутренней обмуровкой огнеупорным кирпичом (рис. 38). Регенератор имеет 8 зон, в каждой зоне находятся устройства для подвода воздуха, вывода дымовых газов и змеевики для отвода теплоты. В змеевиках циркулирует вода, которая частично превращается в пар. Все змеевики соединены с общим котлом-утилизатором. Максимальная температура выжига 720°C наблюдается в средней части аппарата. На входе и выходе катализатора, так же как и в реакторе, имеются распределитель и выравниватель потока. Производительность регенератора характеризуется величиной коксосо́ема в $\text{кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$ — количеством кокса, выжигаемого в единицу времени на единицу реакционного объема. Для установок с шариковым катализатором эта величина равна $12\text{--}14 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$.

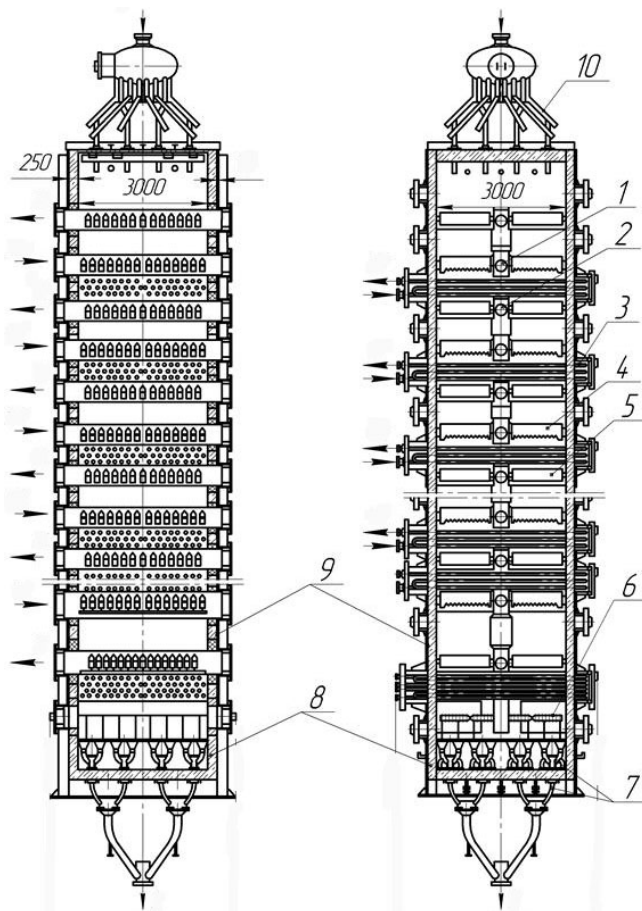


Рис. 38

Регенератор каталитического крекинга:

1 — коллекторы ввода воздуха; 2 — коллекторы вывода дымовых газов; 3 — охлаждающие змеевики; 4, 5 — коробы воздухо-распределительные и газосборные; 6 — решетка; 7 — сборное выравнивающее устройство; 8 — футеровка; 9 — листовой асбест; 10 — распределительное устройство.

Из реактора в регенератор катализатор перемещается при помощи дымового газа, а из регенератора в реактор — при помощи горячего воздуха. Нижняя часть пневмоподъемника (рис. 39), называемая дозатором, служит для попадания катализатора в поток газа. Из дозатора поток газа с катализатором поднимается по стояку, верхняя часть которого входит в бункер-сепаратор. Резкое увеличение поперечного сечения ведет к выпаданию частиц катализатора из потока. Из бункера-сепаратора воздух или дымовой газ выбрасывается в атмосферу, а катализатор по катализаторопроводу ссыпается в бункер соответственно реактора или регенератора. Скорость газовой струи с катализатором 14–20 м/с. Кроме того, в систему пневмоподъема входят воздухоподувки и топки, которые служат для подогрева воздуха и получения дымового газа посредством сжигания топлива под давлением.

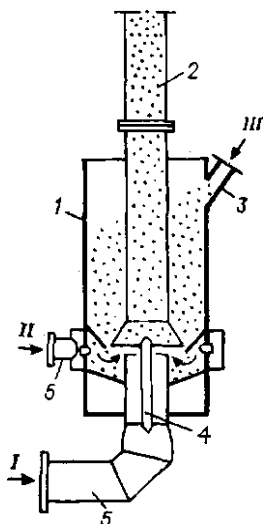


Рис. 39

Нижняя часть пневмоподъемника:

I — сырье; *II* — водяной пар; *III* — катализатор; 1 — корпус; 2 — стояк пневмоподъемника; 3 — штуцер для ввода катализатора; 4 — направляющая; 5 — штуцер для подвода воздуха.

Контроль и регулирование процесса

При установившемся режиме на определенном виде сырья необходимо контролировать и поддерживать постоянными целый ряд технологических параметров: расход сырья на установку, температуру в реакторе и на выходе сырья из печи, степень закоксованности катализатора и др.

Температура на выходе паров сырья из печи регулируется подачей топлива в печь, температура в реакторе и степень закоксованности катализатора — кратностью циркуляции катализатора, температура выжига кокса в каждой секции регенератора — подачей воды в змеевики секций и подачей воздуха в каждую секцию. Важное значение имеет контроль уровня катализатора в бункере реактора — регенератора и пневмотранспорта, который основан на измерении диэлектрической постоянной катализатора.

Пуск установки

Пуск реакторного блока начинают с горячей циркуляции катализатора. Разогрев катализатора ведут постепенно во избежание его растрескивания. Одновременно выводят на горячую циркуляцию погоноразделительную часть, после чего принимают на установку сырье. Далее реактор постепенно включается на поток паров сырья из печи, и установка начинает работать в соответствии с технологическим регламентом.

Техника безопасности

Для установки каталитического крекинга наиболее серьезными авариями являются аварии реакторного блока и пневмотранспорта. В случае отключения электроэнергии циркуляция катализатора остановится и не будет подачи воздуха в регенератор. В связи с этим необходимо немедленно прекратить подачу сырья в реактор. С прекращением подачи воды на охлаждение змеевиков регенератора повысится температура в секциях регенератора. В этом случае следует прекратить подачу воздуха в регенератор, в змеевики пустить водяной пар, снизить производительность установки по сырью. Прекращение подачи водяного пара приведет к прекращению отпарки паров продукта с катализатора. Пары углеводородов, попадая с катализатором в катализаторопровод, могут вызвать пожар. В этом случае необходимо остановить установку.

Реконструкция установки

В последние годы установки с движущимся шариковым катализатором, спроектированные и построенные для аморфного алюмосиликатного катализатора, переведены на значительно более активные и селективные цеолитсодержащие катализаторы, на которых, во-первых, получается значительно больше бензина, во-вторых, кокса. Если установки не реконструировать, то их придется эксплуатировать в более мягком режиме или при сокращенной производительности. Для полного использования возможностей, заложенных в цеолитсодержащих катализаторах, осуществляется несколько вариантов реконструкции установок. Например, в одном варианте реконструирован ввод тяжелого сырья (рис. 40); сокращен объем реакционной зоны до 30–40 м³; увеличен на 2–3 секции регенератор; увеличена охлаждающая поверхность конденсаторов верхнего продукта ректификационной колонны.

На рисунке 41 приводится технологическая схема еще одного варианта реконструкции, позволившая поднять производительность пневмотранспорта примерно в четыре раза, а производительность установки в целом — в полтора раза.

Установки каталитического крекинга в кипящем слое эксплуатируются с начала 1940-х гг. Как и на установках с шариковым катализатором, реакция крекинга осуществляется в реакторе, а выжиг кокса — в регенераторе. Отличительная особенность установок — применение пылевидного или микросферического катализатора, способ его транспортирования и наличие кипящего слоя в реакторе и регенераторе. Катализатор изготовляют в виде мелких шариков (20–80 мкм) или частиц неправильной формы размером 10–120 мкм.

В последнем случае катализатор получил название пылевидного. Для установок с кипящим слоем используют то же сырье, что и для установок с движущимся шариковым катализатором. Качество получаемых продуктов соответствует качеству продуктов с установок с движущимся слоем катализатора.

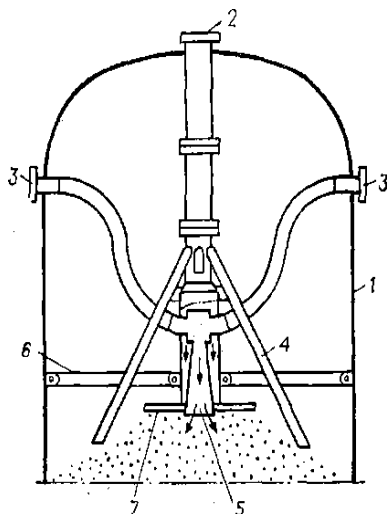


Рис. 40

Узел ввода тяжелого сырья:

1 — корпус реактора; 2 — напорный стояк; 3 — трубопровод для сырья; 4 — выравнивающий катализаторопровод; 5 — диффузор; 6 — тяги; 7 — отбойная тарелка.

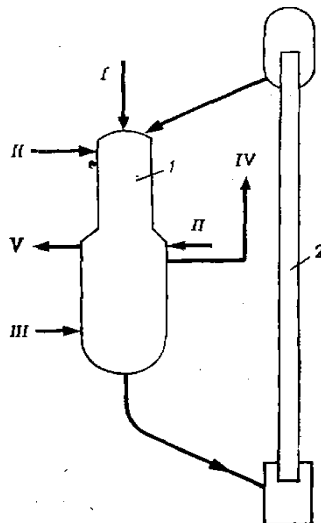


Рис. 41

Технологическая схема установки с движущимся шариковым катализатором после реконструкции:

I — сырье; II — водяной пар; III — воздух; IV — дымовые газы; V — продукты реакции; 1 — совмещенный реактор-регенератор (реактор над регенератором); 2 — пневмотранспорт однократного подъема.

Технологическая схема

Технологическая схема установки каталитического крекинга с кипящим слоем катализатора приведена на рисунке 42.

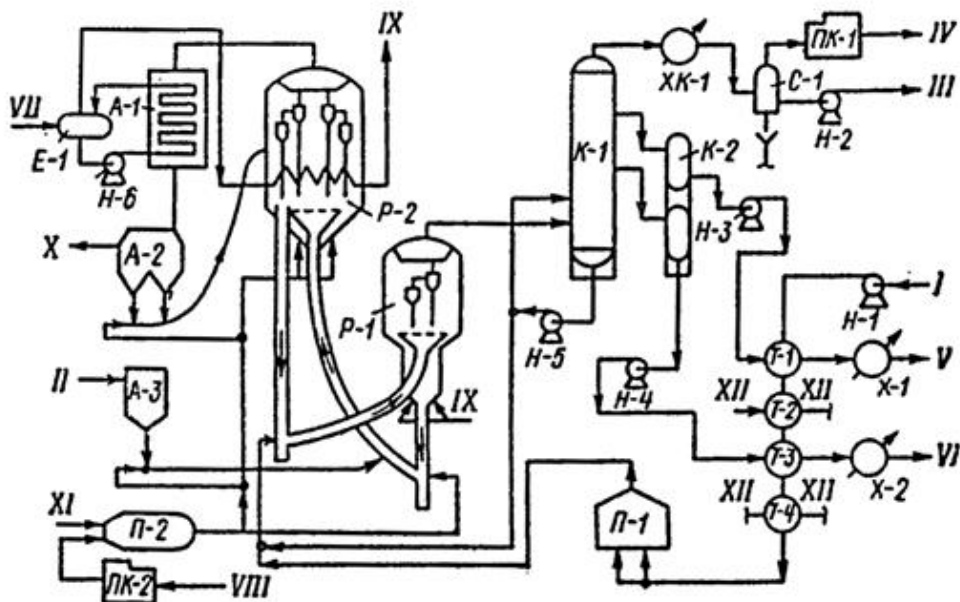


Рис. 42

Технологическая схема установки с кипящим слоем микросферического катализатора:

I — сырье; *II* — катализатор; *III* — бензин; *IV* — жирный газ; *V* — фракция 195–350°C; *VI* — фракция выше 350°C; *VII* — вода; *VIII* — воздух; *IX* — водяной пар; *X* — дымовые газы; *XI* — топливный газ; *XII* — циркуляционное орошение колонны К-1.

Сырье насосом Н-1 через теплообменники Т-1, Т-2, Т-3, Т-4 подается в печь П-1. Нагретое сырье смешивается с циркулирующим газойлем, поступающим с низа ректификационной колонны.

Смесь сырья и рециркулята подается в подъемный стояк катализаторопровода, по которому катализатор, сырье и рециркулят поднимаются в реактор Р-1. Процесс каталитического крекирования начинается еще в стояке и заканчивается в кипящем слое реактора.

Пары продуктов реакции и водяной пар, подаваемый в отпарную зону реактора, уходят через верхний штуцер реактора и поступают в нижнюю часть ректификационной колонны К-1. С верха колонны К-1 газ, пары бензина и водяные пары поступают в конденсатор-холодильник ХК-1, а оттуда после конденсации — в сепаратор С-1, где разделяются на водяной слой, бензиновый слой и газ. Газ компрессором ПК-1 подается на газофракционирование, а бензин насосом Н-2 частично направляется на орошение верха колонны К-1, а балансовое количество — на стабилизацию. Боковые погоны колонны К-1 (фракции 195–350°C и выше 350°C) поступают в соответствующие отпарные секции

колонны К-2, где отпариваются водяным паром. Фракция 195–350°C забирается насосом Н-3, охлаждается в сырьевом теплообменнике Т-1, холодильнике Х-1 и выводится с установки. Фракция выше 350°C забирается насосом Н-4, охлаждается в сырьевом теплообменнике Т-3 и холодильнике Х-2 и также выводится с установки. С низа К-1 насосом Н-5 в реактор Р-1 откачивается шлам — тяжелый газойль со взвешенной в нем катализаторной пылью.

Катализатор из кипящего слоя реактора медленно опускается в отпарную зону, куда подается водяной пар. Нефтяные пары, адсорбированные поверхностью катализатора, удаляются с помощью водяного пара. Далее катализатор поступает в катализаторопровод и спускается в узел смешения с воздухом. Воздушный поток поднимает катализатор в регенератор Р-2 по восходящей линии катализаторопровода. Основная часть воздуха для выжига кокса подается непосредственно в регенератор. В змеевики регенератора подводится пар или вода для съема избыточной теплоты. Дымовые газы, образовавшиеся при выжиге кокса, поступают в котел-утилизатор А-1, отдают свое тепло и направляются в электрофильтр А-2 для улавливания катализаторной пыли, после чего выбрасываются в атмосферу. Для подогрева воздуха под давлением применяется топка П-2.

Аппаратура

Реактор представляет собой цилиндрический аппарат, выполненный из углеродистой стали с внутренней защитной футеровкой. В реакторе можно выделить три основные зоны: реакционную, отпарную и отстойную.

Реакционная зона заполнена псевдоожиженным слоем катализатора высотой 5–6 м и плотностью 400–450 кг/м³.

Для создания кипящего слоя в нижней части секции имеется распределительная решетка.

Отпарная секция расположена ниже кипящего слоя, имеет меньший диаметр, чем весь реактор, и снабжается перегородками в виде уголков, приваренных в шахматном порядке для улучшения контакта пара и катализатора. Время пребывания катализатора в отпарной секции примерно 3 мин. Отпарная секция может быть также выносной.

Отстойная зона расположена над кипящим слоем. Здесь происходит отделение паров продукта от унесенного катализатора. В верхней части отстойной зоны располагаются циклонные сепараторы. Пары продуктов крекинга, покидая реактор, проходят циклонные сепараторы, окончательно освобождаясь от катализатора. Из циклонов унесенный катализатор возвращается под кипящий слой.

Регенератор — цилиндрический аппарат диаметром 12 м и высотой 30 м, с коническими днищами. Полезный объем 680 м³. Высота кипящего слоя 6 м. Корпус внутри футерован огнеупорным кирпичом (рис. 43).

На каждый килограмм кокса, выжигаемого с поверхности катализатора, в регенераторе расходуется 12–15 кг воздуха. Примерно 20% воздуха подается вместе с катализатором по пневмоподъемнику, остальной воздух, необходимый для сжигания кокса, подается непосредственно под решетку кипящего слоя. Сжигание кокса ведут с недостатком воздуха, поэтому в дымовых газах содержится большое количество окиси углерода. Этот прием дает возможность уве-

личить скорость выжига, сократить подачу воздуха в регенератор, снизить выделение тепла при сгорании кокса, улучшить отвод избыточной теплоты и уменьшить площадь поперечного сечения аппарата.

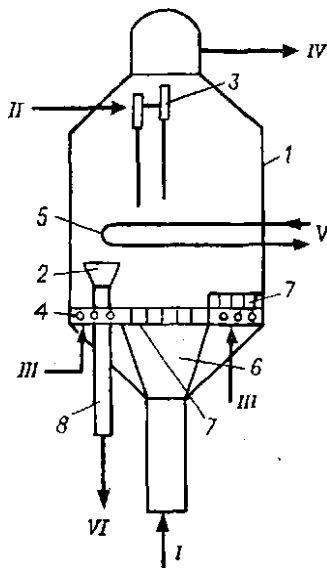


Рис. 43

Схема регенератора:

I — закоксованный катализатор и воздух; *II* — водяной пар; *III* — воздух; *IV* — дымовые газы; *V* — вода; *VI* — регенерированный катализатор; 1 — корпус; 2, 6 — воронки; 3 — циклоны; 4 — коробка и маточники; 5 — змеевики охлаждения; 7 — распределительная решетка; 8 — катализаторопровод.

Процесс горения происходит в кипящем слое и заканчивается за 5–7 мин. Величина коксосоъема составляет 20–45 кг кокса в час на 1 т катализатора.

Над кипящим слоем расположена отстойная зона с циклонами. Дымовые газы, проходя сквозь циклоны, освобождаются от унесенного катализатора. Тепло дымовых газов, а также тепло, полученное в результате сгорания CO до CO₂, используется в котле-утилизаторе для получения водяного пара.

Ректификационная колонна не имеет отпарной зоны. В нижней части колонны расположены каскадные тарелки. Пары из реактора, поступающие в колонну под каскадные тарелки, охлаждаются и промываются от катализатора тяжелым газойлем. В нижней части колонны накапливается взвесь катализатора в тяжелом газойле — шлам, возвращаемый в реактор вместе с сырьем установки. Избыточное тепло отводится из колонны при помощи двух потоков циркуляционного орошения.

Контроль и регулирование процесса

Основные параметры регулируются автоматически. Температура в реакторе зависит от температуры сырья, температуры и количества циркулирующего катализатора. Чтобы стабилизировать работу всей аппаратуры, поддерживают постоянными количество сырья, подаваемого на установку, и температуру

на выходе сырья из печи, регулируя расход топлива в печь. Температура в кипящем слое катализатора определяется расходом катализатора из регенератора в реактор.

Режим в регенераторе зависит от температуры, давления, количества воздуха, подаваемого в регенератор, степени закоксованности катализатора. Повышение температуры в регенераторе может привести к пережогу катализатора, а понижение температуры ниже заданной приведет к неполному выжигу кокса. Температура в регенераторе поддерживается постоянной путем изменения подачи в змеевики регенератора насыщенного водяного пара, из которого получают перегретый пар определенной температуры. Расход воздуха поддерживается постоянным. Давление в реакторе и регенераторе должно быть постоянным, хотя и не одинаковым, иначе нарушается циркуляция катализатора. Давление в регенераторе поддерживается клапаном на линии вывода дымовых газов в котел-утилизатор, давление в реакторе — на линии вывода углеводородных газов реакции из бензинового сепаратора (ректификационной колонны).

Пуск установки

Пуск установки начинается с налаживания кипящего слоя в реакторе и регенераторе при помощи горячего воздуха и разогрева катализатора за счет впрыска топлива в регенератор. После достижения нормальной высоты слоя и температуры 480°C в регенераторе кипящий слой и транспортные линии реактора переводят с воздуха на перегретый водяной пар. Когда температура сырья во фракционирующей части установки достигнет 400°C , его можно подать в реактор и вывести установку на режим.

Техника безопасности

При эксплуатации установок каталитического крекинга с кипящим слоем могут возникать аварийные ситуации, в первую очередь при нарушении циркуляции катализатора. Например, падение уровня катализатора в реакторе приведет к попаданию воздуха в реактор из регенератора по транспортной линии, а это может быть причиной возникновения пожара или взрыва. Падение уровня катализатора в регенераторе может вызвать проникновение в регенератор паров сырья, что приведет к загоранию в регенераторе. Поэтому при падении уровня катализатора в одном из этих аппаратов необходимо выключить пневмотранспорт, добавить катализатор в реактор или регенератор и лишь после этого снова восстановить циркуляцию.

Примерные технико-экономические показатели установки каталитического крекинга в кипящем слое на 1 т сырья:

Топливо жидкое, кг	6,72.
Топливо газообразное, кг	9,50.
Электроэнергия, МДж	320.
Катализатор микросферический, кг	1,9.
Потребление водяного пара давлением 0,8 МПа, кг	270.
Выработка водяного пара, кг:	
— 4,7 и 3,8 МПа	635;
— 0,12 МПа	50.

Реконструкция установки

Замена аморфного катализатора на цеолитсодержащий в установках каталитического крекинга с кипящим слоем привела к дооборудованию реактора и регенератора. В реакторе на распределительную решетку устанавливается «стакан», резко (примерно в 5 раз) сокращающий реакционный объем. Стакан является продолжением транспортной линии. Вместо стакана может быть также установлен конус высотой 5 м и диаметром в верхней части 2 м с закругленными наружу краями и шестью рассекателями потока катализатора (рис. 44).

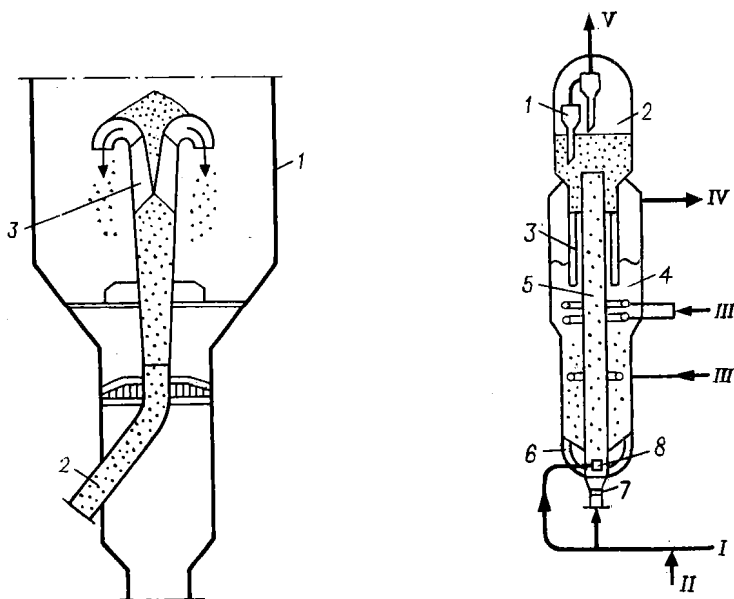


Рис. 44

Схемы реконструкций:

I — сырье, *II* — водяной пар; *III* — воздух; *IV* — дымовые газы; *V* — продукты реакции; *1* — циклопы; *2* — объемный сепаратор; *3*, *6* — стояки; *4* — регенератор; *5* — реактор; *7* — решетка; *8* — распылитель.

Перспективы развития процесса. Для увеличения средней активности катализатора предложен метод контактирования фаз в «полусквозном» потоке. В отличие от кипящего слоя, где частицы катализатора совершают многократное движение в различных направлениях реакционной зоны, в полусквозном потоке они движутся в основном снизу вверх, вместе с парами реагирующей смеси. Продукты реакции отделяются от катализатора в отдельном аппарате большего объема или в расширенной верхней части реактора. Способ контактирования частиц катализатора с парами сырья и газами в полусквозном потоке позволяет избежать проскока реагирующей смеси в колонну. Полусквозной поток уменьшает среднюю закоксованность катализатора (т. е. повышается его активность) и уменьшает вероятность вторичных превращений. Принципиальная конструкция реакторного узла с полусквозным потоком катализатора приведена на рисунке 44.

Подобный реактор имеет общую высоту около 30 м. Однако для каталитического крекинга в полусквозном потоке желательно раздельное крекирование менее стойких и более стойких компонентов сырья, которое можно проводить в оптимальном режиме для каждого из этих компонентов. Благодаря очень простому устройству полусквозного реактора, вполне осуществимо иметь два реактора, т. е. фактически иметь двухступенчатый каталитический крекинг.

Контрольные вопросы

1. Дать определение катализа, привести классификацию катализаторов.
2. Основные требования к гетерогенным катализаторам.
3. Причины дезактивации катализаторов.
4. Состав катализаторов бифункционального действия.
5. Целевое назначение каталитического крекинга.
6. Влияние фракционного и химического состава сырья на процесс каталитического крекинга.
7. Характеристика цеолитов и катализаторов каталитического крекинга.
8. Качество продуктов и преимущество каталитического крекинга перед термическим крекингом.
9. Влияние параметров каталитического крекинга на качество и выход продуктов процесса.
10. Разновидности (по аппаратному оформлению) процессов каталитического крекинга. Их достоинства и недостатки.
11. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга с движущимся слоем катализатора.
12. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга с микросферическим слоем катализатора.

ТЕМА 6. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

6.1. Теоретические основы каталитического риформинга

Исследование каталитических реакций нафтеных и парафиновых углеводородов привело советских ученых к замечательным открытиям. Н. Д. Зелинским и его школой была подробно изучена реакция дегидрирования циклогексановых углеводородов в ароматические. Эта реакция стала классической.

В 1936–1937 гг. Молдавский и Камучнер над окисным хромовым катализатором при 450–470°C превратили парафиновые углеводороды в ароматические; того же результата достигли Казанский и Платэ при 310°C над платинированным углем, а Каржев, Северьянова и Сиова — при 500–550°C над меднохромовым катализатором. Эта реакция получила название дегидроциклизации алканов, или C₆-дегидроциклизации.

Как было показано с помощью меченых атомов над окиснохромовым катализатором, механизм этой реакции заключается в том, что парафиновый углеводород с числом углеродных атомов не менее шести постепенно дегидрируется до триена. Триен замыкается в циклогексадиеновый углеводород, а последний дегидрируется до соответствующего ароматического углеводорода:



Все стадии дегидрирования являются реакциями каталитическими, а стадия циклизации чисто термическая реакция.

Таким путем из гексана получается бензол, из гептана — толуол, из октанов и нонанов — смесь изомерных ароматических углеводородов, так как при содержании в цепи более семи атомов углерода возможны различные варианты замыкания цепи в цикл.

Дальнейшие исследования показали (Казанский, Либерман и др., 1954 г.), что алканы над платинированным углем могут замыкаться и в пятичленное циклопентановое кольцо (C₅-дегидроциклизация).

Термодинамическая вероятность дегидроциклизации с образованием шестичленных колец значительно выше, чем вероятность C₆-дегидроциклизации. Однако энергия активации этой последней реакции, наоборот, ниже, чем для C₅-дегидроциклизации, поэтому в конечном итоге обе реакции конкурентоспособны и протекают параллельно.

Другие исследования показали, что в реакции ароматизации могут вовлекаться и олефиновые, и циклопентановые углеводороды. Олефины циклизуются, а алкилциклопентаны изомеризуются до соответствующих циклогексанов, которые затем дегидрируются.

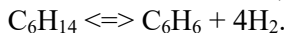
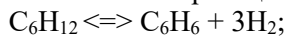
Алкилциклопентаны и алкилциклогексаны над платинированным углем при 310°C (Ал. А. Петров, 1971 г.) могут также циклодегидрироваться с образованием бициклов.

Если расположить углеводороды разных классов в порядке убывания их склонности к ароматизации при высокой температуре над окисными и металлическими катализаторами, то получится следующий ряд:

циклогексеновые → циклогексановые → циклопентановые → олефиновые → парафиновые.

При разработке промышленных процессов каталитической ароматизации, или, как их в дальнейшем стали называть, каталитического риформинга, встретились большие трудности. Главная из них заключалась в быстром закоксовывании катализаторов вследствие развития побочных реакций — уплотнения и конденсации. Для торможения этих нежелательных реакций и удлинения срока службы катализаторов ароматизацию стали проводить в атмосфере водорода.

Из уравнения реакции дегидрирования и дегидроциклизации видно, что по принципу Ле Шателье и по закону действующих масс увеличение давления водорода должно смещать равновесие этих реакций справа налево:



Вместе с тем опыты показали, что чем выше давление водорода, тем меньше отложения кокса. Этими двумя противоречивыми обстоятельствами и диктуется выбор парциального давления водорода в том или ином варианте промышленного процесса.

Среди процессов каталитического риформинга одним из первых был освоен так называемый гидроформинг. Этот процесс осуществлялся при 480–550°C под давлением водорода 1,5–2,5 МПа в присутствии алюмомолибденового катализатора ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

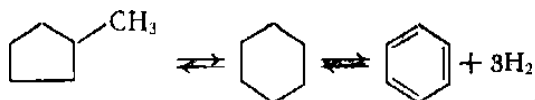
Механизм риформинга над платиновым катализатором очень сложен, так как в этом процессе сказывается совместное влияние высокой температуры, давления водорода и бифункционального катализатора.

Рассмотрим основные реакции, протекающие в условиях каталитического риформинга.

Дегидрирование шестичленных нафтен. Эта реакция термодинамически наиболее вероятна при температуре процесса.

Изомеризация пятичленных нафтен в шестичленные с дальнейшим их дегидрированием до ароматических углеводородов.

В целом этот вид ароматизации получил название дегидроизомеризации. Например:



Эта реакция при температуре процесса термодинамически маловероятна. Действительно, расчеты показывают, что равновесная концентрация метилциклопентана при 500°C равна 95%, а циклогексана — только 5%. Однако поскольку циклогексан с большой скоростью сразу превращается в бензол, то равновесие реакции изомеризации даже при неблагоприятной температуре все время смещается вправо.

Дегидроциклизация алканов:



В отсутствие катализаторов эта реакция невозможна, так как значительно скорее произойдет распад алканов. Наличие катализатора меняет дело. Даже при неблагоприятных с точки зрения термодинамической вероятности температурах порядка 500°C реакция становится возможной. Это, так же как и в случае дегидроизомеризации, объясняется тем, что образующиеся на промежуточной стадии, хотя и с малыми равновесными концентрациями, шестичленные нафтенны сразу же с большими скоростями дегидрируются до соответствующих ароматических углеводородов.

Циклодегидрирование олефинов:



Циклизация непредельных углеводородов идет со значительно большими скоростями, чем циклизация предельных углеводородов. Однако протекающие параллельно реакции распада и конденсации приводят к быстрому отравлению катализатора, поэтому в качестве сырья следует применять фракции, не содержащие непредельных углеводородов.

Наряду с перечисленными реакциями, приводящими к накоплению ароматических углеводородов, под влиянием алюмоплатинового катализатора и в атмосфере водорода большое развитие получают гидрокрекинг и изомеризация парафиновых углеводородов, а также гидрирование остаточных сернистых соединений. Обе реакции полезны, так как приводят к облегчению фракционного состава и разрушению агрессивных сернистых соединений. В условиях риформинга на алюмоплатиновом катализаторе изомеризация алканов нормального строения в разветвление происходит в основном только для низкомолекулярных углеводородов C₄–C₅.

Образующиеся ароматические углеводороды частично могут деалкилироваться и изомеризоваться с перераспределением боковых цепей, как и при каталитическом крекинге.

Побочными нежелательными реакциями при каталитическом риформинге являются: уплотнение и конденсация непредельных и ароматических углеводородов, а также глубокий гидрокрекинг алканов и цикланов с образованием газообразных углеводородов. Что касается кинетики основных реакций, то с наибольшей скоростью протекает дегидрирование нафтеннов. Значительно медленнее идет дегидроциклизация алканов и еще медленнее — их изомеризация.

В настоящее время все установки каталитического риформинга работают с применением бифункциональных катализаторов, сочетающих кислотную и дегидрирующую-гидрирующую функции.

В промышленности применяют платиновые и полиметаллические катализаторы. Носителем для платины или полиметаллов служит оксид алюминия, промитируемый фтором или хлором.

Алюмоплатиновый катализатор представляет собой окись алюминия, на которую нанесено не более 0,6% платины. Этот катализатор является бифункциональным. С точки зрения теории катализа в бифункциональных катализаторах существуют активные центры веществ, содержащие как неспаренные, так и

спаренные электроны. Первые способствуют активации окислительно-восстановительных реакций. В данном случае это платина, являющаяся (так же, как и другие металлы VIII группы) типичным гидрирующим-дегидрирующим катализатором. Поэтому на алюмоплатиновом катализаторе развиваются реакции дегидрирования шестичленных нафтенных и дегидроциклизации алканов. Окись алюминия — вещество со спаренными электронами имеет кислотный характер. Поэтому на алюмоплатиновом катализаторе активируются реакции изомеризации, протекающие по карбоний-ионному механизму. Для усиления этой функции катализатор промотируется хлором или фтором. В качестве промоторов, увеличивающих активность, селективность и термическую стабильность катализатора предложены также редкие элементы иттрий и церий.

Эффективной оказалась и частичная замена платины на другие металлы, например рений, иридий, кадмий, свинец, палладий. Такие полиметаллические катализаторы более стойки к спеканию, срок их службы значительно выше. На этих катализаторах несколько снижается роль побочных реакций распада и, наоборот, увеличивается значение реакции дегидроциклизации парафинов. При работе на этих катализаторах понижается скорость закоксовывания, повышается продолжительность межрегенерационных пробегов.

Процесс риформинга осуществляется при температуре порядка 500°C под давлением водородсодержащего газа 2–4 МПа. Содержание водорода в циркулирующем газе от 75 до 90%. Коксообразование при этом сильно тормозится.

Платиновый катализатор весьма чувствителен к сернистым соединениям. Дезактивация катализатора происходит и под влиянием азотистых соединений, а также соединений свинца и мышьяка. Особенно велики требования к чистоте сырья при использовании полиметаллических катализаторов, которые исключительно чувствительны к воздействию каталитических ядов.

Сырье, параметры и продукты процесса каталитического риформинга

Каталитический риформинг на платиновом катализаторе (платформинг) — один из важнейших процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Процесс занимает ведущее место как в производстве высокооктановых бензинов, так и в производстве ароматических углеводородов — бензола, толуола, ксилолов.

Следует также отметить, что использование водородсодержащего газа — побочного продукта риформинга — способствовало широкому внедрению в промышленность процессов гидроочистки нефтепродуктов.

На установках каталитического риформинга получают углеводородный газ, ароматизированный бензин, водородсодержащий газ.

Выход и состав продуктов каталитического риформинга зависит от свойств катализатора и исходного сырья и взаимосвязанных параметров процесса: температуры, давления, объемной скорости подачи сырья, кратности циркуляции водородсодержащего газа по отношению к сырию.

Сырье. В качестве сырья каталитического риформинга применяют бензиновые фракции с началом кипения 60°C и выше и концом кипения не выше 180°C. Бензины с началом кипения ниже 60°C нет смысла подвергать риформи-

рованию, так как во фракции н. к.—60°C не содержится ни цикланов, ни алканов, способных превратиться в ароматические углеводороды, а есть только углеводороды с числом атомов углерода менее шести, превращающиеся в углеводородный газ. Это балластные фракции, повышающие нагрузку установки, увеличивающие выход газа, причем на газообразование расходуется водород.

Утяжеление фракционного состава сырья выше 180°C приводит к большим отложениям кокса на катализаторе, вследствие чего сокращается срок службы в режиме реакции.

В зависимости от назначения установки применяют бензиновые фракции с различными пределами выкипания.

Для получения высокооктанового бензина используют фракции 85–180°C и 105–180°C; для получения индивидуальных углеводородов: бензола — фракцию 60–85°C, толуола — фракцию 85–105°C, ксилолов — фракцию 105–140°C; для получения смеси бензола, толуола, ксилолов — фракцию 62–140°C, а при одновременном получении и ароматических углеводородов и высокооктанового бензина — фракцию 62–180°C.

При производстве высокооктановых бензинов, особенно с октановым числом 95–100 пунктов, каталитическому риформингу целесообразнее подвергать сырье утяжеленного фракционного состава с начальной температурой 105°C, так как это позволяет увеличить выход бензина риформинга и одновременно водорода.

Углеводородный состав сырья оказывает влияние на выход бензина риформинга и содержание в нем ароматических углеводородов, а также на выход водорода в процессе риформинга и на тепловой эффект реакции. Чем больше цикланов и ароматических углеводородов содержится в сырье, тем выше выход бензина риформинга. Качество сырья и бензина риформинга представлено в таблице 11.

Таблица 11

Свойства и состав сырья продуктов риформинга фракций 85–180°C и 105–180°C различных нефтей для получения бензина с октановым числом 95

Показатели	Фракция 85–180°C			Фракция 105–180°C		
	Арланская нефть	Усть-балыкская нефть	Ромашкинская нефть	Арланская нефть	Ромашкинская нефть	Котуртепинская нефть
Сырье						
Плотность	0,738	0,736	0,742	0,750	0,750	0,772
Углеводородный состав сырья, % (масс.)						
ароматические	6,5	7,4	10,0	7,4	12,2	11,0
нафтеновые	26,0	27,4	27,0	23,1	26,0	48,0
парафиновые	67,5	65,2	63,0	69,5	61,8	41,0
Октановое число	37,0	—	39,5	25,5	39,0	55,0
Бензин риформинга						
Плотность	0,785	0,789	0,796	0,798	0,795	0,804

Показатели	Фракция 85–180°C			Фракция 105–180°C		
	Арланская нефть	Усть-балыкская нефть	Ромашкинская нефть	Арланская нефть	Ромашкинская нефть	Котуртепинская нефть
Углеводородный состав бензина, % (масс.)						
непредельные	1,2	0,9	0,8	0,9	0,7	0,5
ароматические	64,5	64,7	65,5	65,4	67,5	68,5
предельные	34,5	34,4	33,7	33,7	31,8	31,0
Выход % (масс.)						
стабильного бензина	75,0	76,5	77,7	76,0	81,0	88,3
водорода	1,2	1,2	1,3	1,3	1,6	2,2

Катализаторы

Катализаторы риформинга проявляют высокую активность и селективность в условиях процесса и могут стабильно работать без регенерации от 6 месяцев до 1 года. При потере активности вследствие значительных отложений кокса катализатор регенерируется окислительным методом. Катализатор АП-64 более активен и селективен, чем АП-56 (табл. 12).

Таблица 12

Режим, материальный баланс и свойства продуктов каталитического риформинга фракции 85–180°C на катализаторах АП-56 и АП-64, КР-106

Показатели	АП-56	АП-64	КР-106
Давление, МПа	3,5	3,5	2,0
Выход продуктов, % (масс.)			
дебутанизированный бензин	82,5	78,5	83,5
газ	16,5	20,0	15,0
в том числе водород	1,0	1,1	1,7
потери	1,0	1,5	1,5
Свойства бензина риформинга			
плотность при 20°C, кг/м³	766	790	793
углеводородный состав, % (масс.)			
непредельные	1,4	1,5	0,8
ароматические	55	64,0	66,0
парафины + нафтены	48,1	34,5	33,2
октановое число			
моторный метод	80	85	85
исследовательский метод	85	95	95

Как уже отмечалось выше, соединения серы, азота, металлов, а также вода, поступающие вместе с сырьем, ухудшают селективность и сокращают срок службы платиновых катализаторов. Поэтому сырье платформинга подвергают гидроочистке и осушке. В качестве катализаторов гидроочистки применяют алюмокобальт молибденовый катализатор и катализатор АП-15 со сниженным содержанием платины. Степень удаления сернистых и азотистых соединений зависит от чувствительности катализаторов: для АП-56 — остаточное содержа-

ние серы в сырье 0,001%, катализатор АП-64 требует более тщательной подготовки сырья, и особенно жесткие требования предъявляют к качеству сырья и вспомогательных материалов полиметаллические многофункциональные катализаторы (остаточное содержание серы и азота в сырье 0,0001–0005%).

Промотор катализатора АП-64 — хлор — легко гидролизуеться в присутствии даже небольших количеств воды. Поддержание оптимального содержания хлора в катализаторе возможно, во-первых, за счет снижения влажности циркуляционного газа, во-вторых, восполнения потерь хлора подачей хлорорганического соединения в зону реакции. Например, дихлорэтан подается вместе с сырьем во все три ступени риформинга пропорционально распределению катализатора в реакторах из расчета 5% на сырье.

Параметры процесса

Тепловой эффект реакции зависит главным образом от содержания в сырье нафтеновых углеводородов, так как именно реакции дегидрирования нафтенов сопровождаются интенсивным поглощением тепла. Если для парафинистого сырья отрицательный тепловой эффект составляет 295–364, то для нафтенового 410–670 кДж на 1 кг сырья.

Поскольку тепло реакции отнимается от газо-сырьевой смеси, температура последней падает. Поэтому к реакционной смеси необходимо подводить тепло. Это обстоятельство вынуждает распределять катализатор в несколько реакторов и между реакторами подогревать газосырьевую смесь в секциях печи. В первых реакторах поглощение тепла наиболее велико, так как содержание нафтенов в сырье наибольшее, в последних — наоборот. Чтобы сделать подвод тепла более равномерным, катализатор размещают в нескольких реакторах неравномерно: в первом по ходу сырья реакторе — наименьшее количество катализатора, в последнем — наибольшее. В конечном итоге общая глубина ароматизации зависит от правильного распределения катализатора между реакторами. Соотношение загрузки катализатора по реакторам может быть 15:35:50; 1:2:4; 1:3:7 и др.

Температура процесса лежит в пределах 470–525°C. Понижение температуры при неизменных объемной скорости и давлении ведет к увеличению выхода бензина, снижению выхода газа, уменьшению коксообразования, но одновременно и к уменьшению количества ароматических углеводородов в получаемом бензине.

Объемная скорость составляет обычно 1–2 ч⁻¹. Снижение объемной скорости при прочих равных условиях дает тот же эффект, что и повышение температуры: уменьшение выхода риформата, повышение содержания ароматических углеводородов в нем, увеличение выхода газа и коксовых отложений на катализаторе.

Слишком низкие объемные скорости неэкономичны, так как при этом необходимо увеличивать объем реактора. Влияние объемных скоростей на выход и качество катализата при риформинге фракции 120–180°C при 495°C иллюстрируется следующими данными.

Объемная скорость, ч ⁻¹	0,5	1,0	1,5	2,0
Выход стабильного катализата, % (масс.)	64,5	78,2	81,0	83,0
Плотность катализата	0,788	0,787	0,786	0,784
Содержание ароматических углеводородов, % (масс.)	66,8	56,2	62,5	60,0

Роль давления водородсодержащего газа в процессе каталитического риформинга очень велика, так как при повышении давления (2–4 МПа) резко снижается скорость газо- и коксообразования. Одновременно повышение давления приводит к уменьшению выхода ароматических углеводородов. При более низком давлении выход ароматических углеводородов выше, но выше коксообразование, следовательно, катализатор быстрее теряет активность.

Для получения бензола давление снижают до 2 МПа, при этом значительного коксообразования не наблюдается, так как риформированию подвергается легкое сырье. Влияние давления на результаты каталитического риформинга широкой фракции 62–180°C из восточных нефтей показано ниже.

Давление процесса, МПа	3,7	2,0
Выход стабильного катализата, % (масс.)	78,8	84,0
Выход ароматических углеводородов, % (масс.)	38,9	48,5

Соотношение между объемом водородсодержащего газа при 0°C и 0,1 МПа и объемом сырья при 20°C, поступающих в реактор, называется кратностью подачи (или кратностью циркуляции) водородсодержащего газа. Разбавление паров сырья водородом благоприятно влияет на продолжительность работы катализатора. Кратность циркуляции колеблется в пределах 1300–1800 м³/м³. Увеличение кратности циркуляции связано с увеличением эксплуатационных расходов на топливо, воду, электроэнергию.

6.2. Технологические схемы и аппаратное оформление установок каталитического риформинга

Технологический режим

Режимы работы установки риформинга производительностью 1 млн т/год при производстве компонента автобензина АИ-95 из фракции 85–180°C и ароматизированного концентрата АИ-86 из фракции 62–140°C (для получения бензола, толуола, ксилола) приводятся ниже.

Пределы выкипания сырьевой фракции, °C	85–180	62–140
Температура, °C		
гидроочистка	350–400	350–400
риформинг	480–530	480–530
Давление в реакторе, МПа		
гидроочистка	2,7	2,7
риформинг	3,0	2,5
Объемная скорость, ч ⁻¹		
гидроочистка	2,5	2,5
риформинг	1,2	1,2
Кратность циркуляции, м ³ /м ³		
гидроочистка	150	130
риформинг	1800	1500
Соотношение загрузки по реакторам риформинга	1:3:7	1:3:7
Концентрация водорода в водородсодержащем газе, % (об.)		
гидроочистка	75–55	82–72
риформинг	70–60	79–69

Материальный баланс

Материальный баланс установок каталитического риформинга с предварительной гидроочисткой сырья на катализаторах АП-56, АП-64, КР-106

	АП-56	АП-64	КР-106
Поступило			
Сырье (фракция 85–180°C или 105–180°C)	100,0	100,0	100,0
Получено			
Углеводородный газ	10,0	13,2	7,4
Головка стабилизации	4,5	4,5	4,5
Катализатор	83,7	76,9	82,3
Водородосодержащий газ	1,8	5,4	5,3
в том числе	(0,9)	(1,0)	(1,3)
Итого	100,0	100,0	100,0

Водородсодержащий газ с содержанием водорода 60–90% применяется при гидроочистке топлив и масел. Его состав, в % (об.), при производстве 95 октанового бензина (I) и производстве бензола, толуола (II) примерно следующий.

	I	II		I	II
Водород	70,1	87,5	Пропан	4,9	2,6
Метан	13,3	4,2	Бутан	1,5	2,4
Этан	9,1	3,3	Пентан и выше	1,1	1,0

Сухой газ направляется в топливную сеть завода, на установки пиролиза или в производство водорода. Стабильная головка, представляющая смесь пропана, бутана и изобутана, подвергается фракционированию для дальнейшего использования в качестве нефтехимического сырья.

Установка каталитического риформинга (платформинга) со стационарным слоем катализатора

Установка каталитического риформинга (платформинга) состоит из трех блоков: 1) предварительная гидроочистка бензина; 2) платформинг гидроочищенного бензина (гидрогенизата); 3) стабилизация бензина риформата.

Если на установке получают индивидуальные ароматические углеводороды, то в ее состав включается еще и блок выделения ароматических углеводородов.

Технологическая схема

Технологическая схема установки для получения высокооктановых бензинов приводится на рисунке 45.

Исходное сырье подается насосом Н-1 на смешение с циркулирующим газом гидроочистки и избыточным водородом риформинга. Полученная газосырьевая смесь после нагрева в теплообменнике Т-1 и печи П-1 поступает в реактор гидроочистки Р-1. Далее смесь газа и гидроочищенного бензина отдает свое тепло в кипятильнике Т-3, теплообменнике Т-1, холодильнике Х-1 и направляется в сепаратор высокого давления гидроочистки С-1, где газ отделяется от гидрогенизата. В водородсодержащем газе присутствует сероводород, выделяющийся при гидроочистке. Из сепаратора газ поступает в колонну К-3, где сероводород отмывается 15%-м раствором моноэтаноламина.

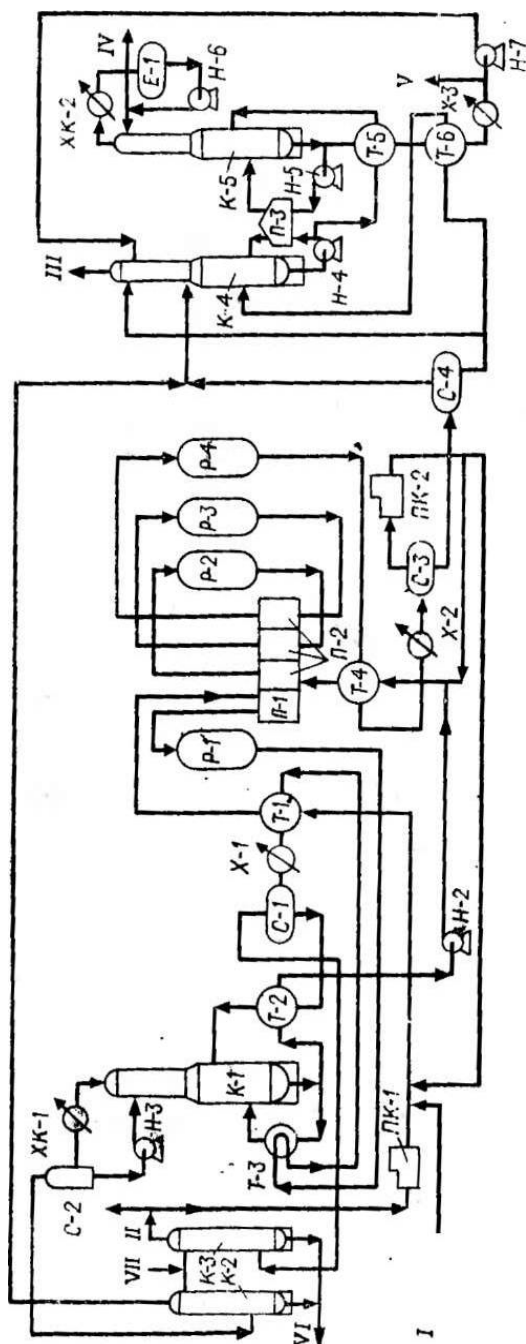


Рис. 45

Технологическая схема установки каталитического риформинга (платформинга):

I — сырье; *II* — водородосодержащий газ; *III* — сухой углеводородный газ; *IV* — стабильная головка; *V* — стабильный высокооктановый бензин; *VI* — 15%-й раствор моноэтаноламина, насыщенный сероводородом; *VII* — свежий 15%-й раствор моноэтаноламина.

Очищенный газ разделяется на две неравные части: большая — циркуляционный газ гидроочистки — поступает на прием циркуляционного компрессора ПК-1 и вновь смешивается с сырьем, меньшая — избыточный водород — выводится с установки. Жидкая фаза в сепараторе С-1 содержит гидроочищенный бензин с растворенными в нем сероводородом, углеводородным газом и водой. Поэтому гидрогенизат поступает через теплообменник Т-2 в отпарную колонну К-1, где происходит отпарка газа, воды и сероводорода от бензина за счет тепла потока из реактора Р-1, подводимого в кипятильник Т-3. Стабильный гидрогенизат с низа колонны К-1 проходит теплообменник Т-2 и насосом Н-2 направляется на смешение с циркулирующим водородом блока платформинга. Смесь бензина и газа нагревается в теплообменнике Т-4 и в первой секции печи П-2, а затем последовательно проходит реактор Р-2, вторую секцию печи П-2, реактор Р-3, третью секцию печи П-2 и реактор Р-4.

Продукт риформинга из реактора Р-4 направляется в теплообменник Т-4 и холодильник Х-2, охлаждается и поступает в сепаратор высокого давления платформинга С-3, где происходит разделение газа и бензина. Газ поступает на прием компрессора ПК-2. Большая часть его возвращается на смешение с гидрогенизатом, а избыточный водород платформинга направляется в блок гидроочистки. Жидкий продукт из сепаратора С-3 попадает в сепаратор низкого давления С-4, где из платформата выделяется растворенный углеводородный газ. Окончательно платформат стабилизируется в колоннах К-4 и К-5. Углеводородный газ гидроочистки и риформинга из сепараторов С-2 и С-4 смешивается и подается во фракционирующий абсорбер К-4.

Нестабильный бензин из сепаратора С-4 двумя потоками поступает в абсорбер К-4: часть холодного бензина подается на верх адсорбера, другая часть нагревается в теплообменнике Т-6 и подается в низ абсорбера. С верха абсорбера К-4 уходит сухой углеводородный газ, с низа — бензин в колонну стабилизации К-5 после предварительного нагрева в теплообменнике Т-5 за счет стабильного бензина. С верха колонны К-5 с установки выводится стабильная головка, с низа колонны К-5 через теплообменники Т-5 и Т-6 и холодильник Х-3 — стабильный бензин. Подвод тепла в низ колонн К-4 и К-5 осуществляется методом горячей струи через двухкамерную печь П-3. При полном выделении из бензина этана (режим деэтанзации) вверху колонны К-5 поддерживается 70°C, при полном удалении пропана (режим депропанзации) — 45°C. В обоих случаях температура низа колонны 220°C, давление 11,5 МПа.

В настоящее время в схему включаются также осушители циркулирующего водородсодержащего газа, наполненные цеолитовым поглотителем или активной окисью алюминия, а также емкости, мерники и дозировочный насос для подачи дихлорэтана в количестве 5–10–5% (масс.) на сырье.

Регенерация катализатора

По окончании цикла реакции катализатор теряет активность вследствие отложения на нем кокса. Процесс регенерации осуществляется поэтапно. Сначала прекращается прием сырья на установку. Блок гидроочистки и блок стабилизации отключаются. Циркуляция водородсодержащего газа в блоке платформинга продолжается для промывки системы от углеводородов. Далее постепен-

но сокращается подача топлива в форсунки печи платформинга до полного отключения. Система постепенно охлаждается до 200°C, и циркуляция водородсодержащего газа прекращается. Водородсодержащий газ сбрасывается через редукционные клапаны в топливную сеть. Из реакторов остаток паров углеводородов отсасывается вакуумным насосом. Затем система продувается инертным газом в атмосферу. После продувки система заполняется инертным газом до давления 1 МПа, включается циркуляционный компрессор, и реакторный блок постепенно разогревается при постоянной циркуляции инертного газа. При 250°C к инертному газу добавляется воздух в таком количестве, чтобы концентрация кислорода в инертном газе не превышала 0,5% (об.) в начале регенерации и 2% (об.) в конце регенерации.

Выжигание кокса проводится в две ступени: первая ступень при 250–300°C, вторая при 380–400°C. После окончания выжигания кокса катализатор прокаливает при 500°C. Затем систему охлаждают, циркуляцию инертного газа прекращают и сбрасывают его в атмосферу. После этого снова продувают систему водородсодержащим газом установки.

Если на заводе имеется установка риформинга, дающая избыточный водородсодержащий газ, при пуске установки риформинга вначале систему гидроочистки и риформинга заполняют водородом до максимально возможного давления 3–4 МПа. Включают циркуляционный компрессор, начинается холодная газовая циркуляция. Затем включают форсунки печей и, постепенно поднимая температуру, переводят установку на горячую газовую циркуляцию. Одновременно разогревают отделение стабилизации гидрогенизата. Затем на установку принимают сырье и начинают понемногу подавать сырье в реакторы, постепенно доводя подачу до нормальной. При отсутствии водорода возможен пуск установки на смеси сырья и инертного газа при производительности, составляющей 25% от нормы.

Контроль и регулирование процесса

Устойчивый режим работы установки контролируется приборами и поддерживается при помощи автоматических регуляторов.

Расход сырья на установку и количество циркулирующего водородсодержащего газа поддерживаются постоянными.

Подача топлива в реакторные печи регулируется в соответствии с поступлением нагреваемого продукта в печь и корректируется по температуре продукта на выходе из печи в реактор.

Давление в блоке гидроочистки автоматически поддерживается постоянным регулированием расхода водородсодержащего газа с установки, а давление в блоке риформинга — регулированием расхода избыточного водорода на гидроочистку.

Уровень в сепараторах С-1 и С-3 регулируется отводом жидкого продукта.

Аварийные блокировки

На установках риформинга имеется ценное оборудование — циркуляционные компрессоры, а в реакторы загружен дорогой катализатор. Поэтому предусматривается система автоматических блокировок для предотвращения порчи оборудования и катализатора в аварийных ситуациях. Если падает дав-

ление газа, повышается его температура на приеме компрессора или прекращается подача воды на охлаждение в компрессоры, то компрессор и сырьевой насос автоматически останавливаются, одновременно прекращается подача топлива в печь. При повышении температуры газо-сырьевой смеси на входе в реактор до 525°C автоматически отключается сырьевой насос и установка переводится на горячую циркуляцию водородсодержащего газа.

Технико-экономические показатели

На 1 т стабильного катализатора при переработке фракции 85–180°C расходуется:

Электроэнергия, МДж	86,4.
Топливо, кг	95,8.
Водяной пар, МДж	570.
Вода обратная, м ³	15,5.

Перспективы развития процесса

Изучение работы катализатора в реакторах риформинга со стационарным катализатором показало, что фактически реакции образования ароматических углеводородов из шестичленных, пятичленных нафтен и парафинов происходят одновременно. Сначала превалирует реакция дегидрирования шестичленных нафтен, и лишь затем происходят дегидроизомеризация пятичленных нафтен и далее дегидроциклизация парафинов. Поэтому для углубления ароматизации большое преимущество имеет процесс риформинга с одновременным дифференцированием температуры и парциального давления водорода по реакторам. Такой процесс получил название магнаформинга.

Высокоселективный алюмоплатиновый катализатор РД-150, промотированный хлором, имеет длительный межрегенерационный пробег, что позволяет вести процесс при 1,4 МПа. Температура и соотношение водородсодержащего газа и сырья для первых трех реакторов ниже, объемная скорость выше, чем в обычном процессе. Такие условия углубляют дегидрирование нафтен в первых трех реакторах, одновременно значительно уменьшается гидрокрекинг сырья. Наоборот, в последнем реакторе повышение температуры в отсутствие нафтен усиливает дегидроциклизацию парафинов.

Коксообразование подавляется увеличением соотношения водород — сырье в последнем реакторе. Соответственно этому размещение катализатора в реакторах находится в отношении 17:17:16:50. Мольное отношение водород — сырье вначале 2,5:1, в конце 9:1, температура повышается до 525°C. Процесс позволяет получить бензин с октановым числом 94–98 (по исследовательскому методу), а выход его на 2–4% (об.) выше, чем на обычной установке.

Соответствующие исследования для катализатора АП-64 при 2,0 МПа позволили рекомендовать для отечественных установок риформинга, перерабатывающих бензольно-толуольную фракцию, следующий технологический режим: при распределении катализатора 1:2:4 или 1:2:6 в головных реакторах кратность циркуляции водородсодержащего газа должна быть (450–600), в последнем (1300–1600). Температура в реакторах соответственно 475–490°C; 490–505°C; 505–530°C.

Большие преимущества имеет также процесс с движущимся катализатором, непрерывно регенерируемым в специальном аппарате.

Технологическая схема установки риформинга с движущимся слоем катализатора (рис. 46)

Применение процесса с движущимся слоем катализатора и его непрерывной регенерацией позволяет поддерживать активность катализатора на максимально возможном уровне. При этом октановое число бензина составляет 100 пунктов, а содержание аренов в стабильном катализате 75%. Выход катализата достигает 80–81%.

Температура на входе в реактор 544°C, кратность циркуляции водородсодержащего газа по отношению к сырью — $490 \text{ м}^3/\text{м}^3$ при 0°C и 0,1 МПа. Мольное соотношение водорода и сырья — 5:1. Давление в последней секции реактора 0,88 МПа. Объемная скорость $1,9 \text{ ч}^{-1}$. Распределение по секциям реактора 1:1,5:2,5:5.

Катализатор биметаллический, шариковый, содержит 0,6% платины и другие металлы, промотируется хлором. Падение температуры в четырех секциях реактора составляет соответственно 83, 37, 24 и 16°C. Часть катализатора, направляемая на регенерацию, сушку и восстановление, составляет примерно 0,4–0,5%. Реактор — цилиндрический аппарат высотой около 45 м, переменного сечения, диаметры секций соответственно равны 1,3, 2,4, 2,5 и 3 м.

Четыре реактора риформинга (Р-1) расположены друг над другом и связаны между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор диаметром 1,6 мм свободно перетекает под действием силы тяжести из реактора в реактор. Из реактора четвертой ступени через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питательный дозатор, откуда азотом подается в бункер закоксованного катализатора узла регенерации. Регенератор (Р-2) представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на три технологические зоны: в верхней при мольном содержании кислорода 1% производится выжиг кокса, в средней при содержании кислорода 10–20% и подаче хлорорганического соединения — окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливается в токе сухого воздуха. Разобшение зон — гидравлическое. Катализатор проходит все зоны под действием силы тяжести. Из регенератора через систему шлюзов — затворов — катализатор поступает в питатель — дозатор пневмотранспорта — и водородсодержащим газом подается в бункер-наполнитель, расположенный под реактором первой ступени. Процесс регенерации автоматизирован. Систему регенерации при необходимости можно отключить без нарушения режима риформирования сырья.

Поскольку процесс риформинга проводится при пониженном давлении (0,4–0,9 МПа), на установках каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализат после реакторов и сырьевого теплообменника поступает в сепаратор низкого давления С-1. Выделившиеся в нем газовая и жидкая фазы соответственно компрессором и насосом подаются в сепаратор высокого давления С-2 для выделения ВСГ с высокой концентрацией водорода.

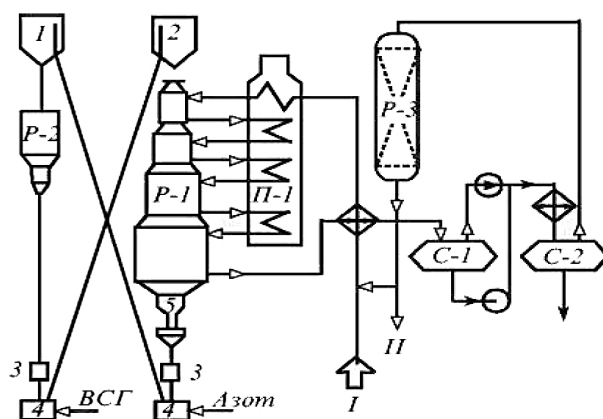


Рис. 46

Принципиальная технологическая схема установки КР непрерывной регенерацией катализатора:

I — бункер закоксованного катализатора; *2* — бункер регенерированного катализатора; *3* — шлюз; *4* — дозатор; *5* — разгрузочное устройство; *I* — гидроочищенное сырье; *II* — ВСГ; *III* — риформат на стабилизацию.

В таблице 13 приведены для сравнения данные по материальному балансу и качествам продуктов установок каталитического риформинга с периодической и непрерывной регенерацией катализатора (КР НРК).

Таблица 13

Выход продуктов на различных установках риформинга

Показатель	Л-35-11/1000	ЛЧ-35-11/1000	ЛФ-35-11/1000
Сырьевая фракция, °С	62–180	85–180	85–180
Октановое число бензина (им)	90	95	95
Рабочее давление, МПа	3,0	3,0	1,5
Мощность по сырью, млн т/год	1,0	1,0	1,0
Выход продуктов, %			
катализат	77,5	74,4	84,9
рефлюкс C ₃ –C ₄	5,4	5,6	1,0
углеводородный газ	10,6	11,6	6,5
водородсодержащий газ	4,5	6,4	7,1
в том числе водород	0,8	1,0	1,9
потери	2,0	2,0	0,5

Из таблицы 13 видно что, на установках со стационарным слоем катализатора при снижении давления с 3,0 до 1,5 МПа выход катализата с октановым числом 95 пунктов увеличивается с 74,4 до 84,9%, а выход водорода — с 1,0 до 1,9%. На установке КР НРК при давлении 0,8 МПа выход катализата с октановым числом 100 пунктов достигает 83,5, а выход водорода — 2,8%.

Аппаратура и оборудование установок каталитического риформинга

Наиболее сложной по устройству на установках риформинга является аппаратура реакторного блока: реакторы, печи, теплообменники, кипятильники,

холодильники. Вся аппаратура реакторного блока работает в условиях высокого давления в среде водорода, большинство аппаратов — при высокой температуре. Производительность установок 200–1000 тыс. т/год.

Реактор представляет собой цилиндрический аппарат, выполненный из стали. В верхней части имеется штуцер для ввода газо-сырьевой смеси. Применяют реакторы как с аксиальным (осевым) вводом газо-сырьевой смеси, так и с радиальным вводом. В первом случае газо-сырьевая смесь проходит через катализатор сверху вниз (рис. 47). Входной штуцер снабжается устройством для равномерного распределения потока по всему сечению аппарата. Во втором случае от штуцера вниз по центру аппарата спускается перфорированная труба, конец которой заглушен. Поток газа и сырья движется через катализатор от стенок аппарата к центру по радиусам (рис. 48).

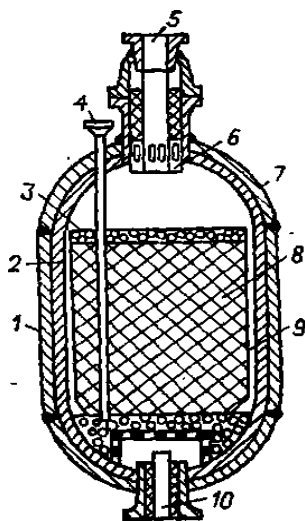


Рис. 47

Реактор риформинга с аксиальным вводом газо-сырьевой смеси:

1 — корпус; 2 — футеровка; 3 — фарфоровые шары; 4 — штуцер для термомпары; 5 — штуцер для ввода газо-сырьевой смеси; 6 — распределитель; 7 — днище; 8 — катализатор; 9 — перфорированный стакан с сеткой; 10 — штуцер для вывода газо-продуктовой смеси.

Реакторы с радиальным вводом имеют значительно меньшее гидравлическое сопротивление, чем реакторы с аксиальным вводом. Обычно первым по ходу сырья устанавливают реактор с аксиальным вводом, чтобы задержать в верхнем слое катализатора продукты коррозии. Остальные реакторы имеют радиальный ввод для того, чтобы снизить общее гидравлическое сопротивление системы реакторного блока.

Водород при 525°C и 2–4 МПа вызывает водородную коррозию металла. Поэтому изнутри металлическая стенка реактора защищена футеровкой из торкрет-бетона. Кроме того, внутри реактора устанавливают стальной перфорированный стакан, между стенкой которого и стенкой аппарата имеется газовый слой. Нарушение футеровки приводит к перегреву и разрушению стенки реактора. Поэтому необходимо постоянно контролировать с помощью наружных

термопар температуру внешней поверхности металла (должна быть не более 150°C). Для изготовления корпуса и днищ реактора применяют сталь марки 09Г2ДТ со специальной закалкой поверхности аппарата или сталь 12ХМ.

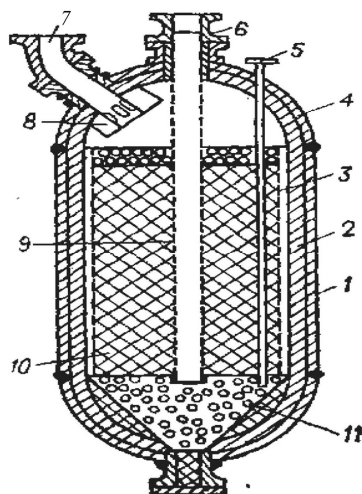


Рис. 48

Реактор риформинга с радиальным вводом газо-сырьевой смеси:

1 — корпус реактора; 2 — футеровка; 3 — перфорированный стакан с сеткой; 4 — днище; 5 — штуцер для термопары; 6 — штуцер для вывода газо-продуктовой смеси; 7 — штуцер для ввода газо-сырьевой смеси; 8 — распределитель; 9 — перфорированная труба с сеткой; 10 — катализатор; 11 — фарфоровые шары.

Катализатор размещается в стальном стакане реактора сплошным слоем. Над и под слоем катализатора находятся фарфоровые шары диаметрами 16 и 20 мм для предотвращения уноса катализатора. Нижний слой фарфоровых шаров лежит на решетке, дополнительно перекрытой металлической сеткой. Шары, решетка и сетка защищают выводной штуцер реактора от попадания в него катализатора вместе с продуктами реакции. Внутренние детали реактора выполняются из легированной хромоникелевой стали. Сверху в реактор вводится шестизонная термопара, контролирующая температуру внутри реактора. Диаметр реактора 2200–3000 мм, высота 9500–11 500 мм.

На проектируемых и строящихся установках корпус и днища реактора выполняются из двухслойной стали J.2ХМ + 0Х18Н1 ОТ и не нуждаются в защитной футеровке.

Печь риформинга на платиновом катализаторе вертикальная, многокамерная, многопоточная. Отличительной особенностью является змеевик из жаропрочной стали марки Х5МУ диаметром 100–200 мм. Во избежание потерь водорода змеевик выполняется цельносварным. В конвекционных секциях печей устанавливают ошипованные трубы, резко увеличивающие коэффициент теплопередачи от дымовых газов к продукту.

Теплообменники, применяемые в реакторном блоке, кожухотрубчатые, но с рядом особенностей. Во-первых, горячий поток из реактора, наиболее активный в отношении коррозионного воздействия, направляется не в межтруб-

ное, как обычно, а в трубное пространство. Во-вторых, эти теплообменники для повышения температурного напора конструируют по принципу строгого противотока. Аппараты имеют один ход по трубному и один ход по межтрубному пространству. Это связано с определенными конструктивными трудностями, поскольку необходимо компенсировать тепловое расширение трубок относительно корпуса. В настоящее время существует три типа таких аппаратов: 1) с сальниковым уплотнением, 2) с внутренней трубой, 3) с сильфонным компенсатором (рис. 49).

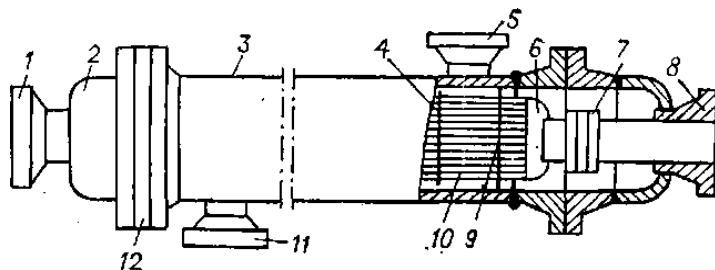


Рис. 49

Теплообменник реакторного блока риформинга с сильфонным компенсатором:

1 — штуцер для ввода газо-продуктовой смеси; 2 — крышка; 3 — корпус; 4 — дисковая перегородка; 5 — штуцер для ввода газо-сырьевой смеси; 6 — крышка плавающей головки; 7 — сильфон; 8 — штуцер вывода газо-продуктовой смеси; 9 — кольцевая перегородка; 10 — трубки; 11 — штуцер для вывода газо-сырьевой смеси; 12 — трубная решетка.

Недостаток теплообменников с сальниковым уплотнением в том, что нериформированный продукт может попадать в продукты риформинга. В теплообменниках с внутренней трубой недостаточно эффективно используется поверхность теплообмена. Аппарат третьего типа лишен этих недостатков. На установках большой производительности, где число последовательно включенных теплообменников больше четырех и, следовательно, температурный напор близок к максимальному, применяют кожухотрубчатые теплообменники, с плавающей головкой, одноходовые по межтрубному и двухходовые по трубному пространству. Корпус аппарата выполняется из биметалла марки 12МХ + ЭИ496, а трубный пучок — из стали марки Х5М. Поверхность теплообмена одного аппарата 350–900 м². Общая поверхность теплообмена реакторного блока для крупных установок может составлять 1000–3000 м². Коэффициент теплопередачи примерно равен 230–400 Вт/(м²·°С).

Холодильники реакторного блока могут быть как водяными, так и воздушными.

Первые — обычные кожухотрубчатые аппараты, двухходовые по трубному и одноходовые по межтрубному пространству. Вода подается в трубки, продукт — в межтрубное пространство.

Аппараты воздушного охлаждения такие же, как и на установке АВТ, но трубки выполняются из легированной стали и рассчитаны на давление 5 МПа. Коэффициент оребрения равен 22.

К наиболее сложному оборудованию реакторного блока относятся сырьевой насос и циркуляционный компрессор. Для подачи сырья применяется центробежный 8-ступенчатый насос, приводимый в движение электродвигателем. Сырьевой насос развивает давление в нагнетательном трубопроводе 5–6 МПа, имеет торцевое уплотнение.

Для циркуляции водородсодержащего газа применяют поршневые и центробежные компрессоры. Поршневые компрессоры на оппозитной базе марок 2М16М-20/42-60, 4М16М-45/35-55, 4М16-56/15-30 обеспечивают перепад давления между всасывающим и нагнетающим трубопроводами 1,5–2,0 МПа и подачу до 22,2 м³/с при 0°С и 0,1 МПа. Центробежные компрессоры могут приводиться в движение как от электропривода, так и от паровой турбины. Центробежный турбокомпрессор обладает тем преимуществом, что легко поддается регулированию подачи изменением частоты вращения. Турбокомпрессор для установок производительностью 109 кг/год имеет расчетный перепад давления 1,2–1,5 МПа, подачу 88,8 м³/с при 0°С и 0,1 МПа, мощность 6900 кВт.

Выделение ароматических углеводородов из продуктов каталитического риформинга

Продукт, получаемый в результате каталитического риформирования прямогонного бензина, содержит от 30 до 60% (масс.) ароматических углеводородов; остальное составляют цикланы и алканы нормального и изостроения.

Получить из этой смеси ароматические углеводороды обычной ректификацией невозможно, так как они образуют с алканами и цикланами неразделяющиеся (азеотропные) смеси. Для выделения ароматических углеводородов в настоящее время применяют экстракцию.

Сырьем установки экстракции ароматических углеводородов служат катализаты после риформирования фракций 62–85°С (28,5% ароматических углеводородов), 62–105°С (37% ароматических углеводородов) и 105–140°С (45,5% ароматических углеводородов).

В качестве растворителей применяют полиэтиленгликоли, сульфолан, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон.

На отечественных установках для извлечения ароматических углеводородов из катализата платформинга наиболее распространенным экстрагентом является водный раствор диэтиленгликоля (ДЭГ), но его повсеместно заменяют более эффективным три- и тетраэтиленгликолями (ТЭГ и тетра-ЭГ).

Основные свойства полиэтиленгликолей приведены в таблице 14.

Таблица 14

Характеристика водных полиэтиленгликолей

Показатели	ДЭГ	ТЭГ	Тетра-ЭГ
Содержание воды в растворителе, % (масс.)	7	5	5
Плотность	1,11	1,11	1,11
Температура кипения, °С	135	137,2	143
Массовое отношение растворитель — сырье			
фракция 62–105°С	11:1	7:1	5:1
фракция 105–140°С	16:1	11:1	8:1

Благодаря очень близким режимам экстракции и регенерации переход с ДЭГ на ТЭГ или на тетра-ЭГ не требует большой реконструкции, в то же время производительность установки повышается минимум на 30%.

В результате экстракции на установках получают следующие продукты: бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, высшие ароматические углеводороды и деароматизированный бензин (рафинат), состоящий на 95% из парафиновых углеводородов (октановое число по моторному методу 45 пунктов). Рафинат частично используется для получения растворителей. Целесообразно использовать рафинат в качестве сырья селективного гидрокрекинга для получения из него углеводородных газов и компонента автобензина с октановым числом 75 пунктов.

Высшие ароматические углеводороды могут быть использованы в качестве компонента автобензина или направлены на извлечение псевдокумола.

Ксилольная фракция бензинов риформинга имеет приблизительно постоянный состав: этилбензол, м-ксилол, п-ксилол, о-ксилол.

Для дальнейшего использования изомеры необходимо разделить. Обычно о-ксилол выделяют методом четкой ректификации, а п-ксилол — методом низкотемпературной кристаллизации.

Полученные ароматические углеводороды служат для получения лекарств, красителей, синтетических моющих средств, волокон, каучуков, инсектицидов, присадок, пластмасс и многих других продуктов.

Технологическая схема

Технологическая схема установки экстракции ароматических углеводородов из катализата фракции 62–105°C диэтиленгликолем (ДЭГ) представлена на рисунке 50.

Основным аппаратом на установке является экстракционная колонна, снабженная перфорированными тарелками.

Сырье насосом Н-1 вводится в середину экстракционной колонны К-1, в верхнюю часть которой подается водный 93%-й раствор ДЭГ. С верха колонны К-1 уходит рафинатный раствор, охлаждается в теплообменнике Т-1, воздушном холодильнике ВХ-1 и поступает на водную промывку от ДЭГ в рафинатную секцию колонны К-3, откуда под собственным давлением выводится с установки. Раствор ароматических углеводородов в диэтиленгликоле с низа колонны К-1 направляется в колонну К-2 регенерации ДЭГ водяным паром. В низ колонны К-2 подается водяной пар, образующийся в теплообменнике Т-4. Водяной пар с верха колонны К-2 конденсируется в воздушном холодильнике ВХ-2, и конденсат возвращается насосом Н-3 в колонну К-2. Регенерированный ДЭГ из колонны К-2 подается на экстракцию в колонну К-1, ароматический продукт через холодильник ВХ-3 — на водную промывку от ДЭГ в колонну К-3. С верха колонны К-3 ароматический продукт поступает в колонны К-4 и К-5 на ректификацию с целью получения бензола, толуола и ксилольной фракции.

Ароматические углеводороды не полностью извлекаются из сырья, частично теряясь с нафтено-метановой фракцией.



I — сырье; *II* — ДЭГ; *III* — бензол; *V* — толуол; *IV* — рафинат; *VI* — ксилольная фракция; *VII* — вода.

Технологический режим процесса

Температура, °С:

— на входе сырья в К-1	150;
— на входе ДЭГ в К-1	150;
— на входе экстракта в К-2	125;
— верха К-2	85;
— низа К-2	150.

Давление, МПа:

— в К-1	0,8–0,9;
— в К-2	0,12–0,15.

Расход водяного пара, кг/кг сырья экстракции 0,35–0,5.

Расход воды для промывки, % (масс.)

— рафината	5;
— экстракта	5.

Допустимый расход диспергированной фазы через единицу сечения экстракционной колонны, $8 \text{ м}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Контрольные вопросы

1. Назначение процессов каталитического риформинга.
2. Целевые и побочные реакции риформинга бензиновых фракций.
3. Какова роль водорода в процессе каталитического риформинга?
4. Состав катализаторов каталитического риформинга.
5. С какой целью проводится хлорирование катализаторов риформинга?
6. Почему сырье риформинга подвергается гидроочистке и осушке?
7. Влияние фракционного и химического состава бензина на процесс риформинга.
8. Влияние параметров процесса риформинга на показатели качества бензина.
9. Почему каталитический риформинг проводят в последовательных реакторах?
10. Каково оптимальное распределение катализатора по реакторам?
11. Промышленные установки каталитического риформинга.
12. Принципиальная технологическая схема каталитического риформинга на стационарном слое катализатора.

ТЕМА 7. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

7.1. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке

При термическом и каталитическом крекинге помимо газа и бензина всегда образуются высокомолекулярные продукты реакции, бедные водородом. Это является следствием неблагоприятного баланса водорода в исходном сырье по сравнению с бензином и тем более газом.

Если выразить относительное содержание водорода в исходном сырье и в целевом продукте крекинга — бензине — через $100H:C$, то получим в среднем следующие данные: сырье — нефтяные остатки 12–14; бензин — 17–18.

Отсюда видно, что в сырье не хватает водорода для полного превращения в бензин. Поэтому выход бензина при крекинге не превышает 40–50%. Следовательно, для безостаточной переработки тяжелого нефтяного сырья в моторное топливо необходимо водород вводить в процесс извне. В этом случае осколки распадающихся углеводородов будут насыщаться водородом. В то же время реакции дегидрирования и конденсации, ответственные за дальнейшее коксообразование, будут под давлением водорода подавляться. Таким образом, степень превращения сырья будет лимитироваться только условиями процесса.

При переработке сернистого сырья проведение крекинга в присутствии водорода, кроме того, дает возможность получать малосернистый конечный продукт, так как сернистые соединения будут гидрироваться с выделением сероводорода.

Удаление серы из различных конечных и промежуточных продуктов нефтепереработки — большая самостоятельная проблема, для решения которой в настоящее время успешно применяется процесс каталитической очистки под давлением водорода — гидроочистка. При гидроочистке одновременно происходит также гидрирование нестабильных непредельных углеводородов до соответствующих предельных.

Таким образом, гидрогенизационные процессы развиваются в двух основных направлениях: 1) безостаточная деструктивная переработка нефтяного сырья с целью получения продуктов меньшей молекулярной массы (гидрокрекинг); 2) глубокая очистка различных нефтяных фракций от непредельных и сернистых соединений (гидроочистка).

Исторически первым процессом, в котором успешно был применен водород под большим давлением для термического разложения сырья, был процесс деструктивной гидрогенизации каменных и бурых углей, а также угольных и сланцевых смол. В дальнейшем процессы под давлением водорода стали применять для переработки нефтяного сырья.

Гидрокрекинг и гидроочистка — процессы каталитические.

В качестве катализаторов гидрогенизационных процессов применяются окислы и сульфиды таких металлов, как никель, кобальт, молибден, вольфрам на кислотных носителях — алюмосиликате, окиси алюминия и др. Все эти ка-

тализаторы должны быть устойчивы по отношению к катализаторным ядам и особенно к сернистым соединениям.

Катализаторы для процесса гидрокрекинга должны одновременно обладать расщепляющими, изомеризующими и гидрирующими свойствами. Поэтому они, как правило, содержат в качестве гидрирующего компонента: платину, кобальт или никель, вольфрам или молибден, а для обеспечения деструкции и изомеризации сырья — алюмосиликат.

Для процессов гидроочистки чаще всего применяют алюмокобальтмолибденовый или алюмоникельмолибденовый катализаторы, обладающие в основном гидрирующей способностью и незначительной крекирующей активностью.

Как и в процессе каталитического крекинга, при гидрокрекинге в качестве кислотного компонента в последнее время стали применять кристаллические формы алюмосиликатов (синтетические цеолиты).

Гидрокрекинг в зависимости от свойств сырья и назначения процесса осуществляется в две или одну ступень. Для тяжелых видов сырья чаще гидрокрекинг ведут в две ступени.

На первой ступени достигается некоторое уменьшение молекулярной массы сырья, происходит его насыщение водородом и полностью или частично удаляются сера, кислород и азот в виде сероводорода, воды и аммиака. Лучшими катализаторами первой ступени являются осерненные окислы вольфрама и никеля. Возможно также применение сероустойчивого алюмокобальтмолибденового катализатора. Во второй ступени сырье, подготовленное в первой ступени процесса, подвергается глубокому крекингу под давлением водорода на стационарных катализаторах, обладающих большим сроком службы.

Процесс гидроочистки осуществляют всегда в одну ступень при более мягких условиях (360–420°C; 2,5–6 МПа) на алюмокобальтмолибденовом, алюмоникельмолибденовом или смешанном катализаторе.

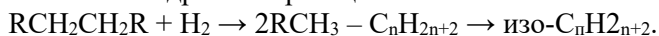
При гидрокрекинге в целом происходят следующие превращения:

- распад высокомолекулярных соединений, гидрирование ненасыщенных продуктов распада;
- деалкилирование циклических углеводородов;
- изомеризация алканов и цикланов;
- гидрирование ароматических колец;
- гидрирование сернистых, кислородных и азотистых соединений.

При гидроочистке принципиально могут иметь место все указанные химические превращения. Однако условия процесса подбираются таким образом, чтобы обеспечить преимущественное развитие реакций насыщения непредельных углеводородов и деструктивного гидрирования сернистых, кислородных и азотистых соединений.

Рассмотрим кратко превращения отдельных компонентов сырья в условиях гидрогенизационных процессов.

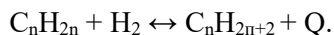
Алканы. Для алканов характерны распад по связям C–C с одновременным насыщением осколков и гидроизомеризация.



Скорость гидрокрекинга алканов мало превышает скорость их чисто термического распада. Изомеризация алканов вызывается активным действием катализаторов. Разветвленные осколки легче насыщаются водородом, чем неразветвленные. Это и приводит к накоплению в конечном продукте изоалканов. Глубокий распад алканов нежелателен, так как при этом повышается выход газов, главным образом метана.

Непредельные углеводороды. При распаде алканов и деалкилировании циклических углеводородов первоначально образуются моноолефины (алкены) различного строения.

При переработке вторичного сырья алкены и другие непредельные соединения присутствуют в сырье изначально. С термодинамической точки зрения алкены могут гидрироваться, полимеризоваться и циклизироваться. Однако скорость гидрирования больше, поэтому полимеризация, циклизация и другие вторичные превращения олефинов обычно не развиваются. Реакция гидрирования обратима:



Теплота гидрирования одного моля алкена может быть подсчитана на основании данных по энергиям связи. При реакции возникают две связи C–H, одна связь C–C (тепло выделяется) и уничтожаются одна связь H–H и одна связь C=C (тепло поглощается). Произведем суммирование:

$$Q_{\text{гидр}} = 2 \cdot 392 + 298 - 436 - 610 = 36 \text{ кДж/моль.}$$

Итак, реакция гидрирования экзотермична. Поэтому ее можно проводить при низких температурах, когда ΔG_0 и $K_p > 1$.

Однако скорость реакции при этом очень мала, и необходимо применение катализаторов. Классическими катализаторами гидрирования являются восстановленные металлы: Pt, Pd, Ni, Co, Fe. Все эти катализаторы легко отравляются сернистыми соединениями и применяются только для селективного неdestructивного гидрирования олефинового сырья, не содержащего серы. В условиях гидроочистки и гидрокрекинга поэтому применяют указанные выше сероустойчивые катализаторы.

При температурах выше 400°C термодинамическая вероятность реакции насыщения олефинов водородом сильно падает. Однако это компенсируется повышением давления водорода. Бимолекулярная реакция гидрирования сопровождается уменьшением объема. Поэтому повышение давления водорода благоприятно и с термодинамической, и с кинетической точек зрения.

Для высокомолекулярных углеводородов при высоких температурах наряду с гидрированием возможен и дальнейший распад по связям C–C; вновь образующиеся непредельные осколки также будут насыщаться водородом. Такой тип реакции следует назвать destructивным гидрированием.

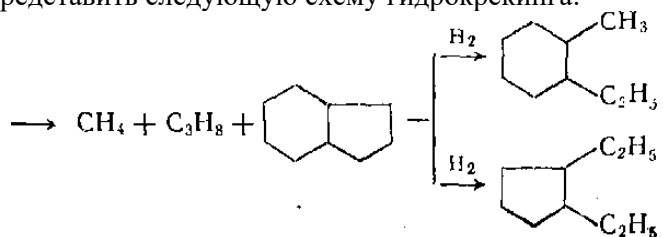
Скорость насыщения водородом зависит также от строения и молекулярной массы олефинов.

Как видно, полнота гидрирования зависит от большого числа факторов: свойств катализатора, температуры, давления, состава реакционной смеси и продолжительности реакции.

Преобладание реакции гидрирования олефинов над реакциями уплотнения позволяет проводить гидрокрекинг без заметного закоксовывания аппаратуры и катализатора и без образования тяжелых остаточных продуктов. В этом заключается одно из главных преимуществ гидрокрекинга.

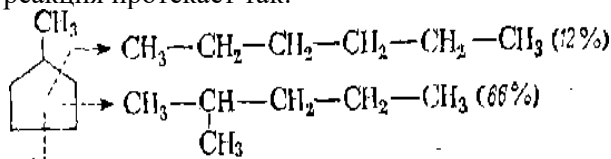
Нафтенy. Для нафтенoвых углеводородов при гидрокрекинге характерны процессы распада, дециклизации, деалкилирования, изомеризации циклов и гидрогенолиза моноциклических углеводородов.

Распад би- и полициклических нафтенoв представляется как последовательные дециклизация и деалкилирование с одновременным насыщением водородом непредельных осколков. В результате накапливаются циклопентановые, циклогексановые и предельные углеводороды. Например, для пергидроаценафтена можно представить следующую схему гидрокрекинга:



Гидрогенолизом углеводородов ряда циклопентана называется реакция дециклизации с образованием парафиновых углеводородов.

Разрыв циклопентанового кольца происходит преимущественно по 3-связи по отношению к углероду кольца, имеющего боковую цепь. Например, для метилциклопентана при 300°C над платиновым катализатором в присутствии водорода реакция протекает так:



Помимо указанных превращений, над алюмокобальтмолибденовым катализатором, в отличие от платинового, имеет место заметное дегидрирование циклогексановых углеводородов до ароматических.

Ароматические углеводороды. Для углеводородов, содержащих ароматические кольца, характерны реакции деалкилирования и гидрирования бензольного ядра. Образующиеся при этом нафтенoвые углеводороды вступают в реакции, описанные выше.

Для гибридных молекул типа тетралина возможно, наоборот, накопление бензола в результате раскрытия нафтенoвого кольца и дальнейшего гидродеалкилирования. Конденсация полициклических систем под давлением водорода полностью тормозится.

Реакция гидрирования бензольного кольца при температурах выше 300°C характеризуется положительным значением ΔG . Поэтому для сдвига равновесия в сторону образования насыщенных колец необходимо повышенное давление водорода. Именно эти условия и характерны для гидрокрекинга.

Гидрирование полициклических ароматических углеводородов протекает ступенчато. Сначала гидрируются крайние кольца, затем центральные. Образующиеся смешанные нафтенно-ароматические системы могут дециклизоваться с разрывом циклогексановых колец или изомеризоваться с превращением циклогексанового кольца в цикlopentanовое. Таким образом, гидрокрекинг ароматических углеводородов весьма сложен. В конечном итоге при достаточной глубине процесса накапливаются нафтеновые и парафиновые углеводороды.

Гидрирование бензола и его гомологов, конечно, нежелательно, если цель процесса — получение автомобильного топлива, так как октановые числа бензина при этом снижаются.

По убыванию склонности к превращениям в условиях гидрокрекинга отдельные типы углеводородов тяжелого нефтяного сырья можно расположить в следующий ряд:

- конденсированные полициклические ароматические структуры с числом циклов 3 и выше;

- тетрациклические нафтеновые, динафтенбензолы, нафталины и другие ароматические углеводороды с числом циклов 1–3;

- парафиновые, нафтеновые с числом циклов 1–3, алкилбензолы.

Таким образом, мы видим, что, в отличие от каталитического крекинга, при гидрокрекинге легче и полнее всего превращаются наиболее ароматизованные полициклические структуры. Следует, однако, отметить, что при повышении температуры до 450°C и выше скорость реакции всех групп углеводородов сближается.

Вещества, содержащие серу, кислород и азот. Превращения сернистых, кислородных и азотистых соединений нефти в условиях гидрокрекинга и гидроочистки протекают в направлении выделения гетероатомов в виде сероводорода, воды и аммиака. Этим достигается освобождение конечных продуктов от вредных примесей, главным образом сернистых соединений. Углеводородная же часть молекул серо-, кислород- и азотсодержащих веществ претерпевает разнообразные описанные выше превращения, участвуя таким образом в накоплении целевых продуктов. Следовательно, гидрокрекинг гудронов и других продуктов, богатых смолистыми веществами, может привести к добавочному получению ценных топливных продуктов с хорошими выходами.

7.2. Гидроочистка

Каталитическая гидроочистка применяется для улучшения качества и повышения стабильности нефтепродуктов путем удаления сернистых, азотистых, кислородных, металлоорганических соединений, а также насыщения непредельных и ароматических углеводородов. Гидроочистке подвергают почти все нефтяные топлива, как прямогонные, так и вторичного происхождения: бензин, керосин, реактивное и дизельное топливо, вакуумный газойль. Процесс гидроочистки применяют также для облагораживания компонентов смазочных масел и парафинов.

Остаточное содержание серы в целевых продуктах невелико, например бензины, направляемые на риформирование, содержат $1,2 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-6}$, гидроочищенное реактивное топливо 0,002–0,005; дизельное топливо 0,02–0,06% (масс.) серы.

При гидроочистке получают также газ, отгон, сероводород. Газ, содержащий водород, метан, этан и незначительное количество пропана и бутана, используется как топливо непосредственно на заводе. Отгон, образующийся при гидроочистке керосина, дизельного топлива и более тяжелого сырья и представляющий собой бензиновую фракцию с низким октановым числом, сбрасывается в автомобильный бензин или добавляется к сырью установки платформинга. Сероводород применяется для получения серы или серной кислоты.

Катализаторы

В процессах гидроочистки дистиллятов применяют стационарные таблетированные катализаторы — алюмокобальтмолибденовый (АКМ), алюмоникельмолибденовый (АНМ), алюмоникельмолибденкремниевый (АНМС). Эти катализаторы обладают высокой механической прочностью, устойчивостью к ядам и сохраняют активность в течение длительного периода. Например, при гидроочистке прямогонных бензинов, керосинов, дизельных топлив катализаторы могут работать без потери активности 18–30 мес.

По мере работы на катализаторе откладываются кокс (7–20% от массы катализатора) и сера (0,5–1,5% от массы катализатора). Активность катализатора падает. Восстановить активность удастся при выжиге кокса и серы пароводородной газовой смесью. Обычно катализаторы гидроочистки выдерживают не менее трех регенераций без потери основных свойств. Общий срок службы от загрузки свежего катализатора до его замены 30–50 месяцев.

Водородсодержащий газ

В процессе гидроочистки используют не чистый водород, а газ, в котором содержится от 50 до 95% (об.) водорода, 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. Расход водорода восполняется подачей водорода с установок риформинга [70–90% (об.) H_2], с установок производства водорода или других источников.

Параметры процесса

Параметры процесса гидроочистки поддерживают в определенных пределах в зависимости от качества очищаемого продукта и требуемой степени очистки.

Температура. Оптимальным для реакций гидроочистки является интервал температур 340–420°C. Ниже 340°C реакция обессеривания протекает слабо, выше 420°C усиливаются реакции крекинга и коксообразования.

При работе установки в начале пробега катализатора поддерживают более низкую температуру, так как повышение температуры компенсирует падение активности катализатора.

Давление. Общее давление в системе колеблется от 2,5 до 6 МПа, при этом парциальное давление водорода составляет 1,5–3,7 МПа. Чем тяжелее очищаемый продукт, чем больше в нем непредельных углеводородов, тем выше должно быть парциальное давление водорода в водородсодержащем газе на входе в реактор. С повышением парциального давления водорода улучшается степень очистки, уменьшается коксообразование, увеличивается срок службы катализатора.

Кратность подачи (циркуляции) водородсодержащего газа колеблется от 200 до 700 объемов газа (при 0°C и 0,1 МПа) к одному объему сырья.

При гидроочистке дистиллятов с высоким содержанием непредельных углеводородов или смолистых веществ, например дизельных фракций процесса коксования или вакуумного газойля, соотношение 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 продукта, так и от требуемой степени очистки. При очистке прямогонных бензинов объемная скорость составляет 5 ч⁻¹, при очистке вакуумного газойля — 1 ч⁻¹. Зависимость степени разрушения сернистых соединений от объемной скорости приведена на рисунке 51. Как видно из рисунка, уменьшение объемной скорости ведет к улучшению степени очистки.

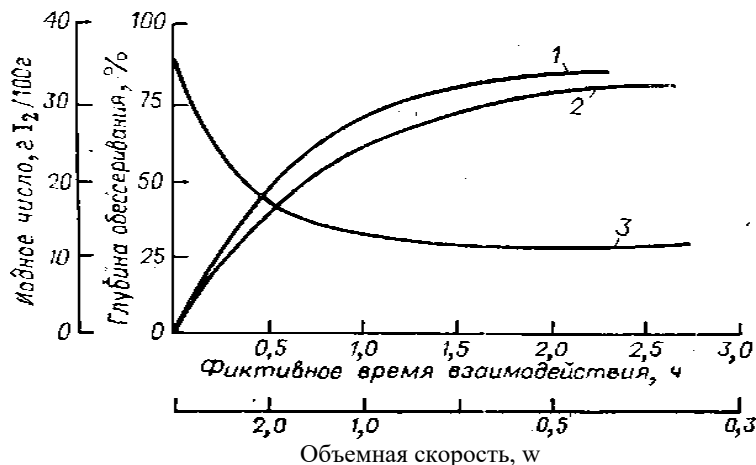


Рис. 51

Влияние объемной скорости подачи сырья на глубину обессеривания и йодное число дистиллята коксования:

1 — глубина обессеривания на алюмоникельмолибденовом катализаторе; 2 — глубина обессеривания на алюмокобальтмолибденовом катализаторе; 3 — йодное число на обоих катализаторах.

Расход водорода. 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% (масс.) на прямогонный бензин до 1,3% (масс.) 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.

При очистке вторичных продуктов концентрация водорода в циркулирующем водородсодержащем газе после реактора падает ниже допустимого предела за счет как большого расхода водорода, так и разбавления газами реакции. Для поддержания нужной концентрации водорода перед реактором часть газа выводят из системы (отдувают) и заменяют газом с риформинга.

При процессе гидроочистки используется не чистый водород, а газ, в котором объемное содержание водорода 50–90%, остальную часть составляют метан, этан, пропан и бутан. В результате реакции гидроочистки водород поглощается, образуются углеводородные газы, сероводород и вода. Поэтому содержание водорода в водородсодержащем газе на входе в реактор выше, чем на входе. Расход водорода восполняется подачей водорода с установок риформинга, производства водорода или других источников.

Тепловой эффект реакции. Реакция гидрирования непредельных, ароматических и сернистых соединений сопровождается выделением тепла. 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 углеводородов, а также тяжелых топлив тепловой эффект реакции достигает 260–500 кДж/кг.

Для отвода избыточного тепла из реакционной зоны применяют подачу в реактор между слоями катализатора холодного циркуляционного газа или смеси холодного газа и холодного жидкого нестабильного продукта гидроочистки (гидрогенизата).

Технологическая схема

Технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива приводится на рисунке 52.

Дизельное топливо (сырье) подается сырьевым насосом Н-1 на смешение с водородсодержащим газом. Смесь газа и сырья нагревается в межтрубном пространстве теплообменников реакторного блока Т-1, Т-2 и в печи П-1 до температуры реакции, далее поступает в реакторы гидроочистки Р-1 и Р-2, где происходит разложение сернистых, азотистых, кислородных соединений, а также гидрирование непредельных и отчасти ароматических углеводородов.

Смесь водородсодержащего газа и продуктов гидрирования отдает свое тепло газо-сырьевой смеси, проходя через трубное пространство теплообменников Т-1 и Т-2 и охлаждается водой в холодильнике Х-1. Затем смесь поступает в сепаратор высокого давления С-1, где циркулирующий газ отделяется от жидкого гидроочищенного продукта. Из сепаратора С-1 водородсодержащий газ направляется на очистку от сероводорода в абсорбер К-2, где сероводород поглощается раствором моноэтаноламина. Очищенный газ поступает на прием

компрессора ПК-1, которым возвращается в систему циркуляции водорода. Водородсодержащий газ со стороны смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом перед компрессором. Если в результате реакции содержание водорода в циркулирующем газе резко снижается, часть этого газа отдувается после абсорбера К-2.

В жидком гидрогенизате после сепаратора С-1 содержатся растворенные водород, метан, этан, пропан и бутан. Для их выделения гидрогенизат направляется в сепаратор низкого давления С-2, где выделяется часть растворенного газа. С целью окончательной стабилизации гидрогенизат под собственным давлением из сепаратора С-2 поступает через теплообменник Т-3 в колонну стабилизации К-1.

С верха колонны пары бензина и газ попадают в конденсатор-холодильник ВХ-1, откуда сконденсированный бензин и газ направляются в сепаратор С-3 на разделение. Газ из сепараторов С-2 и С-3 поступает в абсорбер К-3 для отмывки от сероводорода раствором моноэтаноламина, после чего отводится с установки. Бензин из сепаратора С-3 насосом Н-3 также подается на отмывку от сероводорода раствором щёлочи или отдувку углеводородным газом, после чего выводится с установки.

Стабилизированное гидроочищенное дизельное топливо охлаждается в теплообменнике Т-3 и холодильнике Х-2, после чего также откачивается с установки.

Полученный на установке гидроочистки сероводород передается на установки для получения серы или серной кислоты.

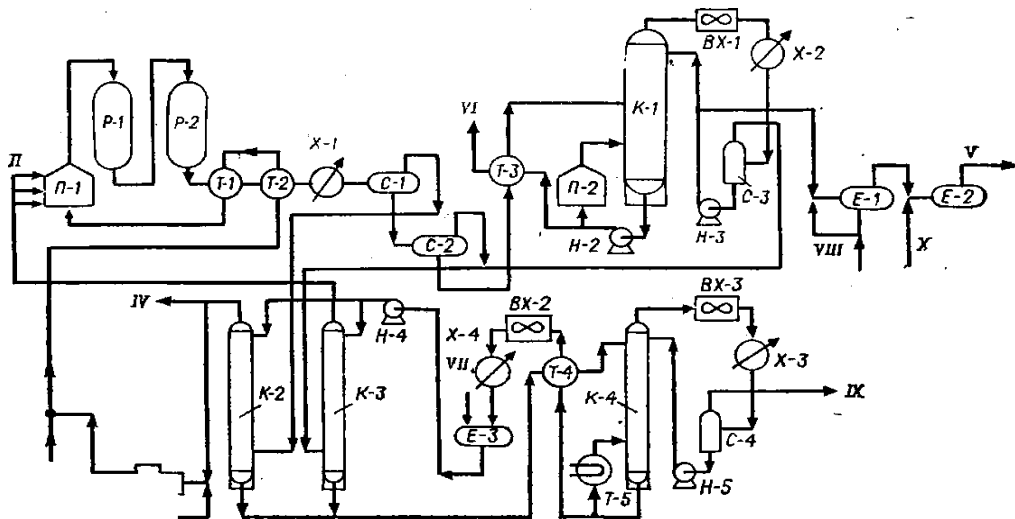


Рис. 52

Технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива:

I — сырье; *II* — углеводородный газ; *III* — свежий водород с установки риформинга; *IV* — отдуваемый водородсодержащий газ; *V* — бензин; *VI* — гидроочищенное дизельное топливо; *VII* — моноэтаноламин; *VIII* — 10%-й раствор едкого натра; *IX* — сероводород; *X* — вода.

Гидроочистка вторичных бензинов и реактивных топлив

Бензины каталитического крекинга целесообразно подвергать неглубокой селективной гидроочистке при давлении 2 МПа. Октановое число при этом снижается незначительно. Бензины термического крекинга и коксования в мягких условиях селективной гидроочистки снижают октановое число на 5–10 пунктов. Поэтому было решено подвергать эти бензины глубокой гидроочистке с полным насыщением непредельных углеводородов при 5 МПа и расходе водорода 1,1% (масс.) на сырье.

Гидрогенизат глубокой гидроочистки целесообразно подвергать каталитическому риформированию. Процесс глубокой гидроочистки вторичных бензинов осложняется высоким тепловым эффектом реакции и быстрой дезактивацией катализатора. Для предотвращения перегрева и дезактивации катализатора применяется полочный реактор, в который между слоями катализатора вводится смесь холодного циркулирующего водородсодержащего газа и рециркулята (гидроочищенного бензина).

Удаление серы из реактивного топлива происходит в мягких условиях при 360–380°C, 2–4 МПа, объемной скорости 2–5 ч⁻¹.

Если есть необходимость гидрирования ароматических углеводородов с целью повышения люминометрического числа, то применяют более высокое давление (7 МПа) или используют более гидрирующие никельвольфрамовые сульфидные катализаторы.

7.3. Гидрокрекинг

С середины 1950-х гг. началось промышленное осуществление процесса гидрокрекинга. При гидрокрекинге реакции, характерные для каталитического крекинга, сочетаются с реакциями гидрирования. Этот прогрессивный процесс достаточно универсален как по сырью, так и по целевым продуктам. Гидрокрекингу можно подвергать как дистиллятные фракции — тяжелые бензины, газойли прямой гонки, каталитического крекинга, коксования, так и остаточные продукты.

Основными технологическими параметрами гидрокрекинга являются температура, давление водорода, объемная скорость подачи сырья, соотношение между циркулирующим водородсодержащим газом и сырьем (кратность циркуляции), содержание водорода в циркулирующем газе. Изменение этих параметров и применение различных катализаторов позволяют создать целый ряд процессов самого разного назначения. Ниже описываются некоторые из них.

Одноступенчатый гидрокрекинг газойлей

Прямогонный вакуумный газойль, газойли каталитического крекинга и коксования подвергают гидрокрекингу с целью получения легких топливных фракций: бензина, реактивного и дизельного топлива. Процесс можно осуществлять как в одну, так и в две ступени. Установка одноступенчатого гидрокрекинга Л-16-1 работает на алюмокобальтмолибденовом катализаторе. Техно-

логическая схема реакторного блока практически не отличается от схемы гидроочистки дизельных топлив.

Технологический режим процесса

Температура, °С:	
— на входе в реактор	400–410;
— в сепараторе С-1	50.
Давление:	
— в реакторе, МПа	5.
Объемная скорость, ч ⁻¹	1.
Кратность циркуляции водорода, м ³ /м ³	600.
Содержание водорода:	
— в циркулирующем газе на входе реактор, % (об.)	75.
Теплота реакции, кДж на 1 кг сырья	130–250.

Материальный баланс

Материальный баланс одноступенчатого процесса гидрокрекинга вакуумного газойля ромашкинской нефти без рециркуляции остатка гидрокрекинга приводится ниже [в % (масс.)].

Поступило:	
Сырье — вакуумный газойль	100,00.
Водородсодержащий газ	2,09;
— в том числе 100%-й водород	0,82.
Итого	102,09.
Получено:	
Углеводородный газ	2,89.
Бензин	4,61.
Дизельное топливо	42,83.
Остаток гидрокрекинга	47,66.
Сероводород	2,07.
Отдуваемый водородсодержащий газ	1,02.
Потери	1,01.
Итого	102,09.

Аппаратура

Реактор гидрокрекинга (рис. 53) представляет собой цилиндрический аппарат со сферическими днищами. Реактор имеет диаметр 2600 мм, высоту цилиндрической части 11 000 мм. Стенка выполнена из стали 12ХМ и имеет внутреннюю защитную футеровку из торкрет-бетона. Ввод газо-сырьевой смеси осуществляется через штуцер в верхнем днище со специальным распределительным устройством (рис. 54). Вывод продуктов реакции — через штуцер в нижнем днище, снабженном специальной сеткой для задержки катализатора.

Ввиду высокого теплового эффекта реакции необходимо вводить хладагент непосредственно в реактор. По этой причине катализатор не укладывается сплошным слоем, а располагается на 2–4 специальных решетках с промежутка-

ми между отдельными слоями. Под решетки через специальные распределители вводится хладагент.

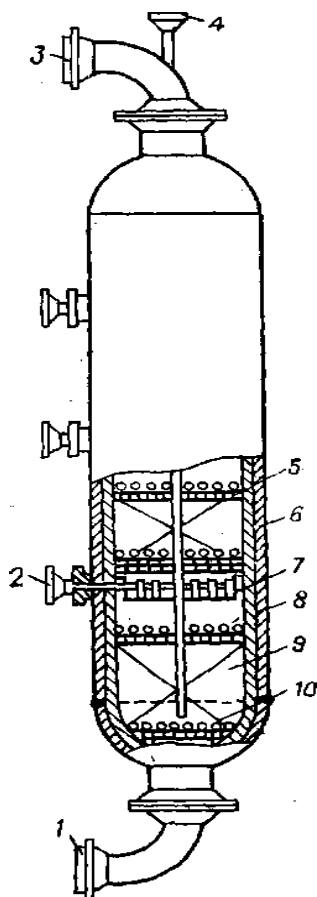


Рис. 53

Реактор гидрокрекинга:

1 — штуцер для вывода газо-продуктовой смеси; 2 — штуцер для ввода охлаждающего газа; 3 — штуцер для ввода газо-сырьевой смеси; 4 — штуцер для термомпары; 5 — решетка; 6 — корпус; 7 — распределительная тарелка; 8 — футеровка; 9 — катализатор; 10 — фарфоровые шары.

Установка Л-16-1 используется также для гидроочистки вакуумных газойлей как с целью облагораживания сырья каталитического крекинга, так и для получения малосернистых котельных топлив. При гидроочистке вакуумного газойля арланской нефти (фракция 300–480°C) с содержанием серы 2,83% (масс.) сера удаляется на 90% при парциальном давлении водорода 3,2–3,6 МПа, температуре 380–390°C, объемной скорости 1 ч⁻¹. При этом фракционный состав вакуумного газойля облегчается (количество фракций, выкипающих до 350°C, возрастет на 10–20%), т. е. имеют место реакции гидрокрекинга и меняется углеводородный состав за счет гидрирования полициклических ароматических углеводородов и смол.

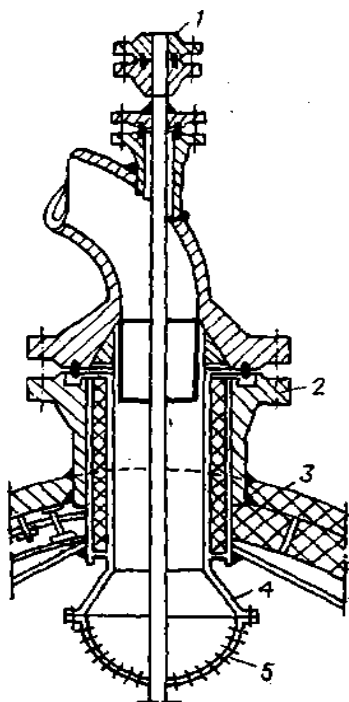


Рис. 54

Распределительное устройство для ввода газо-сырьевой смеси:

1 — штуцер для термопары; 2 — штуцер для ввода газо-сырьевой смеси; 3 — корпус реактора; 4 — конус; 5 — перфорированная полусферическая крышка.

Двухступенчатый процесс гидрокрекинга газойлей

При использовании в качестве сырья процесса гидрокрекинга тяжелых газойлей деструктивной переработки нефти (замедленное коксование, каталитический крекинг), а также прямогонного вакуумного газойля с относительно высоким содержанием серы, азота и полициклических ароматических углеводородов катализатор при работе в одну ступень быстро отравляется и теряет активность. Поэтому необходимо предварительно подготавливать сырье, т. е. проводить процесс в две ступени. На первой ступени используют азото- и сероустойчивый алюмокобальтмолибденовый катализатор, а на второй — более активные расщепляющие и изомеризующие катализаторы.

Отличительная черта второй ступени — возможность регулирования избирательности гидрокрекинга (получение преимущественно бензина, реактивного или дизельного топлива) путем изменения температуры и объемной скорости подачи сырья. Как видно из рисунка 55, при уменьшении объемной скорости с 4 до $0,5 \text{ ч}^{-1}$ при 400°C выход бензина повышается с 14 до 54%, а при повышении температуры (объемная скорость 1 ч^{-1}) с 400 до 425°C выход бензина увеличивается с 33 до 62%.

Широкая бензиновая фракция отвечает всем требованиям к автомобильному бензину. Дизельное топливо соответствует всем требованиям к летнему дизельному топливу. При работе второй ступени с преимущественным получе-

нием дизельного топлива бензин имеет октановое число 68–70 по моторному методу. Остаток гидрокрекинга можно успешно использовать в качестве сырья каталитического крекинга или повторно возвращать в процесс.

В таблице 15 приводятся свойства исходного сырья и получаемых продуктов при бензиновом варианте двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля.

Таблица 15

Свойства сырья и продуктов установки двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля (бензиновый вариант)

Показатели	
Плотность	0,920
Молекулярная масса	330
Йодное число	12
Содержание серы, % (масс.)	2,1
Содержание азота (масс.)	0,1
Температура застывания, °С	30
Октановое число по моторному методу	70
Цетановое число	45

Технологическая схема

Технологическая схема установки двухступенчатого гидрокрекинга приводится на рисунке 55.

Сырье насосом Н-1 подается на смешение с циркулирующим водородсодержащим газом, нагнетаемым компрессором ПК-1 и свежим водородом, поступающим с выкида компрессора ПК-2. Смесь нагревается последовательно в теплообменнике Т-1 и печи П-1 и входит в реактор Р-1 через верхний штуцер. Из нижнего штуцера реактора прореагировавший продукт (гидрогенизат первой ступени) в смеси с газом поступает в теплообменник Т-1, воздушный холодильник Х-1 и водяной холодильник Х-2, где охлаждается до температуры сепарации. В сепараторе С-1 гидрогенизат отделяется от циркулирующего газа, избыток которого отдувается из системы, а основное количество поступает на прием компрессора ПК-1 и возвращается на смешение с сырьем.

Гидрогенизат первой ступени с растворенными в нем углеводородными газами, сероводородом и аммиаком подвергается четырехкратной стабилизации при понижении давления в сепараторах С-2, С-3, С-4 и колонне К-5. Сухие и жирные газы, отделенные от гидрогенизата, содержат сероводород и поэтому подвергаются моноэтаноламиновой очистке в колоннах К-1, К-2, К-3. Сухой газ и сероводород выводятся с установки, а жирные газы поступают в блок газоразделения (на схеме отсутствует) для получения фракции С₃–С₅.

С низа колонны К-5 гидрогенизат первой ступени забирается насосом Н-2, смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом второй ступени и свежим водородом и подается в реакторный блок второй ступени. Схемы реакторного блока второй ступени и стабилизации гидрогенизата второй ступени не отличаются от схемы первой ступени. Стабилизированный гидрогенизат второй ступени подвергается разгонке на фракции в атмосферной колонне К-7 и вакуумной колонне К-9.

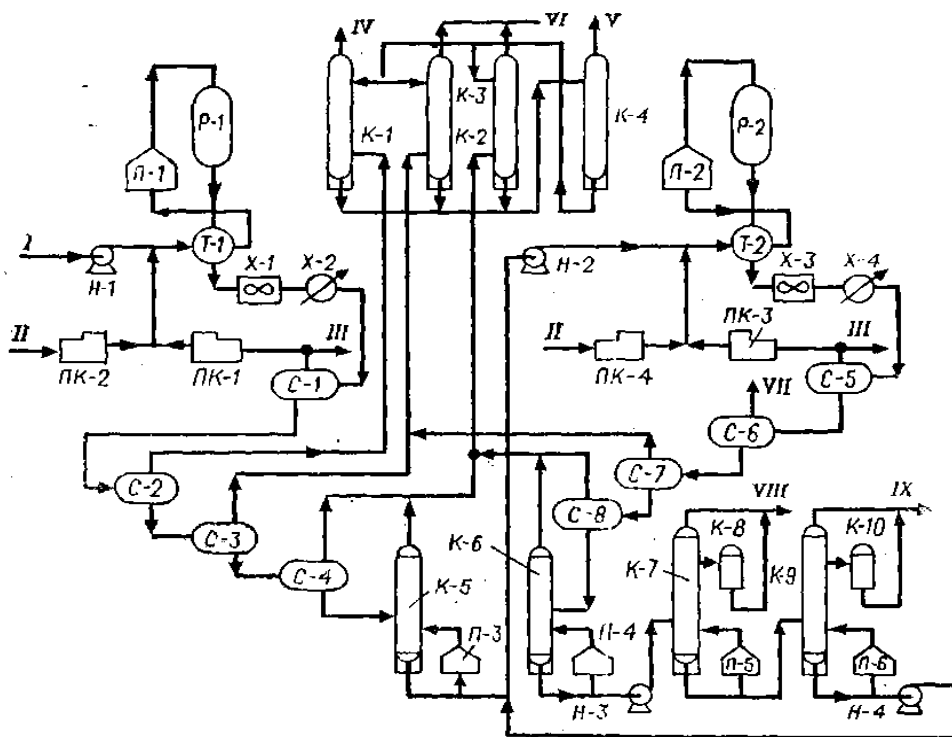


Рис. 55

Технологическая схема установки двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля:

I — сырье; *II* — водородсодержащий газ риформинга; *III* — водородсодержащий газ на отдув; *IV* — сухой газ; *V* — сероводород; *VI* — жирный газ; *VII* — водородсодержащий газ с установки; *VIII* — бензин; *IX* — дизельное топливо; *X* — остаток гидрокрекинга.

В отличие от установок гидроочистки и гидрокрекинга в одну ступень циркулирующий водородсодержащий газ не подвергается отмывке от сероводорода. Высокое давление сепарации в первой ступени способствует растворению сероводорода в гидрогенизате, благодаря чему содержание сероводорода в газе находится в допустимых пределах. Во второй ступени крекируется сырье, очищенное от серы, поэтому образование сероводорода незначительно. Промежуточное охлаждение для съема тепла реакции осуществляется подводом холодного циркуляционного газа в реакторы непосредственно между слоями катализатора.

Технологический режим процесса

	I ступень	II ступень (бензиновый вариант)	III ступень (дизельный вариант)
Реакторный блок			
Общее давление, МПа	15	15	15
Температура, °С	425	425	400–415
Объемная скорость, ч ⁻¹	1	1	1–2
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м ³ /м ³	1000	1000	1000

Продолжение табл.

	I ступень	II ступень (бензиновый вариант)	III ступень (дизельный вариант)
Отдельные аппараты			
Температура, °С			
в сепараторах С-1, С-5		50	
низа колонны К-5		250	
К-6		135	
К-7		240	
К-9		395	
Давление, МПа			
в сепараторах С-1, С-5		13	
С-2, С-6		9	
С-3, С-7		2	
С-4 С-8		0,2	
в колоннах К-5, К-6		0,15	

Материальный баланс двухступенчатого гидрокрекинга [в % (масс.)]

	I ступень	II ступень (бензиновый вариант)	II ступень (дизельный вариант)
Поступило			
Сырье	100,0	100,0	100,0
Водород 100%	1,4	2,5	2,0
Итого	101,4	102,5	102,0
Получено			
Гидрогенизат	92,3	91,4	93,2
фракция н. к.–85°С	—	19,0	10,0
фракция 85–195°С	—	36,0	22,0
фракция 195–345°С	—	27,4	27,4
Остаток 345°С–к. к.	—	9,0	10,2
Углеводородный газ	6,0	10,0	7,7
С ₁	1,8	0,2	0,2
С ₂	1,8	0,5	0,4
С ₃	1,2	3,0	2,7
С ₄	1,2	6,3	4,4
С ₅	2,5	0,1	0,1
Аммиак	0,1	—	—
Потери	0,5	1,0	1,0
Итого	101,4	102,5	102,0

Аппаратура

Реактор установки двухступенчатого гидрокрекинга в принципе такой же конструкции, что и для одноступенчатого процесса. Он имеет два слоя катализатора и диаметр 3,4 м. В каждом реакторном блоке два параллельно работающих реактора. Центробежные сырьевые насосы реакторных блоков создают напор 1700 м столба жидкости.

Гидроочистка и гидрокрекинг остатков

Увеличение общего объема переработки нефти и вместе с тем рост доли высокосмолистых и высокосернистых нефтей выдвигает проблемы переработки значительного количества тяжелых остатков, в основном мазутов и гудронов. Вопросы гидрокрекинга этих остатков находятся в центре внимания нефтепереработчиков, поскольку загрязнение атмосферы становится все более острой социальной проблемой, и она может быть решена только при условии создания процессов получения котельных топлив, содержащих не более 0,3–1,0% (масс.) серы. Хотя такие процессы уже применяются в опытно-промышленных масштабах, основная задача — предотвращение быстрой дезактивации катализаторов — не решена. Особое затруднение представляет в этом смысле высокое содержание металлов в нефтяных остатках. Отлагающиеся на катализаторе частицы затрудняют регенерацию, а частая замена отработанного катализатора свежим удорожает процесс. Дезактивация катализатора усиливается еще и наличием большого количества смолисто-асфальтеновых веществ в гудронах и мазутах.

Процесс гидрокрекинга остатков имеет в настоящее время два направления: 1) гидрообессеривание мазутов с целью получения маловязкого и малосернистого котельного топлива или сырья для каталитического крекинга; 2) углубленный гидрокрекинг с целью получения дополнительных ресурсов моторных топлив.

Для получения малосернистых котельных топлив из мазутов в настоящее время применяется несколько способов; два способа получили название косвенной гидроочистки.

В первом случае от мазута отгоняется около 60% вакуумного газойля, подвергаемого гидроочистке на стационарном катализаторе. Гидроочищенный продукт смешивается с неочищенным остатком. Содержание серы этим методом не удастся понизить более, чем на 40–45%, поэтому он пригоден лишь для малосернистых мазутов.

Во втором случае, так же как и в первом, от мазута отгоняется вакуумный газойль и гидроочищается. Гудрон подвергается коксованию, а коксовый дистиллят гидроочищается. Этот способ дает высокосернистый кокс, не имеющий применения.

В третьем и четвертом способах предусмотрены прямая гидроочистка или гидрокрекинг на стационарных или движущихся катализаторах.

Процесс гидрообессеривания мазутов протекает в сравнительно мягких условиях на стационарном катализаторе. Предварительно мазут можно подвергать деасфальтизации — удалению смолисто-асфальтеновых веществ. Технологическая схема процесса, его аппаратное оформление ничем не отличаются от двухступенчатой установки гидрокрекинга вакуумного газойля.

В зависимости от качества сырья параметры процесса варьируют в следующих пределах:

Температура, °C	315–426.
Давление, МПа	4,2–20.
Объемная скорость, ч ⁻¹	1,0–4,5.
Кратность циркуляции водорода, м ³ /м ³	700–1000.

В результате сера удаляется на 80%, металлы — на 60–70%, на 60% снижается коксуемость, падает содержание азота и вязкость. Кроме того, образуется небольшое количество газа и бензина.

Кроме установок со стационарным катализатором, разработаны также установки с кипящим слоем катализатора, на которых можно перерабатывать более разнообразное остаточное сырье: мазуты, гудроны, тяжелые газойли коксования и каталитического крекинга, смолистые нефти.

Разработан процесс гидрокрекинга в трехфазном кипящем слое, где твердая фаза представлена мелкосферическим алюмокобальтмолибденовым катализатором, жидкая фаза — смесью еще непрореагировавшего сырья с уже образовавшимися низколетучими продуктами, а газовая фаза — смесь водорода, сероводорода, аммиака и паров углеводородов. На этой установке можно перерабатывать даже такое тяжелое остаточное сырье, как гудроны ромашкинской и арланской нефти, с получением дизельного и котельного топлива. Спад активности катализатора полностью устраняется его регулярным обновлением без изменения и нарушения технологического режима. Ниже приводится характеристика гудронов ромашкинской (I) и арланской (II) нефти.

	I	II
Плотность ρ_4^{20}	1,014	1,001
Фракционный состав, % (масс.):		
— перегоняется до 350°C	0	2,0
— перегоняется до 500°C	15,0	28,0
Молекулярная масса	820	670
Коксуемость, % (масс.)	18,52	16,2
Содержание серы, % (масс.)	3,08	4,00
Содержание ванадия, г/т	216	250

При расходе водорода от 1,1 до 1,4% (масс.), температуре 400°C, давлении 10 МПа, скорости подачи сырья 0,6 ч⁻¹ и кратности циркуляции водородсодержащего газа 1000 м³/м³ можно получить из этих гудронов продукты соответственно I и II следующего состава, в % (масс.):

	I	II
Углеводородные газы	3,7	5,6
Бензин н. к.–180°C	3,5	5,08
Дизельное топливо	19,2	24,5
Остаток (фракция выше 350°C)	71,2	61,8

Дизельное топливо имеет цетановое число 39–42, температуру застывания порядка –22°C, содержание серы 0,2–0,3% (масс.).

Котельное топливо при гидрокрекинге гудрона ромашкинской нефти соответствует марке М-200, содержит 0,88% (масс.) серы, и 67 г/т ванадия; при гидрокрекинге гудрона арланской нефти — соответствует марке М-100, содержит 1,3% (масс.) серы. В зимний период более целесообразно вместо дизельного и котельного топлива выпускать легкое котельное топливо марки М-40 [выход 90,4–86,3% (масс.); содержание серы 0,7–1,0% (масс.)].

Производство водорода

Широкое развитие гидрогенизационных процессов переработки нефти невозможно без достаточных ресурсов водорода. Основное количество водорода на нефтеперерабатывающих заводах получается в процессе каталитического риформинга. Однако при производстве малосернистых продуктов из сернистых и высокосернистых нефтей, а также при гидрокрекинге нефтепродуктов в больших объемах потребность в водороде не может быть удовлетворена только за счет платформинга. Дополнительно водород может быть получен двояким путем.

Во-первых, водород может быть выделен из метано-водородной фракции установок газоразделения, отдувочных газов установок гидроочистки и гидрокрекинга. Содержание водорода в этих газах колеблется от 30 до 60% (об.). Наиболее перспективные методы получения водорода с концентрацией 96–99% (об.) — низкотемпературное фракционирование, адсорбция на молекулярных ситах, абсорбция нефтяными фракциями.

Во-вторых, водород можно получать специальными методами: каталитической конверсией углеводородных газов с водяным паром, термическим разложением углеводородных газов, газификацией тяжелого углеводородного сырья.

Контрольные вопросы

1. Целевое назначение гидрогенизационных процессов нефтепереработки.
2. Основные химические реакции гидрогенизационных процессов.
3. Требования, предъявляемые к катализаторам гидрогенизационных процессов.
4. Влияние технологических параметров на глубину гидрообессеривания.
5. Регенерация катализаторов гидрогенизационных процессов.
6. Типы промышленных установок гидрооблагораживания нефтяного сырья.
7. Принципиальная технологическая схема гидроочистки дизельного топлива.
8. Целевое назначение процессов гидрокрекинга нефтяного сырья.
9. Особенности химизма и механизма реакций гидрокрекинга.
10. Требования к катализаторам гидрокрекинга.
11. Влияние технологических параметров на процесс гидрокрекинга.
12. Принципиальная технологическая схема гидрокрекинга.

ТЕМА 8. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

8.1. Характеристика, состав и источники нефтяных газов. Пути их использования

В зависимости от происхождения нефтяные газы делятся на природные, попутные и искусственные.

Природные газы добываются из самостоятельных месторождений, попутные — совместно с нефтью.

Углеводороды ряда C_nH_{2n+2} присутствуют во всех нефтях и являются одной из основных ее частей.

В большинстве месторождений природного газа основным компонентом является метан, его содержание достигает 93–98,8%. Содержание гомологов метана в природном газе невелико: этана от 0,1 до 8,0%, пропана от 0,1 до 3%, бутана и высших, как правило, — доли процента (сухой газ).

Газы газоконденсатных месторождений отличаются от чисто газовых тем, что метану в них сопутствуют большие количества его газообразных гомологов, начиная с пропана, а также значительные количества жидких парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов.

Образование газоконденсатных месторождений объясняется растворимостью нефти в газах под высоким давлением в глубинных пластах. Плотность газов (этана, пропана) при сверхкритических температурах под давлением 75 МПа и более превышает плотность жидких углеводородов, и поэтому они растворяются в сжатом газе.

Газы нефтяных месторождений называются попутными нефтяными газами. Эти газы растворены в нефти и выделяются из нее при выходе на поверхность. Состав попутных газов резко отличается от природных значительным содержанием этана, пропана, бутанов и высших углеводородов (в сумме до 50%). Поэтому они получили название жирных, или богатых, газов. Из этих газов получают самый легкий газовый бензин, который является добавкой к товарным бензинам, а также сжатые жидкие газы в качестве горючего. Этан, пропан и бутаны после разделения служат исходным сырьем для нефтехимической промышленности.

Искусственные газы образуются при переработке нефти каталитическими и термическими методами. Составы газов, получаемых при различных процессах (табл. 16), очень заметно отличаются. Газы термических процессов и каталитического крекинга в значительном количестве содержат непредельные углеводороды, а в газах каталитического риформинга, гидроочистки, гидрокрекинга их вообще нет.

Направление использования газа зависит от его состава. Газ каталитического крекинга, богатый бутиленами и изобутаном, — наилучший вид сырья для установок каталитического алкилирования. Из газов риформинга выделяют водород, точнее — водородсодержащий газ с концентрацией водорода 75–90%

(об.). Водородсодержащий газ используется для нужд гидрогенизационных процессов: гидроочистки и гидрокрекинга.

Таблица 16

Состав углеводородных газов различных процессов переработки нефти [в % (масс.)]

Компоненты	Термический крекинг мазута под давлением	Коксование		Каталитический крекинг		Пиролиз бензинового сырья при 750°С	Каталитический риформинг		Гидрокрекинг тяжелого газойля	Гидроочистка дизельных фракций
		замедленное	в кипящем слое	бензиновый (обычный) режим	газовый (жесткий) режим		обычный режим	жесткий режим		
H ₂ + CO ₂	0,2	0,4	1,5	2,5	1,0	16,0	8,5	5,5	—	—
CH ₄	16,0	32,5	26,5	11,0	9,5	34,4	5,0	12,5	27,0	34,0
C ₂ H ₄	2,5	4,5	12,5	6,0	4,0	29,3	—	—	—	—
C ₂ H ₆	17,0	21,5	20,0	8,0	5,0	5,0	9,5	24,5	21,0	24,5
C ₃ H ₆	9,0	4,0	12,5	22,0	24,0	10,5	—	—	—	—
C ₃ H ₈	21,5	15,0	11,0	12,5	9,5	0,2	38,0	32,0	41,0	20,5
изо-C ₄ H ₈	4,5	2,2	5,0	6,0	10,5	1,3	—	—	—	—
н-C ₄ H ₈	9,8	4,4	5,0	14,0	15,0	1,2	—	—	—	—
изо-C ₄ H ₁₀	5,0	7,0	0,7	14,0	16,5	—	19,0	11,0	} 11,0	21,0
н-C ₄ H ₁₀	14,5	8,5	4,6	4,0	4,0	0,5	20,0	14,5		
C ₄ H ₆	—	—	0,7	—	1,0	1,5	—	—	—	—
Сумма непредельных углеводородов	25,8	15,1	35,7	48,0	53,5	43,8	—	—	—	—
Выход газа, % (масс.) на сырье	7,0	7,0	12,0	17,0	30,0	77,0	12,0	23,0	1,8	0,8

На многих современных технологических установках имеются блоки первичной обработки газа. На этих блоках проводятся очистка газа от сероводорода, а также выделение из газа углеводородов C₃ и C₄ в виде жидкой углеводородной фракции — «головки стабилизации».

Однако разделение газа на отдельные индивидуальные углеводороды и узкие углеводородные фракции осуществляется на специально сооружаемых газофракционирующих установках (ГФУ). На нефтеперерабатывающем заводе обычно имеется не менее двух ГФУ, одна из которых предназначена для переработки предельных углеводородов, другая — непредельных.

При переработке предельных углеводородов получают следующие продукты, которые используются для различных целей:

1) этановая фракция — сырье пиролиза, хладагент на установках депарафинизации масел и др.;

2) пропановая фракция — сырье пиролиза, хладагент для многих технологических установок, бытовой сжиженный газ;

3) изобутановая фракция — сырье для производства синтетического каучука (изопренового и бутилкаучука), используется на установках алкилирования;

4) бутановая фракция — сырье для получения бутадиена в производстве синтетического каучука, сырье пиролиза и компонент сжиженного бытового газа, добавка к автомобильному бензину для придания ему требуемого давления паров;

5) изопентановая фракция — сырье для производства изопренового каучука, компонент в высокооктановых сортах бензинов;

6) пентановая фракция — сырье для процессов изомеризации и пиролиза, в производстве амилового спирта.

На ГФУ непредельных углеводородов из олефинсодержащих потоков выделяются следующие фракции:

1) пропан-пропиленовая — сырье для производства полимер-бензина, фенола и ацетона, синтетических моющих средств, бутиловых спиртов, может быть использована как сырье установок алкилирования;

2) бутан-бутиленовая — сырье установок алкилирования и полимеризации, присадки к маслам, в производстве синтетических каучуков.

Качество сжиженных газов определяется соответствующими техническими условиями.

8.2. Методы очистки и осушки газов

Очистка и осушка газов предшествуют их фракционированию и дальнейшей переработке.

Очистка газов. Нефтезаводские газы, полученные при переработке сернистых нефтей, всегда содержат сероводород и некоторые другие сернистые соединения. Особенно много сероводорода в газах установок, перерабатывающих тяжелое сырье: мазут, вакуумные дистилляты, гудрон. Например, в газе каталитического крекинга вакуумного дистиллята арланской нефти содержится 13–15% сероводорода, а в газах термического крекинга полугудрона этой же нефти до 18% сероводорода.

Сероводород ухудшает работу катализаторов тех каталитических процессов, которые используют в качестве сырья сжиженные газы, его присутствие совершенно недопустимо в бытовом сжиженном газе. Наличие активных сернистых соединений вредно влияет на оборудование газоперерабатывающих установок, вызывает активную коррозию аппаратов и трубопроводов.

Поэтому углеводородные газы, содержащие сероводород и такие активные сернистые соединения, как низшие меркаптаны, перед подачей на ГФУ подвергают очистке. В некоторых случаях газы нефтепереработки очищают также от окиси и двуокиси углерода.

При очистке газа от сероводорода чаще всего используется процесс абсорбции. Абсорбентами для избирательного извлечения сероводорода из газов служат растворы трикалийфосфата, фенолята натрия, этаноламинов.

Наиболее распространена на НПЗ очистка при помощи раствора моноэтаноламина (МЭА).

От сероводорода очищаются не только газы, направляемые на ГФУ, но и товарные сжиженные углеводородные фракции. Очистка товарных фракций проводится с применением щелочи или регенерируемых реагентов — трикалийфосфата, моноэтаноламина и др.

Осушка газа. Осушка необходима в тех случаях, когда газ направляется для каталитической переработки с использованием чувствительного к воде катализатора, или когда фракционирование и дальнейшая переработка газа проводятся при низких температурах. Если неосушенный газ охлаждать до температур ниже 0°C , это может привести к забиванию льдом аппаратуры и трубопроводов.

Следует также принимать во внимание способность углеводородов и некоторых других газов образовывать с водой кристаллогидраты, которые представляют собой нестойкие комплексные соединения молекул газа и воды. Известны кристаллогидраты этана $\text{C}_2\text{H}_6 \times 7\text{H}_2\text{O}$, пропана $\text{C}_3\text{H}_8 \times 18\text{H}_2\text{O}$ и др. Сероводород с водой также образует гидрат $\text{H}_2\text{S} \times 5\text{H}_2\text{O}$. Кристаллогидраты появляются в трубопроводах и аппаратах при температурах ниже 15°C и имеют вид серой, похожей на лед массы.

Чем меньше молекулярная масса углеводорода, тем выше температура и давление, при которых он способен образовывать кристаллогидраты. Метан, например, образует гидрат при $12,5^{\circ}\text{C}$ и $10,0$ МПа, а этан при этой же температуре образует гидрат уже при $2,5$ МПа. Гидраты существуют только в том случае, если парциальное давление паров воды в газовой фазе выше давления паров гидрата. Поэтому при осушке газов снижают содержание влаги в них настолько, чтобы парциальное давление водяного пара стало ниже, чем давление насыщенных паров гидратов. Показателем влагосодержания газов на практике является так называемая точка росы. При охлаждении газа ниже температуры точки росы водяной пар, содержащийся в газах, конденсируется, выпадает в виде «росы».

При осушке газа применяют твердые и жидкие поглотители воды, которые должны отвечать следующим требованиям: высокая влагоемкость, т. е. способность поглощать возможно больше влаги на единицу массы или объема поглотителя; хорошая регенерируемость; большой срок службы; невысокая стоимость и простота получения. Наилучшим сочетанием этих качеств из числа твердых поглотителей обладают активированная окись алюминия, силикагель, синтетические цеолиты (молекулярные сита), а из жидких — ди- и триэтиленгликоли.

Жидкостная осушка на НПЗ проводится, как правило, диэтиленгликолем (ДЭГ). Точка росы при осушке ДЭГ может быть снижена до -20°C .

С помощью твердых осушителей глубина осушки заметно повышается. Например, активная окись алюминия осушает газ до точки росы -70°C . Цеоли-

ты понижают содержание влаги в газе до 0,001% и точку росы до температуры ниже -75°C . При использовании для осушки нефтезаводских газов активных адсорбентов необходимо иметь в виду, что адсорбенты могут способствовать полимеризации содержащихся в газе непредельных углеводородов. Особенно склонны к полимеризации газы пиролиза.

8.3. Способы разделения газовых смесей

Для разделения смеси газов на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки технические фракции применяются следующие процессы: конденсация, компрессия, абсорбция, ректификация, адсорбция. На ГФУ эти процессы комбинируются в различных сочетаниях.

Конденсация — первая стадия разделения газов. С помощью конденсации газ превращается в двухфазную систему жидкость-газ, которую затем механически разделяют на газ и жидкость. В качестве хладагента при конденсации прежде всего используют воду или воздух. В этом случае температура конденсации составляет $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$. Чтобы увеличить число конденсирующихся компонентов, необходимо понизить температуру конденсации, используя в качестве хладагента испаряющийся аммиак, фреон или углеводородные газы — пропан и этан. При использовании в качестве хладагента пропана и аммиака температуру конденсации можно понизить до -40°C , при использовании этана до -80°C .

Компрессия применяется в схемах разделения газов совместно с конденсацией. При повышении давления газов создаются наиболее благоприятные условия конденсации углеводородов. Из скомпримированного (сжатого) газа в первую очередь конденсируются наиболее тяжелые компоненты.

Абсорбция — это процесс поглощения отдельных компонентов газа жидкостью (абсорбентом), вступающей с ним в контакт. Эффективность абсорбции зависит от температуры, давления, при котором проводится процесс, физико-химических свойств газа и применяемого абсорбента, скорости движения абсорбируемого газа, количества подаваемого абсорбента.

Определенный газовый компонент абсорбируется тогда, когда парциальное давление этого компонента в газовой фазе превышает его парциальное давление в парах, равновесных с жидкостью, являющейся абсорбентом и вступающей в контакт с газом. Следовательно, интенсивность, с которой будет поглощаться абсорбентом извлекаемый из газа компонент, пропорциональна разности этих парциальных давлений. Кроме того, количество поглощенного компонента пропорционально времени и поверхности контакта жидкой и газовой фаз.

Влияние давления на процесс абсорбции определяется законом Генри. Согласно этому закону растворимость газа в жидкости пропорциональна его парциальному давлению в парах над жидкостью. Если, не изменяя температуры, повысить давление над раствором, то в жидкость перейдут новые количества газа. Увеличение давления способствует абсорбции.

При повышении температуры растворимость газа в жидкости уменьшается, абсорбция замедляется и может совсем прекратиться. На технологических установках при извлечении из газа пропана и бутана поддерживается темпера-

тура не выше 35°C. Выбор абсорбента зависит от свойств абсорбируемого газа. Углеводородные газы наилучшим образом извлекаются близкими им по строению и молекулярной массе жидкими углеводородами легкого бензина. Поскольку легкий абсорбент обладает высокой упругостью паров, он в значительной степени увлекается уходящим из абсорбера газом. Обычно на абсорбционных установках применяют двухступенчатую абсорбцию: основным абсорбентом служит бензиновая фракция, а затем выходящий из абсорбера газ промывается жидкостью тяжелого фракционного состава, например керосино-газойлевой фракцией, для извлечения из газа унесенного бензина.

Поглощение газа жидкостью сопровождается выделением тепла. Чтобы при этом не ухудшались условия абсорбции, на технологических установках применяют ряд специальных приемов. Одним из эффективных способов повышения степени извлечения целевых компонентов является охлаждение абсорбента и газа перед подачей их в абсорбер до температуры ниже рабочей. Съем тепла абсорбции осуществляется в промежуточных выносных холодильниках. Насыщенный абсорбент, взятый с вышележащей тарелки, пропускается самотеком или прокачивается насосом через холодильники, а затем возвращается на нижележащую тарелку. Для охлаждения сырья и циркулирующего абсорбента применяют не только воду, но и искусственные хладагенты: пропан, аммиак.

Поглощенный при абсорбции газ отделяется от абсорбента в отпарной колонне — десорбере. Для десорбции необходимы условия, противоположные тем, при которых следует проводить абсорбцию, т. е. повышенная температура и низкое давление.

Адсорбционный метод разделения газов мало распространен в промышленности. Он основан на способности некоторых твердых веществ с развитой поверхностью (активированного угля, силикагеля и др.) избирательно поглощать различные компоненты газа. Подобно жидким поглотителям (абсорбентам) твердые адсорбенты более интенсивно поглощают тяжелые углеводороды. Подбрав определенный режим адсорбции, можно получить достаточно сухой газ. Адсорбцию применяют для извлечения целевых компонентов из смесей, в которых содержание извлекаемых углеводородов не превышает 50 мг/м³, а также из газов, содержащих воздух.

Ректификация является завершающей стадией разделения газовых смесей. Она применяется для получения индивидуальных углеводородов высокой чистоты. Поскольку разделение на компоненты смеси газов проводить затруднительно, при существующих схемах газоразделения на ректификацию подают жидкость, выделенную из газа конденсационно-компрессионным или абсорбционным методом. Особенность ректификации сжиженных газов по сравнению с ректификацией нефтяных фракций — необходимость разделения очень близких по температуре кипения продуктов и получения товарных продуктов высокой степени чистоты. Ректификация сжиженных газов отличается также повышенным давлением в колоннах, поскольку для создания орошения необходимо сконденсировать верхние продукты ректификационных колонн в обычных воздушных и водяных холодильниках, не прибегая к искусственному холоду. Чтобы сконденсировать, например, изобутан при 40°C, надо поддерживать давле-

ние в рефлюксной емкости бутановой колонны и, следовательно, в самой колонне не ниже 0,52 МПа.

Газофракционирующие установки

Установки разделения газов (ГФУ) подразделяются по типу перерабатываемого сырья — на установки предельных и непредельных газов — и по типу применяемой схемы извлечения целевых компонентов из газов — на установки конденсационно-компрессионные и абсорбционные. Как на установках конденсационно-компрессионного типа, так и на установках абсорбционного типа извлеченная из газа жидкая смесь углеводородов затем разделяется на фракции или индивидуальные углеводороды с применением ректификации.

В качестве примера приводится описание технологической схемы установки конденсационно-компрессионного типа для переработки предельных углеводородов и установки абсорбционного типа для переработки газов каталитического крекинга.

На установку предельных газов (рис. 56) поступает газ с АТ и АВТ, головки стабилизации каталитического риформинга и первичной перегонки. Установка состоит из блоков компрессии и ректификации.

Схема ректификационной установки и последовательность выделения отдельных компонентов зависят от состава исходной смеси, требуемой чистоты продуктов и количества получаемых фракций.

Прямогонный газ через сепаратор С-1 подается на сжатие компрессором ЦК-1. При сжатии газ нагревается до 120°C. Сжатый газ затем конденсируется в водяном конденсаторе-холодильнике ХК-1 и в конденсаторе-холодильнике ХК-2, охлаждаемом испаряющимся аммиаком. В ХК-1 охлаждение и конденсация заканчиваются при 50°C, а в ХК-2 — при 4°C. После каждой ступени конденсации газожидкостная смесь разделяется на газ и жидкость в сепараторах С-2 и С-3. Газовые конденсаты из сепараторов С-1, С-2 и С-3 совместно с головками стабилизации установок первичной перегонки, риформинга подаются на блок ректификации.

В блоке ректификации из углеводородного сырья сначала удаляются метан и этан. Удаление происходит в ректификационной колонне, которая называется деэтанизатором. Верхний продукт этой колонны — метан и этан, нижний — деэтанизированная фракция. Верхний продукт деэтанизатора охлаждается искусственным хладагентом — аммиаком.

Деэтанизированная фракция из колонны К-1 поступает в депропанизатор К-2, верхним продуктом которого является пропановая фракция, а нижним — депропанизированная фракция. Верхний продукт после конденсации в воздушном конденсаторе-холодильнике ХК-4 и охлаждения в концевом холодильнике выводится с установки, предварительно пройдя щелочную очистку. Нижний продукт из депропанизатора К-2 подается в дебутанизатор К-3.

Ректификатом колонны К-3 является смесь бутана и изобутана, а остатком — дебутанизованный легкий бензин. Ректификат конденсируется в конденсаторе-холодильнике ХК-5, а затем подается на разделение в бутановую колонну К-4. Остаток из колонны К-3 переходит в депентанизатор К-5.

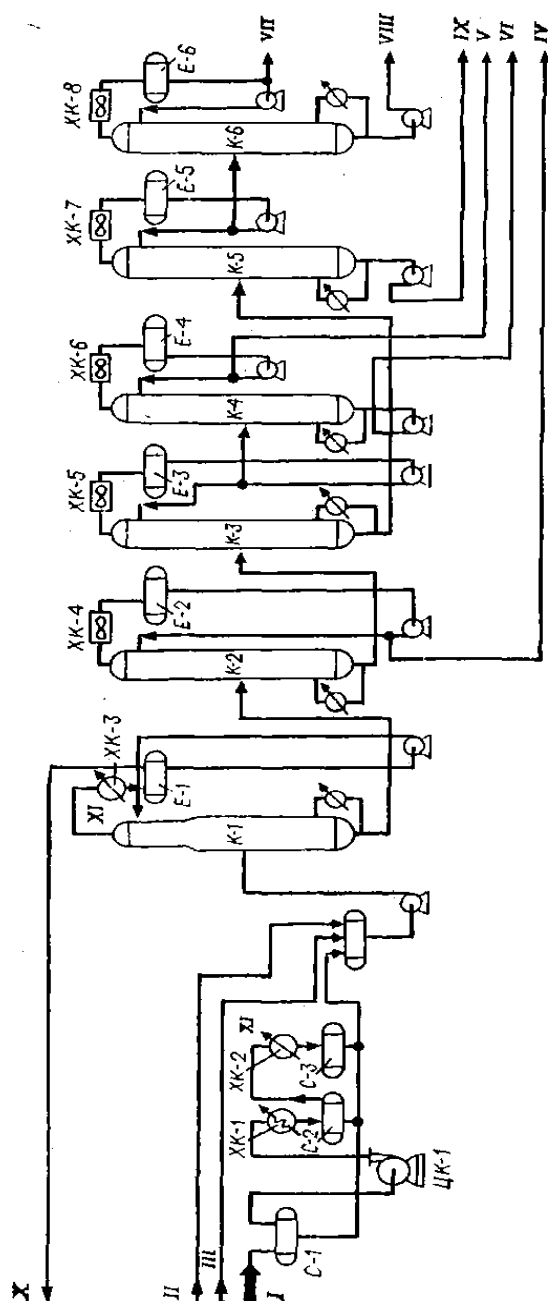


Рис. 56

Схема ректификационной установки:

I — газ установок первичной переработки нефти; *II* — головка стабилизации установок первичной переработки нефти; *III* — головка стабилизации каталитического риформинга; *IV* — пропановая фракция; *V* — изобутановая фракция; *VI* — бутановая фракция; *VII* — изопentanовая фракция; *VIII* — пentanовая фракция; *IX* — газовый бензин (C_6 и выше); *X* — сухой газ; *XI* — аммиак.

Установка, схема которой приведена на рисунке 57, предназначена для стабилизации бензина каталитического крекинга, очистки газа каталитического крекинга от сероводорода, извлечения из газа углеводородов C_3-C_4 , разделения смеси этих углеводородов на пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции. Жирный газ с установки каталитического крекинга поступает на очистку моноэтаноламином. Очищенный газ сжимается компрессором до 1,4 МПа, охлаждается и подается во фракционирующий абсорбер 1, под 22-ю тарелку. На эту же тарелку, но выше ввода газа подается конденсат компрессии.

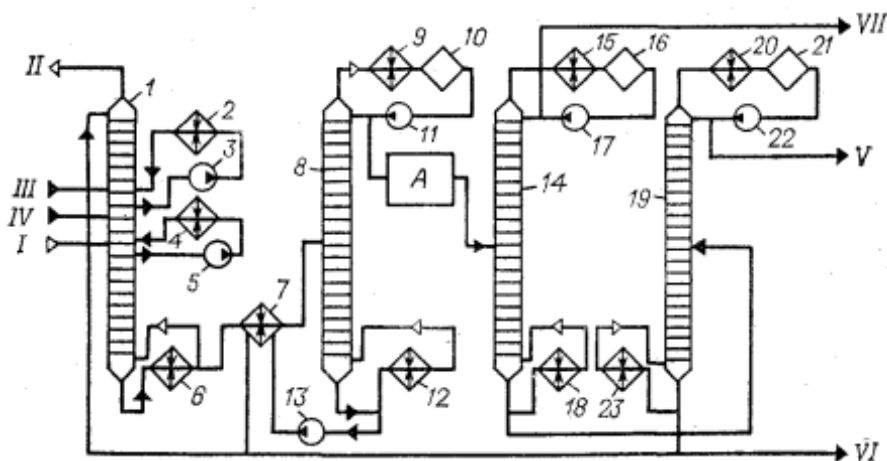


Рис. 57

Технологическая схема ГФУ абсорбционно-ректификационного типа:

1, 8, 14, 19 — колонны; 2, 4 — холодильники; 3, 5, 11, 13, 17, 22 — насосы; 6, 12, 18, 23 — кипятильники; 7 — теплообменник; 9, 15, 20 — конденсаторы-холодильники; 10, 16, 21 — емкости; A — блок очистки; I — жирный газ; II — сухой газ; III — нестабильный бензин; IV — конденсат компрессии; V — бутан-бутиленовая фракция; VI — стабильный бензин; VII — пропан-пропиленовая фракция.

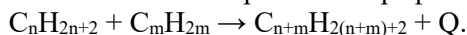
Во фракционирующий абсорбер вводится также нестабильный бензин, являющийся основным абсорбентом.

Фракционирующий абсорбер, иначе называемый абсорбер-десорбером, отличается от обычного абсорбера тем, что представляет собой комбинированную колонну. В верхней части фракционирующего абсорбера происходит абсорбция, т. е. извлечение из газа целевых компонентов, а в нижней — регенерация абсорбента за счет подводимого тепла. Стекая сверху вниз по тарелкам фракционирующего абсорбера, насыщенный тяжелыми компонентами абсорбент встречается со все более горячими парами, десорбированными из жидкости, которая стекает в нижнюю часть колонны. С верха фракционирующего абсорбера уходит сухой газ, содержащий углеводороды C_1-C_2 , а с низа вместе с тощим абсорбентом выводятся углеводороды C_3-C_4 . В отличие от обычных абсорберов, куда питание подается только в газовой фазе, во фракционирующие абсорберы оно вводится и в виде жидкости, и в виде газа.

Для доабсорбции унесенных с сухим газом бензиновых фракций в верхнюю часть подается стабильный бензин. Температура в абсорбционной части поддерживается промежуточным охлаждением абсорбента. Насыщенный и детанизированный абсорбент из 1 подается в стабилизатор 8, верхним продуктом которого является головка стабилизации, а нижним — стабильный бензин. Головка стабилизации поступает на блок очистки, где очищается от сернистых соединений раствором МЭА и щелочью. Затем из очищенной головки в пропановой колонне 14 выделяется пропан-пропиленовая фракция. Остаток пропановой колонны в бутановой колонне 19 разделяется на бутан-бутиленовую фракцию и остаток, который объединяется со стабильным бензином.

8.4. Алкилирование изобутана алкенами

Реакция присоединения алкенов (олефинов) к алканам (парафиновым углеводородам) получила название алкилирование парафиновых углеводородов:



Подбирая соответствующие исходные углеводороды, можно получить в одну стадию любой парафиновый углеводород. На практике таким путем производят применяемый в качестве компонента моторного топлива алкилат — смесь высокооктановых изопарафиновых углеводородов.

Алкилированию можно подвергать углеводороды как низкой, так и высокой молекулярной массы. Но для получения компонентов бензина практическое значение имеет только реакция углеводородов C_2 – C_6 . Из парафиновых углеводородов метан и этан в реакцию не вступают. Легко алкилируется изобутан, обладающий подвижным водородом при третичном углеродном атоме. Кроме того, разветвленная структура изобутана предопределяет наиболее выгодное с антидетонационной точки зрения строение продуктов синтеза. Поэтому во всех промышленных процессах алкилирования исходным парафиновым сырьем является изобутан. Из алкенов для алкилирования изобутана следует применять углеводороды C_3 – C_5 .

Алкилирование протекает с выделением тепла и уменьшением объема. Следовательно, исходя из принципа Ле Шателье, этой реакции благоприятствуют низкие температуры и высокие давления. Наиболее целесообразно проводить алкилирование при температурах, близких к 0°C ; при этом чем выше молярная масса алкена, тем ниже должна быть температура. В отсутствие катализаторов реакция алкилирования при низких температурах, однако, практически не идет.

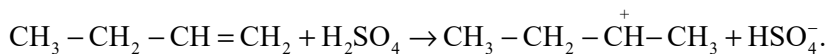
Широкое промышленное распространение поэтому получило каталитическое алкилирование. Лучшими для этой реакции оказались кислотные комплексобразующие катализаторы: хлористый алюминий, промотированный хлористым водородом, серная кислота, жидкий фтористый водород. В настоящее время в России применяется серная кислота, в США — серная кислота и жидкий фтористый водород.

Механизм каталитического алкилирования очень сложен. Так, в результате взаимодействия одного изоалкана и одного алкена образуется не один

изоалкан более высокой молярной массы, а иногда до двух десятков углеводородов. Так, при анализе алкилата, полученного при сернокислотном алкилировании изобутана смесью бутиленов нормального строения, обнаружены углеводороды C₆–C₉ самого разнообразного строения. Исходя из обычного механизма реакции при некаталитическом алкилировании следовало бы ожидать преимущественного образования (по правилу Марковникова) 2,2,3-триметилпентана (I). Однако его получилось лишь 1,2%.

Согласно ионному механизму, реакция алкилирования протекает по стадиям с участием ионов карбония. Разберем ее на том же примере сернокислотного алкилирования изобутана α-бутиленом.

На первой стадии олефин реагирует с катализатором, который отдает свой протон:



Казалось бы, что затем следует ожидать развития реакции полимеризации. Но в условиях промышленного процесса (низкая температура, многократный избыток изобутана) полимеризация в значительной мере подавляется. Далее в синтез вовлекается изобутан.

С участием третичного иона карбония дальше развивается реакция присоединения непредельного углеводорода.

Вторая стадия — наращивание цепи с образованием нового иона карбония.

Третья стадия особенно осложнена различными превращениями. Во-первых, происходит миграция водорода, и местоположение заряда меняется. Легче всего водород переходит от группы –CH₂–, труднее — от группы CH– и совсем не переходит от метильной группы –CH₃.

Во-вторых, с большой скоростью протекает скелетная изомеризация — перескок метильной группы к углероду, несущему заряд.

Перемещение метильной группы наиболее вероятно от четвертичного углеродного атома, но возможно и от третичного.

Все образующиеся на этой стадии изооктил-ионы в конечном итоге реагируют с изобутаном, отнимая водород от третичного атома углерода.

На этой стадии образуется конечный продукт реакции, вновь возникает активный третичный ион карбония, и реакция продолжается с новыми молекулами исходного олефина.

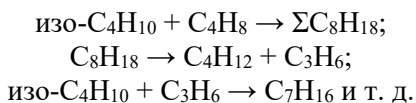
С учетом всех перегруппировок, происходивших в третьей стадии, получается смесь диметилгексанов.

При алкилировании изобутана β-бутиленом и изобутиленом на основании описанного механизма в алкилате накапливаются главным образом триметилпентаны: 2,2,3-; 2,2,4-; 2,3,3-; 2,3,4-. Эти же углеводороды накапливаются и при алкилировании изобутана α-бутиленом. В рассмотренном выше механизме это не находит объяснения. Вероятнее всего под влиянием кислотного катализатора α-бутилен изомеризуется в β-бутилен, так как миграция двойной связи весьма характерна в присутствии этого типа катализаторов.

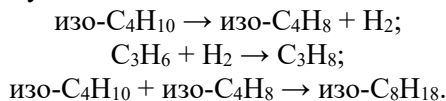
Водородный обмен между катализатором и реагирующими углеводородами был доказан с помощью меченых атомов. Применялась серная кислота с тритием вместо водорода, и тритий был обнаружен в алкилате.

Сложность состава алкилатов объясняется не только изомеризацией карбоний-ионов. В условиях алкилирования протекают различные побочные процессы: а) деструктивное алкилирование, б) перераспределение водорода, в) полимеризация и деполимеризация.

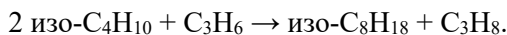
Деструктивным алкилированием называются реакции распада и синтеза — распада получившихся изопарафиновых углеводородов на новые углеводороды, которые, в свою очередь, вступают в реакцию алкилирования с изобутаном, например:



Перераспределение водорода проявляется в частичном дегидрировании изобутана до изобутилена. Образующийся изобутилен алкилирует изобутан с образованием изооктана. Так, при алкилировании изобутана пропиленом наряду с изогептанами образуются изооктаны:



Суммарно можно записать:



Такой тип превращений назван автоалкилированием. Это направление нежелательно, так как ведет к перерасходу изобутана. Полимеризация олефинового компонента в этом процессе — также нежелательная побочная реакция. Продукты полимеризации растворяются в серной кислоте и понижают ее концентрацию. Для предотвращения полимеризации надо обеспечить избыток изобутана в реакционной смеси и хорошее перемешивание углеводородной фазы с серной кислотой.

Сырье и товарная продукция. Сырьем установок алкилирования изобутана бутиленами является бутан-бутиленовая фракция (ББФ), вырабатываемая на газофракционирующих установках из газов каталитического крекинга, термического крекинга и коксования. В составе этой фракции содержатся и непредельные углеводороды — бутилены и изобутан. Кроме того, в виде примесей в ББФ содержатся углеводороды C_3 и C_5 . В сырье алкилирования количество C_3 и C_5 не должно превышать 3% (масс.) каждого. Присутствие в сырье пропилена приводит к увеличению потребности в холоде в связи с более высоким значением теплоты реакции алкилирования пропилена, снижению октанового числа алкилата, увеличению расхода серной кислоты. Наличие углеводородов C_5 также нежелательно, поскольку пентаны в реакцию алкилирования не вступают, а из амиленов образуются малоценные побочные продукты.

Следует, однако, отметить, что в перспективе развитие процесса алкилирования связано с расширением сырьевых ресурсов и привлечением в качестве сырья пропан-пропиленовой фракции (ППФ). Новые установки алкилирования

в нашей стране и за рубежом проектируются с учетом использования смеси ППФ и ББФ. При использовании ППФ на алкилирование необходимо подавать дополнительный изобутан.

В результате алкилирования изобутана получают алкилат, который на установках алкилирования делится на две фракции — легкую и тяжелую. Качество легкого и тяжелого алкилата при алкилировании изобутана бутиленами характеризуется следующими показателями.

	Легкий алкилат	Тяжелый алкилат
Плотность ρ_4^{20}	0,698–0,715	—
Фракционный состав, °C		
н. к.	45–57	171
10%	75–87	173–188
50%	100–104	177–198
90%	111–121	204–254
к. к.	150–170	250–301
Октановое число по исследовательскому методу	92–98	80–84
Давление насыщенных паров при 38°C, кПа	20,6	—
Бромное число	0,2–0,3	—

В течение многих лет легкий алкилат в больших количествах потреблялся как основной компонент авиационного бензина. В связи с уменьшением числа самолетов с поршневыми двигателями спрос на авиационные бензины сведен к минимуму, однако потребность в алкилатах не только не уменьшилась, но даже возросла. Они добавляются к бензинам каталитического риформинга и крекинга, чтобы снизить содержание ароматических углеводородов и улучшить пусковые свойства товарных автобензинов.

Тяжелый алкилат (фракция 170–240°C) используется как компонент дизельного топлива. Побочными продуктами установки являются пропан и бутан-пентановая фракция.

Катализаторы процесса

Алкилирование изобутана олефинами на отечественных установках проводится в присутствии серной кислоты. Для алкилирования бутиленами применяется 96–98%-я серная кислота, для алкилирования пропиленом необходима кислота более высокой концентрации — в среднем 98–100%. В процессе алкилирования постепенно происходит снижение концентрации серной кислоты, вызываемое взаимодействием кислоты с непредельными углеводородами и влагой. При понижении концентрации реакции алкилирования замедляются, а реакции полимеризации ускоряются. Поэтому отработанную кислоту заменяют свежей, концентрированной.

За рубежом в качестве катализатора применяется также фтористоводородная кислота.

Параметры процесса

Большую роль в создании оптимальных условий реакции играет температура. Она влияет на расход катализатора, выход и качество алкилата. Наилучшие условия процесса достигаются при 5–13°C. При повышении температуры

облегчается перемешивание кислоты и углеводов, так как понижается вязкость, однако при этом ускоряются побочные реакции полимеризации и сульфирования (окисления) олефинов. При понижении температуры увеличивается избирательность реакции алкилирования, уменьшается расход катализатора, повышается выход алкилата. Однако при температурах ниже 5°C возрастает вязкость углеводов и снижается подвижность серной кислоты. Ухудшение контакта кислоты с углеводородами приводит к увеличению расхода электроэнергии на перемешивание.

Давление слабо влияет на процесс. Поддерживают давление в таких пределах, чтобы наиболее легкие компоненты, участвующие в реакции, находились бы в жидкой фазе.

Важными параметрами процесса алкилирования являются соотношение между серной кислотой и углеводородами, продолжительность контактирования сырья с катализатором и интенсивность перемешивания. Для получения оптимальных условий алкилирования объемное соотношение катализатор — углеводороды в реакционной зоне поддерживают от 1:1 до 2:1.

Продолжительность контактирования сырья с катализатором определяется объемной скоростью, которая представляет частное от деления объема, подаваемого в единицу времени сырья на объем кислоты в реакторе. На современных установках алкилирования объемная скорость составляет $0,3 \text{ ч}^{-1}$. Увеличение объемной скорости приводит при прочих равных условиях к снижению октанового числа алкилата. На продолжительность контактирования влияют также конструкция реактора и эффективность работы перемешивающего устройства.

В результате перемешивания увеличивается поверхность раздела фаз и улучшаются условия поглощения изобутана серной кислотой. Поскольку изобутан поглощается кислотой гораздо медленнее, чем олефины, в реакторе необходимо создать условия, способствующие ускорению перехода изобутана в кислоту. В противном случае начнется интенсивная реакция полимеризации олефинов в присутствии серной кислоты. Кроме того, если перемешивание недостаточно интенсивно, то может оказаться, что не вся масса кислоты контактирует с углеводородным сырьем. Предотвращению полимеризации способствует также разбавление сырья циркулирующим изобутаном. Чем выше концентрация изобутана в сырье, поступающем в реактор, тем больше она будет и на поверхности раздела фаз углеводов с кислотой, где протекает реакция. Соответственно, концентрация олефинов будет ниже. Соотношение изобутан — олефины поддерживают от 4:1 до 10:1.

Технологическая схема

Технологическая схема установки сернокислотного алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией приводится на рисунке 58.

Установка алкилирования состоит из отделений реакторного, подготовки сырья, обработки углеводородной смеси, фракционирования продуктов. В отделении подготовки сырья (на схеме не показано) щелочной и водной промывкой из бутан-бутиленовой фракции удаляются сероводород и меркаптаны.

Здесь же сырье подвергается осушке от воды с помощью водоотделителей, отстойников, гравийных фильтров или электроотделителей. Для осушки применяются также адсорбенты — окись алюминия и цеолиты.

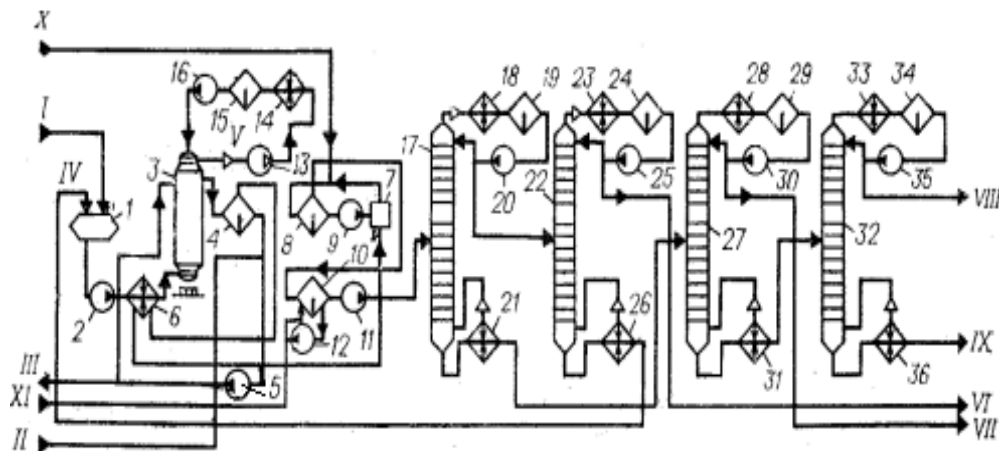


Рис. 58

Технологическая схема установки сернокислотного алкилирования:

1, 15, 19, 24, 29, 34 — емкости; 2, 5, 9, 11, 12, 16, 20, 25, 30, 35 — насосы; 3 — реактор; 4 — сепаратор; 6 — теплообменник; 7 — смеситель; 8, 10 — отстойники; 13 — компрессор; 14, 18, 23, 28, 33 — конденсаторы-холодильники; 17, 22, 27, 32 — колонны; 21, 26, 31, 36 — кипятильники; I — сырье; II — свежая серная кислота; III — отработанная серная кислота; IV — циркулирующий изобутан; V — хладагент; VI — пропан; VII — бутан; VIII — легкий алкилат; IX — тяжелый алкилат; X — свежий раствор щелочи; XI — вода.

Затем сырье поступает в реакторное отделение. В емкости Е-1 (1) оно смешивается с циркулирующим изобутаном и насосом Н-1 (2) подается через теплообменник и холодильник в реактор контактного типа Р-1 (3). Одновременно с сырьем в реактор вводится серная кислота, которая вступает в контакт с бутан-бутиленовой фракцией.

При взаимодействии изобутана с бутиленами выделяется тепло в количестве 750–1100 кДж/кг алкилата, для съема которого применяется искусственное охлаждение. Хладагентом служит аммиак, который циркулирует в охлаждающей системе. Сжатый компрессором ПК-1 (13) аммиак конденсируется в конденсаторе-холодильнике ХК-1 (14), собирается в емкости Е-4 (15), а затем насосом подается в трубный пучок реактора Р-1, где испаряется за счет снижения давления и повышения температуры. Испаряясь, аммиак снимает избыточное тепло реакции. Газообразный аммиак вновь подается на компрессию.

Из реактора Р-1 продукты реакции поступают в отстойник С-1 (4), где отделяются от серной кислоты. Серная кислота насосом Н-2 (5) возвращается в реактор, а углеводороды через теплообменник Т-1 (6) подаются в отделение обработки углеводородной смеси. Здесь углеводородная смесь освобождается от капелек серной кислоты и эфиров с помощью щелочной и водной промывки. Для осуществления щелочной и водной промывки предназначены смеситель

А-1 (7), отстойники Е-2 (8), Е-3 (10) и циркуляционные насосы Н-3 (9), Н-4 (12). Промытая углеводородная смесь поступает на блок ректификации.

В состав новых установок алкилирования включают блоки бокситной очистки от эфиров серной кислоты.

В первой ректификационной колонне К-1 (17), которая называется изобутановой, из продуктов реакции выделяются пропан и избыточный, не вступивший в реакцию изобутан. Затем в пропановой колонне К-2 (22) изобутан отделяется от пропана и возвращается на смешение со свежим сырьем. С низа колонны К-1 смесь бутана и алкилата подается в бутановую колонну К-3 (27), в которой разделяется на бутан (его иногда называют отработанным бутан-бутиленовой фракцией) и суммарный алкилат. Последний затем в колонне вторичной перегонки К-4 (32) разделяется на легкий и тяжелый алкилат.

Технологический режим установки

	Температура низа, °С	Температура верха, °С	Давление, МПа
Реактор	0–10	0–10	0,6
Ректификационные колонны:			
— изобутановая К-1	95–120	45–55	0,5–0,6
— пропановая К-2	85–100	40–45	1,6–1,7
— бутановая К-3	125–135	45–50	0,3–0,4
— вторичной перегонки К-4	до 220	100–115	0,02–0,04

Аппаратура

Основной аппарат установки алкилирования — реактор. Существуют различные реакторы-алкилаторы, различающиеся по способу подачи сырья и схеме охлаждения. Они могут быть разделены на три типа:

1) емкостные — с применением выносных циркуляционных насосов для перемешивания реакционной смеси;

2) контакторные — с внутренними циркуляционными устройствами и охлаждающими элементами;

3) каскадные — с внутренним охлаждением и внутренними циркуляционными устройствами, без охлаждающих элементов.

Емкостные аппараты сооружались на первых промышленных установках сернокислотного алкилирования. На смену им пришли контакторные реакторы, один из которых — вертикальный с охлаждением через поверхность — изображен на рисунке 59. В корпусе реактора размещены два пучка труб различного диаметра, причем каждая из труб меньшего диаметра свободно входит внутрь соответствующей трубы большего диаметра. Хладагент подается в верхнюю часть реактора, распределяется по трубкам меньшего диаметра, стекает в трубы большего диаметра и стекает в низ. Затем он поступает в трубы большего диаметра, поднимается вверх и испаряется, отнимая тепло от находящейся в межтрубном пространстве реакционной смеси. Из реактора хладагент выводится на компрессию.

Реакционная смесь перемешивается пропеллерной мешалкой 4. Смесь из кольцевого пространства между стенкой реактора и внутренним цилиндрическим кожухом 2 поступает внутрь кожуха, где размещены охлаждающие трубы.

Процесс алкилирования протекает в основном при нисходящем движении реакционной смеси вдоль поверхности охлаждения (пучка труб).

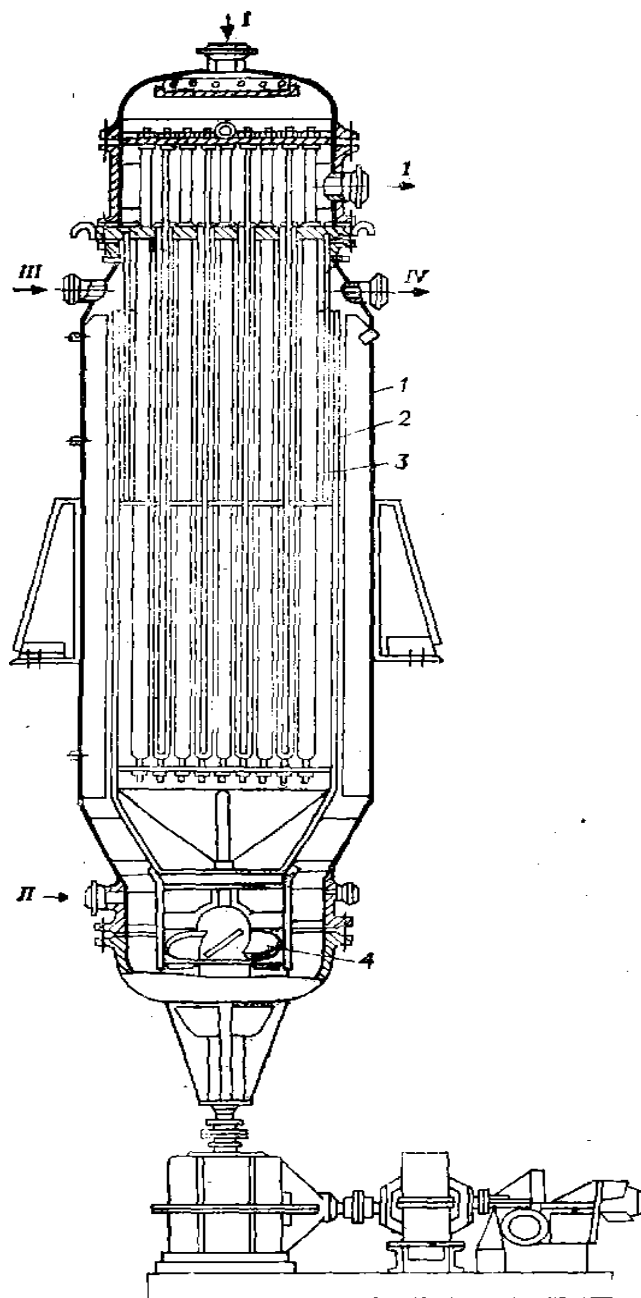


Рис. 59

Вертикальный реактор алкилирования контактного типа:

I — хладагент; *II* — сырье; *III* — серная кислота; *IV* — продукты реакции; *1* — корпус; *2* — цилиндрический кожух; *3* — трубчатый пучок; *4* — пропеллерная мешалка.

Разработаны и внедряются на действующих установках алкилирования взамен описанных выше модернизированные контакторы вертикального и горизонтального типа. В этих аппаратах с целью улучшения теплопередачи и упрощения условий изготовления трубного пучка применены U-образные трубки, увеличена поверхность теплообмена, разработана более совершенная система уплотнения вала пропеллерного насоса. Внедрение новых контакторов позволяет повысить производительность установок.

Еще более эффективны каскадные самоохлаждающиеся реакторы (рис. 60), тепло реакции в которых снимается за счет испарения части реагирующих компонентов. В реакторе имеется несколько реакционных зон, снабженных мешалками, и две отстойные зоны. В каждую из реакционных зон подается смесь олефинов и изобутана. Давление процесса регулируют таким образом, чтобы обеспечить частичное испарение углеводородной фазы. Испаряющиеся углеводороды, главным образом пропан и изобутан, забираются из верхней части реактора компрессором, сжимаются, конденсируются и возвращаются в реактор. Изменением количества испаряющегося газа поддерживается постоянство температуры в реакторе. Существуют конструкции каскадного реактора, насчитывающие 5–6 реакционных секций (зон). В первой из отстойных зон отделяется от углеводородов основная масса кислоты, а во второй — небольшая оставшаяся часть.

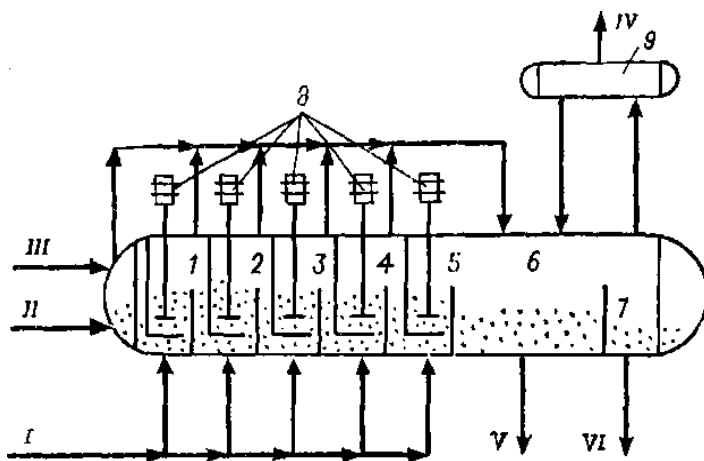


Рис. 60

Каскадный самоохлаждающийся реактор алкилирования:

I — олефиновое сырье; *II* — циркулирующая кислота; *III* — рециркулирующий изобутан и хладагент; *IV* — пары изобутана и хладагента; *V* — серная кислота; *VI* — углеводородный поток; 1–5 — секции реактора; 6–7 — отстойные зоны; 8 — перемешивающие устройства; 9 — сепаратор.

Каскадные реакторы отличаются от трубчатых простотой конструкции и высокой производительностью. Удельный расход серной кислоты для установок примерно одинаковой производительности в идентичных условиях алкилирования составляет (в кг/т алкилата): в вертикальном реакторе 200–250, в каскадном 60–100.

Материальный баланс алкилирования

Материальный баланс при переработке бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга (I) и смеси бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций, полученных из газов каталитического крекинга, термического крекинга и коксования (II), приводится ниже [в % (масс.)].

	I	II
Поступило		
Бутан-бутиленовая фракция	100,00	54,40
Пропан-пропиленовая фракция	—	29,70
Изобутан	—	15,90
Итого	100,00	100,00
Получено		
Алкилат легкий	71,50	66,50
Алкилат тяжелый	7,20	5,90
Пропан	2,80	14,00
Бутан-пентановая фракция	15,50	10,60
Потери	3,00	3,00
Итого	100,00	100,00

Выход суммарного алкилата составляет 170–200% на вступившие в реакцию алкены.

8.5. Изомеризация легких парафиновых углеводородов

Механизм и катализаторы процесса

Для низкомолекулярных парафиновых углеводородов C_4 – C_6 внутримолекулярные химические реакции структурной изомеризации могут протекать в следующих направлениях:

- а) превращение углеводородов нормального строения в разветвленные;
- б) перемещение метильного радикала вдоль углеродной цепи;
- в) изменение числа метильных радикалов в боковых цепях разветвленных углеводородов.

Все эти реакции обратимы, поэтому равновесные концентрации изомеров в смеси зависят прежде всего от температуры процесса.

Практический интерес в настоящее время представляет получение изобутана в качестве сырья для процесса алкилирования олефинами; изопентана в качестве сырья для получения изопрена и дальнейшей его полимеризации в изопреновый синтетический каучук и смеси разветвленных пентанов и гексанов в качестве компонентов высокооктановых автомобильных бензинов.

Термодинамическое исследование реакций изомеризации нормальных алканов показывает, что их превращения в разветвленные структуры наиболее вероятны при сравнительно низких температурах (для бутана не выше 100°C , для пентана не выше 150°C), но скорости реакций при этих температурах крайне малы. Это предопределяет необходимость применения активных катализаторов.

Самым активным катализатором изомеризации при низких температурах является хлористый алюминий либо в смеси с хлористой сурьмой, либо в виде комплекса с углеводородами и с добавкой хлористого водорода. Однако этот катализатор недостаточно селективен, вызывает ряд побочных процессов, в том числе крекинг и диспропорционирование водорода, а также весьма коррозионно-активен. По этим причинам в заводской практике для изомеризации пентана и гексана хлористый алюминий не применяется.

В настоящее время наибольшее признание для процессов изомеризации нашли бифункциональные катализаторы, содержащие платину или палладий на окиси алюминия. Их основное достоинство хорошая селективность. Однако для достижения нужной глубины изомеризации температуру процессов иногда приходится повышать до 300–400°C и выше. В целях предотвращения при этих температурах разложения углеводородов и отложения кокса на катализаторе процессы изомеризации ведут в присутствии водорода и под общим давлением до 3–4 МПа.

На одном из таких катализаторов (ИП-62) на ряде отечественных заводов осуществляется процесс высокотемпературной изомеризации пентановой фракции (380–450°C; 3,5–4 МПа). Катализатор представляет собой фторированную окись алюминия, на которую нанесена платина. В процессе применяется циркуляция водородсодержащего газа с установок платформинга. Достигается степень превращения сырья за один проход 50–55%. Поэтому в процессе применяется рециркуляция изомеризата. Выход изопентана на превращенный пентан составляет 96%.

Помимо целевой реакции структурной изомеризации на данном катализаторе имеет место также частичный крекинг пентана и изопентана, гидроочистка и обессеривание сырья и изомеризата. Однако выход продуктов распада не превышает 2%.

Хорошие результаты достигаются и на цеолитсодержащих платиновом или палладиевом катализаторах. Так, при изомеризации гексана на платинированном цеолите типа Y при 310–340°C, 3 МПа, мольном соотношении $H_2:C_6H_{14} = 3,5$ и объемной скорости подачи сырья, равной 1 ч^{-1} , — выход изомеров гексана достигал 74%.

В последнее время ведутся работы по подбору бифункциональных катализаторов для низкотемпературного процесса изомеризации пентана и гексана, преимущества которого очевидны.

В частности, на платинированной окиси алюминия, промотированной хлорорганическим соединением (катализатор НИП-66), при 130–140°C, 3 МПа, подаче сырья, равной $1,5\text{ ч}^{-1}$, и соотношении $H_2:C_5H_{12} = 2:1$ был достигнут выход изопентана из н-пентана, равный 70% за один проход.

В дальнейшем на этом же катализаторе при 120°C из пентан-гексановой фракции за один проход, т. е. без рециркуляции, был получен выход изомерных пентанов и гексанов, равный 73%. Необходимо отметить, что при применении платиновых или палладиевых бифункциональных катализаторов очень жесткие требования предъявляются к качеству как сырья, так и водородсодержащего газа. Такие примеси, как окись углерода, кислород, влага и особенно сернистые

соединения, являются дезактиваторами катализатора. Поэтому требуется предварительная очистка и осушка водородсодержащего газа и сырья.

Механизм реакций каталитической изомеризации аналогичен механизму превращений углеводов при каталитическом крекинге и каталитическом алкилировании изобутана олефинами. Во всех этих процессах зарождение цепи химических реакций происходит под действием иона водорода (протона) кислотного катализатора. Развитие же цепи связано с разнообразными превращениями промежуточных весьма активных ионов карбония или, как их еще называют, карбкатионов. Механизм изомеризации парафиновых углеводов на бифункциональных катализаторах имеет то отличие, что первоначально под действием металлического компонента катализатора исходные парафины дегадрируются до моно-олефинов. Полученные олефины подвергаются под влиянием кислотного компонента катализатора структурной изомеризации, которая протекает по карбоний-ионному механизму. На заключительной стадии цепной реакции изоолефины насыщаются водородом и образуется смесь изопарафиновых углеводов. Эта сформулированная Миллсом в 1953 г., ныне общепринятая и экспериментально подтвержденная теория изомеризации парафинов над бифункциональными катализаторами хорошо подтверждается тем фактом, что олефины изомеризуются значительно легче, чем парафиновые углеводороды, а сам карбоний-ионный механизм изомеризации олефинов и парафинов полностью аналогичен.

Установка изомеризации для получения компонента высокооктанового бензина

Сырье

В качестве сырья на установках изомеризации, предназначенных для получения компонента высокооктанового бензина, используется легкая прямогонная фракция, выделяемая на установках вторичной перегонки бензинов. В этой фракции содержится 65–70% пентанов, в том числе 35–45% н-пентана, 20–25% изогексанов, а также бутаны и гексан.

Товарная продукция

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

Технологическая схема

Установка изомеризации состоит из двух блоков — ректификации и изомеризации (рис. 61). Блок ректификации предназначен для выделения из смеси сырья и изомеризата товарных продуктов — изопентановой и изогексановой фракций, удаления из сырья углеводов C_4 и ниже, подготовки к переработке сырья секции изомеризации — пентановой фракции. В блоке изомеризации осуществляется превращение пентана в изопентан.

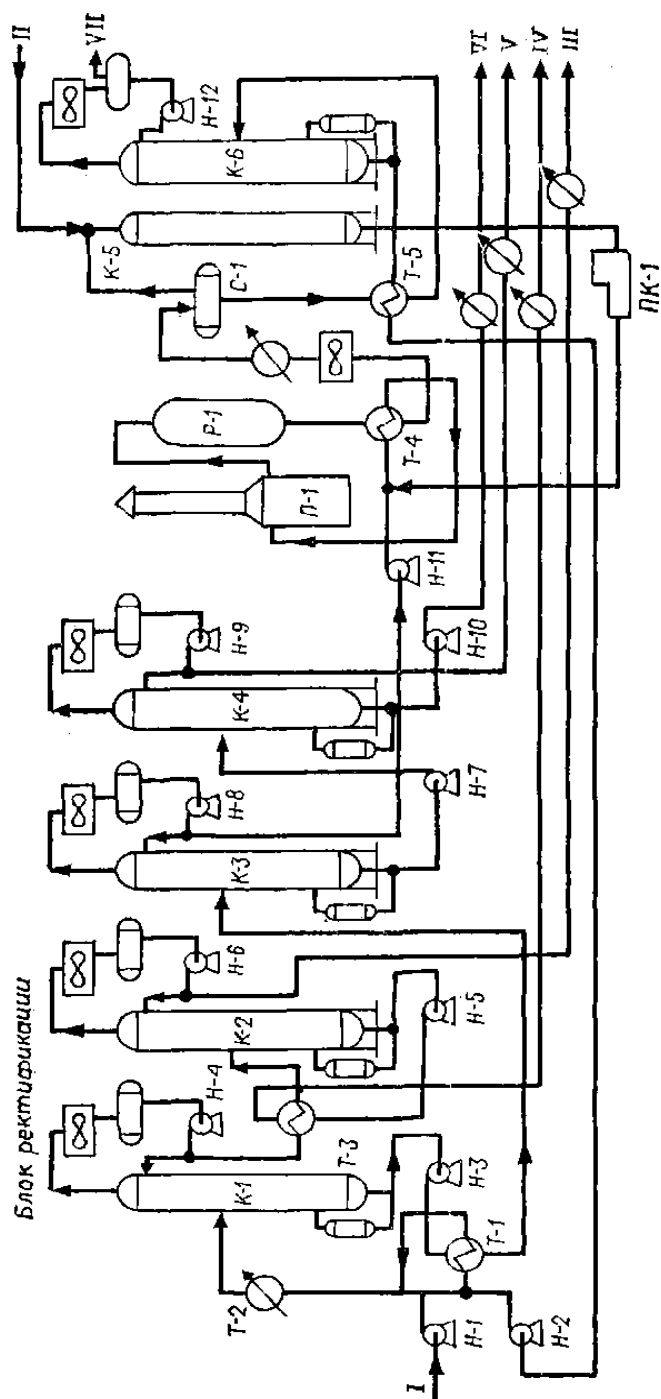


Рис. 61

Технологическая схема установки изомеризации:

I — сырье; *II* — свежий водородсодержащий газ; *III* — бутаны; *IV* — изопентан; *V* — изогексан; *VI* — *n*-гексан; *VII* — углеводородный газ.

Схема блока ректификации аналогична установкам вторичной перегонки и газофракционирования. Смесь сырья и стабильного изомеризата разделяется в изопентановой колонне К-1 на верхний продукт — смесь изопентана и бутана, и нижний продукт — смесь пентана и гексанов. В колонне К-2 ректификат колонны К-1 делится на бутаны и н-пентан. В колонне К-3 остаток колонны К-1 разделяется на н-пентановую фракцию, направляемую в блок изомеризации, и смесь гексанов, подаваемую в колонну К-4. В К-4 проводится разделение смеси гексанов на изогексан и н-гексан.

Конденсация и охлаждение верхних продуктов ректификационных колонн осуществляется в воздушных конденсаторах-холодильниках; товарных продуктов перед выводом с установки — в водяных холодильниках. Тепло в нижнюю часть колонн подводится через кипятильники, обогреваемые паром.

Пентановая фракция, поступающая на блок изомеризации, забирается насосом Н-11 и подается на смешение с водородсодержащим газом. Смесь сырья и водородсодержащего газа нагревается в теплообменнике Т-4 и печи П-1 до температуры реакции и поступает в реактор Р-1, где в присутствии алюмоплатинового катализатора происходит реакция изомеризации.

Газо-продуктовая смесь, выходящая из реактора, охлаждается в теплообменниках и холодильниках, после чего направляется на разделение в продуктовый сепаратор С-1. Из С-1 выходит циркулирующий водородсодержащий газ, который смешивается со свежим водородсодержащим газом, подвергается осушке цеолитами в адсорбере К-5 и подается во всасывающую линию циркуляционного компрессора ПК-1. Сжатый водородсодержащий газ смешивается с сырьем.

Нестабильный изомеризат из С-1 нагревается до 85–90°C в теплообменнике Т-5 и поступает в стабилизационную колонну К-6. С верха К-6 уходит жирный газ, с низа — стабильный изомеризат, который направляется на блок ректификации. Тепло в К-6 подводится через кипятильник, обогреваемый водяным паром.

Катализатор изомеризации периодически — 1 раз в 5–6 мес. — подвергается окислительной регенерации. Регенерация катализатора проводится так же, как на установках каталитического риформинга.

Технологический режим процесса

Блок ректификации		Блок изомеризации	
Температура, °С			
верха К-1	77	На выходе из теплообменников	340–
низа К-1	110		345
верха К-2	55	Реакции в начале цикла в конце цикла	380
низа К-2	100		450
верха К-3	74	верха К-6	82
низа К-3	110	низа К-6	112
Давление, МПа			
в К-1	0,6	в реакторе Р-1	3,5
в К-2	0,7	в стабилизаторе К-6	0,85
в К-3	0,6	в нагнетательной линии компрессора ПК-1	5,0
		Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5
		Степень превращения пентана за один проход, % (масс.)	50

Материальный баланс

Ниже приводится баланс установки при переработке фракции н. к.–62°C ромашкинской нефти, не содержащей углеводородов C₄ и гексана (I) и содержащей и гексан (II), в % (масс.).

	I	II
Поступило		
Фракция н. к.–62°C	100,00	100,00
Водородсодержащий газ	1,00	0,80
в том числе 100%-й водород	(0,28)	(0,22)
Итого	101,00	100,80
Получено		
Сухой газ	2,10	1,60
Сжиженный газ	—	15,30
Изопентановая фракция	68,70	53,40
Изогексановая фракция	28,40	22,10
Гексановая фракция	—	6,90
Потери	1,80	1,50
Итого	101,00	100,80

Перспективы развития процесса

В нашей стране промышленно освоен процесс высокотемпературной изомеризации пентана на катализаторе ИП-62 (платина на фторированной окиси алюминия) при 380–400°C. При этих температурах степень превращения пентана в изопентан ограничена условиями термодинамического равновесия и составляет 50–55% (масс.) за проход. Значительно более высокой степени превращения можно добиться, если проводить процесс при 100–150°C. Кроме того, при низких температурах заметно увеличивается степень превращения н-гексана в высокооктановые изомеры — диметилбутаны. Это позволяет расширить ресурсы сырья, подвергнув изомеризации фракцию н. к.–70°C, в состав которой наряду с пентанами входят гексаны — нормальный и изо-. ВНИИНефтехимом создан катализатор НИП-74, на базе которого будут создаваться установки низкотемпературной изомеризации в нашей стране.

Контрольные вопросы

1. Состав и классификация нефтяных газов.
2. Области применения нефтяных газов.
3. Необходимость очистки и осушки газов.
4. Как осуществляют осушку газов?
5. Очистка газов от сероводорода и других кислых продуктов.
6. Очистка газов от механических примесей.
7. Методы разделения нефтяных газов.
8. Принципиальная технологическая схема ГФУ.
9. Принципиальная технологическая схема АГФУ.
10. Целевое назначение установок алкилирования.
11. Механизм каталитического алкилирования изобутана алкенами.
12. Влияние качества сырья и оперативных параметров на процесс алкилирования.

13. Разновидности промышленных установок каталитического алкилирования.
14. Принципиальная технологическая схема сернокислотного алкилирования.
15. Целевое назначение процессов каталитической изомеризации алканов.
16. Механизм и катализаторы процесса изомеризации.
17. Влияние технологических параметров на глубину изомеризации алканов.
18. Принципиальная технологическая схема установки каталитической изомеризации.

ТЕМА 9. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

9.1. Депарафинизация дизельных топлив

Депарафинизацией называется процесс выделения из нефтяных фракций твердых углеводородов, выпадающих в виде кристаллов при охлаждении нефтяной фракции. По своему групповому составу это могут быть высокомолекулярные парафины, а также нафтеновые, ароматические и нафтено-ароматические углеводороды с длинными боковыми алифатическими радикалами нормального и слаборазветвленного строения.

Дизельные фракции парафинистых нефтей содержат значительное количество алканов нормального строения, благодаря чему имеют сравнительно высокую температуру застывания $-10...-11^{\circ}\text{C}$. Чтобы получить из таких фракций дизельное зимнее топливо с температурой застывания -45°C и дизельное арктическое топливо с температурой застывания -60°C , эти фракции подвергают депарафинизации.

Выделенные из дизельного топлива легкоплавкие парафины представляют собой ценный продукт нефтепереработки, в дальнейшем используемый для производства белково-витаминных концентратов микробиологическим способом.

Одним из методов отделения дизельного топлива от парафинов является карбамидная депарафинизация.

Карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ представляет собой белое кристаллическое вещество, гигроскопичное, легко растворимое в воде и низших спиртах, с температурой плавления $132,5^{\circ}\text{C}$. При нагревании с водой в щелочной среде карбамид разлагается на двуокись углерода и аммиак. Карбамид обладает способностью к образованию кристаллических комплексов с алканами нормального строения, у которых число атомов углерода в молекуле не менее шести. Углеводороды гибридного строения, имеющие в составе молекулы длинные неразветвленные алифатические радикалы, также образуют карбамидные комплексы. Способность углеводородов к комплексообразованию и прочность полученного комплекса повышаются с увеличением длины неразветвленной цепи алифатического углеводорода. Образование комплекса сопровождается выделением теплоты, количество которой возрастает с увеличением молекулярной массы углеводородов.

Образование комплекса протекает по схеме

парафин + карбамид \leftrightarrow комплекс.

Для каждого углеводорода имеется верхний температурный предел, выше которого его комплекс с карбамидом разлагается. Поэтому для более полного извлечения парафиновых углеводородов процесс комплексообразования следует вести при пониженных температурах.

Влияние температуры комплексообразования на выход и температуру застывания депарафинированного дизельного топлива показано на рисунке 62.

При температуре процесса выше 20°C температура застывания дизельного топлива и его выход возрастают, что указывает на неполное комплексообразование.

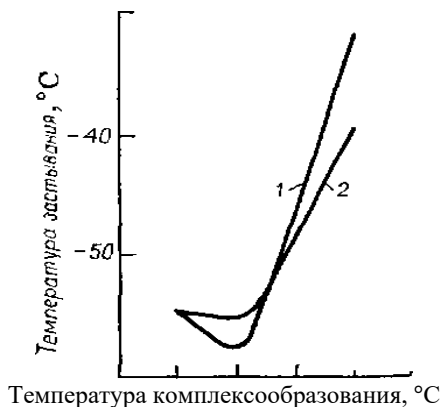


Рис. 62

Зависимость температуры застывания (1) и выхода (2) депарафината от температуры комплексообразования

Соотношение карбамид — сырье также влияет на ход процесса.



Рис. 63

Зависимость температуры застывания депарафината от расхода карбамида (расход активатора — 3% (масс.) на карбамид)

На рисунке 63 приведена зависимость между расходом карбамида и температурой застывания депарафинированного дизельного топлива. Для дизельных топлив оптимальным является соотношение карбамид — сырье = 1:1.

Полнота комплексообразования зависит от хорошего контакта дизельного топлива и карбамида. Для снижения вязкости и улучшения контакта используют растворители, которые хорошо растворяют и нормальные парафиновые углеводороды, и карбамид. Наиболее часто применяют изопропиловый и изобутиловый спирты. Отрицательная роль растворителя — частичное разрушение комплекса, что в итоге увеличивает расход карбамида.

Сильное влияние на интенсивность комплексообразования оказывают вещества, получившие название активаторов: метиловый спирт, ацетон и др. В составе активаторов обязательно должно быть некоторое количество воды. Следует учитывать, что избыток активатора ухудшает комплексообразование,

сдвигая равновесие влево. Активатор и его количество подбирают экспериментальным путем.

Глубина извлечения парафинов зависит также от продолжительности контакта сырья и карбамидного раствора. С повышением температуры кипения и вязкости нефтяной фракции время контакта увеличивается. Для дизельного топлива в условиях интенсивного перемешивания процесс комплексообразования заканчивается примерно за 30–40 мин. Необходимым условием успешного ведения процесса является чистота применяемого карбамида. Незначительные примеси, встречающиеся в техническом карбамиде, делают его непригодным.

В настоящее время для депарафинизации дизельного топлива карбамидом применяется несколько технологических схем, например депарафинизация с кристаллическим карбамидом и депарафинизация в спирто-водном растворе карбамида. Основные этапы процесса — образование карбамидного комплекса, отделение его, промывка и деструкция.

Образование комплекса, требующее тесного контакта карбамида и дизельного топлива, происходит или в мешалке, или в трубчатом реакторе с принудительным перемешиванием при помощи насосов. При этом реагирующая смесь охлаждается водой. Использование низкокипящих растворителей, например хлористого метилена (температура кипения 41°C) или изобутилового спирта в смеси с бутаном, дает возможность отводить тепло из реактора за счет частичного испарения растворителя.

Отделение комплекса от депарафинированного продукта осуществляется отстаиванием, фильтрованием, центрифугированием.

Комплекс-сырец, представляющий собой белый сметанообразный продукт, увлекает с собой некоторое количество дизельного топлива. При разрушении комплекса это топливо попадает в парафин и делает его непригодным для дальнейшего использования. Поэтому вводится стадия промывки комплекса-сырца лигроином (пределы выкипания 180–220°C). Промывка обычно проводится в две или три ступени, расход лигроина составляет от 40 до 140% на сырье.

Деструкция промытого комплекса происходит при нагревании его до 70–75°C. Свободный карбамид растворяется в водной среде, а парафины отстаиваются.

Технологическая схема

Схема процесса депарафинизации дизельного топлива спирто-водным раствором карбамида приводится на рисунке 64.

Депарафинируемое дизельное топливо подается сырьевым насосом Н-1 через холодильник Х-1 в реактор Р-1. Предварительно сырье смешивается со спиртовым раствором карбамида, который подается насосом Н-7 из емкости Е-3. Для интенсивного перемешивания дизельного топлива с раствором карбамида и охлаждения смеси реакцию проводят последовательно в три ступени в реакторах Р-1, Р-2 и Р-3, причем часть продукта циркулирует через холодильники Х-1, Х-2 и Х-3.

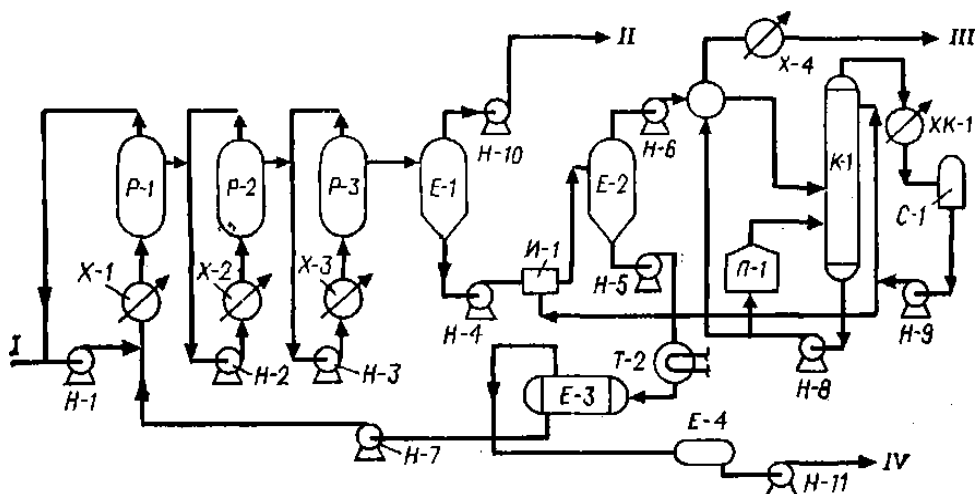


Рис. 64

Технологическая схема установки депарафинизации дизельного топлива спирто-водным раствором карбамида:

I — сырье; *II* — зимнее дизельное топливо; *III* — компонент летнего дизельного топлива; *IV* — жидкие парафины.

Из реактора Р-3 карбамидный комплекс и депарафинированное дизельное топливо поступают в отстойник Е-1, где разделяются на два слоя: верхний — депарафинированное дизельное топливо, и нижний — смесь спиртового раствора карбамида и кристаллического комплекса. Дизельное топливо насосом Н-10 отводится с установки. Смесь раствора карбамида и кристаллического комплекса подвергается трехкратной промывке лигроином для удаления остатков дизельного топлива (на схеме показана промывка в одну ступень). Карбамидный раствор с низа отстойника Е-1 подается в смеситель И-1, где контактирует с лигроином, поступающим с выкида насоса Н-9. В отстойнике Е-2 смесь разделяется на бензиновый слой с извлеченным дизельным топливом и промытый карбамидный раствор с кристаллическим комплексом. Карбамидный раствор насосом Н-5 направляется в пароподогреватель Т-2. При этом комплекс разрушается. Жидкие парафины и карбамид выделяются в свободном виде. Таким образом, спиртовой раствор карбамида регенерируется.

Отстой жидких парафинов от карбамидного раствора происходит в обогреваемой емкости Е-3. Жидкие парафины из верхней части емкости Е-3 поступают в емкость Е-4, а спиртовой раствор карбамида возвращается на смешение с сырьем. Лигроин из емкости Е-2 подается насосом Н-6 через теплообменник Т-1 в колонну К-1, где отгоняется от дизельного топлива. Отогнанный лигроин вновь используется для отмывки комплекса, а дизельное топливо отводится с установки и может быть использовано как добавка к летнему дизельному топливу.

Основные параметры технологического процесса приводятся ниже.

Температура комплексообразования, °С	20–30.
Температура после Т-2, °С	75.

Время контакта в Р-1, Р-2, Р-3, мин	30–50.
Массовое соотношение раствор — сырье	4,2:1.
Содержание карбамида в растворе, %	38–43.
Концентрация изопропилового спирта, %	62–68.

Успешное проведение процесса зависит как от тщательного регулирования температуры, так и в особенности от соотношения карбамида, сырья, активаторов и растворителей. Поэтому большое внимание уделяется периодическому лабораторному контролю за качеством сырья, карбамида и промежуточных растворов.

К основным неполадкам ведения процесса следует отнести забивку трубок холодильников, а также комплексопроводов кристаллическим комплексом, поскольку комплекс обладает высокой адгезией (способностью прилипать) к металлам. Трубы холодильников промывают горячей водой, комплексопроводы облицовывают фторопластом.

Материальный баланс

Материальный баланс процесса карбамидной депарафинизации дизельного топлива с целью получения дизельного зимнего топлива с температурой застывания -45°C (I) и дизельного арктического топлива с температурой застывания -60°C приводится ниже [в % (масс.)].

	I	II
Поступило		
Сырье		
фракция $200-350^{\circ}\text{C}$	100,0	—
фракция $200-320^{\circ}\text{C}$	—	100,0
Итого	100,0	100,0
Получено		
Депарафинизированное дизельное топливо	85,0	82,6
Парафин	14,1	16,5
Потери	0,9	0,9
Итого	100,0	100,0

Техника безопасности

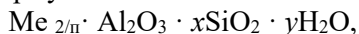
На установке используются токсичные и взрывоопасные вещества: изопропиловый спирт, бензин, метиловый спирт. Поэтому все сбросы из аппаратов направляются в специальные скрубберы, орошаемые водой для улавливания изопропилового спирта, который возвращается в процесс. Дренаж с установки осуществляется в специальную емкость.

9.2. Извлечение жидких парафинов методом адсорбции на молекулярных ситах

Жидкие парафины приобрели большое значение как сырье нефтехимического и микробиологического синтеза. На их основе получают поверхностно-активные вещества, моющие средства, кормовые белки. Наибольшим спросом пользуются жидкие парафины $\text{C}_{10}-\text{C}_{18}$, получаемые из прямогонной дизельной фракции $200-320^{\circ}\text{C}$.

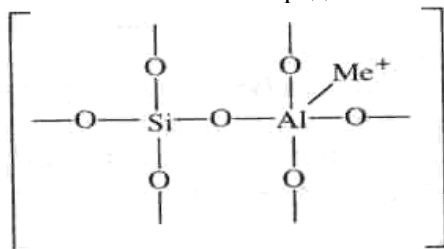
Жидкие парафины являются побочным продуктом производства низкоса-
стывающих дизельных топлив методами карбамидной депарафинизации и ад-
сорбции на цеолитах — молекулярных ситах.

Цеолиты представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристалличе-
ской структурой общей формулы:



где p — валентность катиона металла; x — мольное соотношение оксидов
кремния и алюминия, называемое силикатным модулем; y — число молей воды.

Химическую формулу первичной структурной единицы цеолитов —
тетраэдров кремния и алюминия — можно представить в виде:



Тетраэдры с ионами Si^{4+} электрически нейтральны, а тетраэдры с ионами
трехвалентного алюминия Al^{3+} имеют заряд -1 , который нейтрализуется поло-
жительным зарядом катиона Me^+ (сначала катионом Na^+ , поскольку синтез ча-
ще ведется в щелочной среде, затем в результате катионного обмена — катио-
нами другого металлов, катионом NH_4 или протоном H^+).

Наличие заряженных ионов алюминия на поверхности цеолита (центры
Бренстеда) обуславливает его кислотные свойства и, следовательно, катали-
тическую активность.

Все цеолиты имеют кристаллическое строение с четко выраженной
структурой. Их общее свойство — наличие мельчайших полостей, сообщаю-
щихся между собой через «окна» (поры). Число полостей в кристалле цеолита
очень велико. Их общий объем может достигать половины всего объема кри-
сталла. Именно поэтому обезвоженные цеолиты являются прекрасными адсор-
бентами. Но в отличие от других адсорбентов (активированный уголь, силика-
гель, окись алюминия и др.) размер пор у цеолитов очень мал, и все поры име-
ют одинаковый диаметр. Для разных типов синтетических цеолитов размер пор
колеблется от 0,3 до 1,3 нм. Следовательно, поры цеолита имеют молекулярные
размеры, благодаря чему цеолиты обладают как бы просеивающими свойства-
ми, т. е. могут пропускать в полости кристалла и адсорбировать молекулы
только определённого размера, не превышающие диаметра пор данного цеолита.
Поэтому они получили название молекулярные сита.

Синтетические цеолиты выпускаются трех типов: А, X, Y. Цеолиты типа
А имеют размер пор 0,3–0,5 нм и применяются для осушки и очистки углеводо-
родных газов от углекислого газа и сероводорода, а также для адсорбции и от-
деления нормальных алканов из их смеси с углеводородами других классов.
Цеолиты типа X имеют размер пор 0,8–1,3 нм, а типа Y — 0,8–0,9 нм. Цеолиты
X и Y нашли большое применение в производстве катализаторов.

Установки адсорбционного извлечения парафинов на молекулярных ситах строятся в нашей стране и за рубежом. Наряду с высоким качеством парафинов адсорбционное извлечение позволяет обеспечить высокую степень выделения алканов из сырья, превышающую 95%. Это в 1,3–1,5 раза выше, чем при карбамидной депарафинизации.

Установки для получения жидких парафинов адсорбционным извлечением

Процесс производства нормальных парафинов из нефтяных фракций с помощью цеолитов включает следующие протекающие последовательно стадии: адсорбцию — поглощение алканов нормального строения из сырья, и десорбцию — выделение их из полостей цеолита. Между этими стадиями в процесс включается дополнительная операция — продувка, при которой из адсорбента удаляются компоненты сырья, а с внешней поверхности цеолита — неселективно адсорбированные углеводороды.

Существует несколько различных способов десорбции углеводородов: отдувка газом, термический, снижением давления, вытеснительный, при котором молекулы адсорбированного вещества вытесняются из полостей цеолита и заменяются молекулами вытеснителя.

На рисунке 65 приводится схема блока адсорбции установки извлечения нормальных парафинов. Гидроочищенная дизельная фракция предварительно подвергается осушке в колоннах К-1 и К-2, а затем смешивается с водородсодержащим газом и проходит через теплообменник Т-1 и печь П-1, где испаряется и нагревается до 350–400°C. Назначение водородсодержащего газа — улучшить условия теплообмена, подавить реакции крекинга и полимеризации сырья и адсорбированного продукта на молекулярных ситах.

Парообразная смесь поступает в реакторный блок, который состоит из трех адсорберов — К-3, К-4, К-5, работающих по сменно-циклическому графику. Схема работы адсорберов следующая: в течение первого периода протекает стадия адсорбции, затем адсорбер переключается на стадию продувки и, наконец, в нем проводится стадия десорбции. Десорбция осуществляется с помощью вытесняющего средства — аммиака. Все стадии поочередно протекают в каждом из трех адсорберов. Переключение адсорберов происходит автоматически с помощью запрограммированных быстродействующих запорных клапанов. Время десорбции больше, чем адсорбции.

Приведенная на рисунке 65 схема характеризует тот момент работы установки, когда в адсорбере К-3 проводится адсорбция, в К-4 — продувка, в К-5 — десорбция.

Парообразная смесь выходит из К-3 и поступает в блок очистки и конечной обработки, где охлаждается, конденсируется и разделяется на водородсодержащий газ, депарафинат-дизельную фракцию, не содержащую нормальных алканов, и аммиак. Аммиак содержится в парах, уходящих из адсорбера, потому что в процессе адсорбции он вытесняется из пор цеолита. Водородсодержащий газ и аммиак возвращаются в процесс, а депарафинат используется как компонент низкозастывающего дизельного топлива.

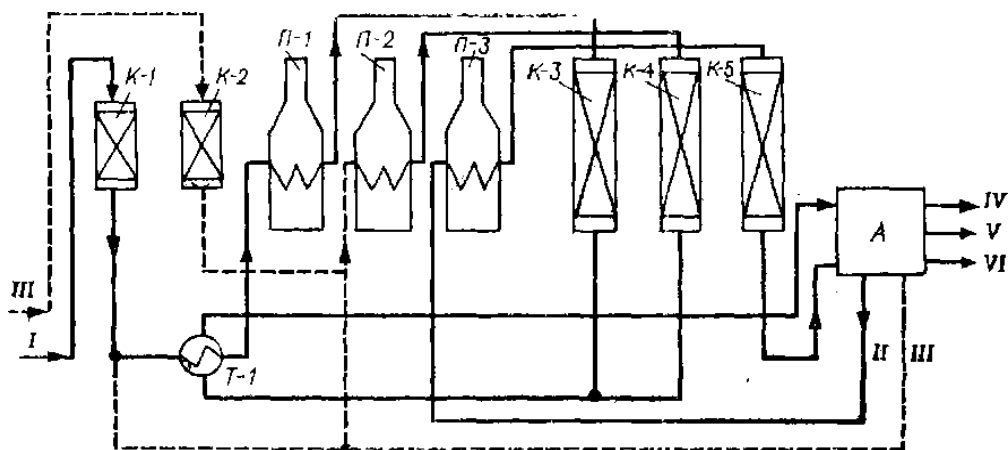


Рис. 65

Технологическая схема установки адсорбционного извлечения парафинов:

I — сырье; *II* — аммиак; *III* — водородсодержащий газ; *IV* — фракция 190–240°C нормальных парафинов; *V* — фракция 240–320°C нормальных парафинов; *VI* — депарафинированный продукт; *A* — блок очистки и конечной обработки.

В адсорбер К-4 подается аммиак, подогретый до необходимой температуры в печи П-2. Смесь аммиака и удаленных при продувке продуктов объединяется с парами из адсорбера К-3 и поступает в блок очистки и конечной обработки.

В адсорбер К-5 подается предварительно осушенный в К-2 и нагретый в печи П-3 аммиак. Из К-5 выходит смесь аммиака и нормальных парафинов, которая поступает в блок очистки и конечной обработки.

Основные параметры технологического режима

Температура адсорбции, °С	380.
Давление в адсорберах, МПа	1,04.
Продолжительность стадий, мин:	
— адсорбции	5;
— промывки	1;
— десорбции	10.

Материальный баланс

Процесс извлечения алканов позволяет получать продукт, содержащий до 99% н-алканов. Выход н-алканов составляет 95–98% (масс.) от потенциала, т. е. значительно больше, чем при карбамидной депарафинизации. Ниже приводится материальный баланс (в %) установки «Парекс», перерабатывающее сырье с содержанием 21% н-алканов.

Поступило	
Сырье — гидроочищенная фракция 200–320°C	100,0
Получено	
Жидкий парафин	18,0
Денормализат (низкозастывающее дизельное топливо)	81,0
Потери	1,0
Итого	100,0

Контрольные вопросы

1. Целевое назначение процессов депарафинизации.
2. Теоретические основы процесса карбамидной депарафинизации.
3. Влияние параметров на качество и выход депарафинизируемого продукта.
4. Принципиальная технологическая схема карбамидной очистки газойлевых фракций.
5. Теретические основы адсорбционной очистки нефтяных фракций.
6. Состав и требования, предъявляемые к адсорбентам.
7. Особенности аппаратного оформления адсорбционной очистки.
8. Принципиальная технологическая схема установки «Парекс».

ТЕМА 10. ПРОИЗВОДСТВО МАСЕЛ

10.1. Основы технологии производства нефтяных масел

Нефтяные минеральные масла самого разного назначения получают из остатков атмосферной перегонки — мазутов. Процесс производства любых масел состоит из трех этапов:

- подготовка сырья — получение исходных масляных фракций;
- получение компонентов из исходных масляных фракций;
- смешение компонентов (компаундирование) и «сдабривание» их присадками для получения товарных марок масел.

Подготовка сырья заключается в разгонке мазутов под вакуумом. Фракции, используемые для производства масел, по способу получения делят на две группы: дистиллятные — выделяемые в виде погонов при вакуумной разгонке мазута (300–400°C, 350–420°C, 420–450°C), и остаточные — остаток вакуумной перегонки мазута (выше 500°C), т. е. гудрон. Соответственно, масла, полученные при переработке дистиллятных масляных фракций, называют дистиллятными, масла, полученные из гудрона, — остаточными.

Производство компонентов из исходных масляных фракций — сложный многоступенчатый процесс. Основное назначение каждой ступени — полное или частичное удаление определенных групп соединений, отрицательно влияющих на эксплуатационные свойства масел. Из нефтяных фракций необходимо удалять все кислые соединения, непредельные углеводороды, частично сернистые и смолистые соединения, полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями, твердые парафины.

В нашей стране масла длительное время вырабатывались только из бакинских и грозненских нефтей. В 1950-х гг. возникла острая необходимость в дополнительных сырьевых ресурсах для производства масел. Это привело к созданию новой базы по производству масел на заводах Татарстана и Башкортостана. В 1950–1960 гг. были созданы крупнейшие заводы по производству масел из ромашкинской и других нефтей восточных районов. В настоящее время сырьевая база производства масел еще более расширилась за счет мангышлакской, усть-балыкской, самотлорской нефтей.

Нефти восточных районов и нефти Западной Сибири отличаются от бакинских и грозненских высоким содержанием серы, смолисто-асфальтеновых веществ, твердых углеводородов. Поэтому схемы получения товарных масел из подобных нефтей значительно сложнее.

При получении масел из бакинских нефтей используют в основном очистку серной кислотой в сочетании с очисткой отбеливающими глинами. Для производства масел из смолистых и парафинистых нефтей повсеместное распространение получили процессы с избирательными растворителями в сочетании с адсорбционной очисткой и гидроочисткой, причем число ступеней очистки возросло до трех-четырех.

В основе производства компонентов масел из исходных масляных фракций лежат методы избирательного удаления указанных выше нежелательных

компонентов. Эти методы могут быть физическими — экстракция растворителями, осаждение из раствора при понижении температуры; физико-химическими — адсорбция; химическими — взаимодействие с серной кислотой, гидроочистка.

Производство остаточных масел сложнее, чем дистиллятных, из-за высокого содержания смолисто-асфальтеновых веществ в гудронах. Полученный при вакуумной разгонке гудрон подвергают прежде всего деасфальтизации — удаляют смолисто-асфальтеновые вещества. Деасфальтизат направляют на очистку избирательными растворителями (селективную очистку) фенолом или фурфуролом. Цель селективной очистки — извлечение остаточных смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями. (Вместо деасфальтизации и селективной очистки можно применить очистку парными растворителями.)

Из рафината селективной очистки осаждают твердые парафины при помощи таких избирательных растворителей, как ацетон, дихлорэтан и др. Продукт депарафинизации окончательно доводят до кондиции путем адсорбционной или гидроочистки.

Дистиллятные масляные фракции, как правило, в деасфальтизации не нуждаются. В остальном общие схемы производства дистиллятных и остаточных масел совпадают.

Принципиальная схема производства компонентов масла из дистиллятных и остаточных фракций приведена на рисунке 66.

Внедрение в нефтеперерабатывающую промышленность процессов гидрокрекинга и гидроизомеризации несколько изменит схему получения дистиллятных масел. Продукт гидрокрекинга вакуумного газойля фракция 350°С–к. к. представляет собой ценное сырье для производства масел и нуждается только в депарафинизации.

Гидроочистка масляных фракций и гудрона

В этом случае гидроочистка позволяет снизить соотношение — растворитель — сырье, в результате чего производительность установки селективной очистки повышается на 10%. Также повышается четкость процесса экстракции благодаря меньшему содержанию смолистых соединений в сырье. Появляется возможность снижения глубины экстракции. В результате выход рафината повышается на 5% при одновременном повышении его качества.

Гидроочистка рафинатов селективной очистки

Предварительная гидроочистка рафинатов значительно интенсифицирует процесс депарафинизации. Скорость фильтрования повышается, это обеспечивается резким снижением смол в сырье депарафинизации.

Гидроочистка на завершающей стадии (гидрофинишинг)

При гидроочистке на завершающей стадии производства базовых масел в сравнении с контактной доочисткой получают масла более высокого качества и лучших технических показателей. Однако финишинговая гидроочистка практически не обеспечивает повышения индекса вязкости. Также недостатком яв-

ляется потеря масла. В этом процессе может ухудшиться цвет масла из-за возможных перегревов в процессе ректификации, особенно остатка масел.

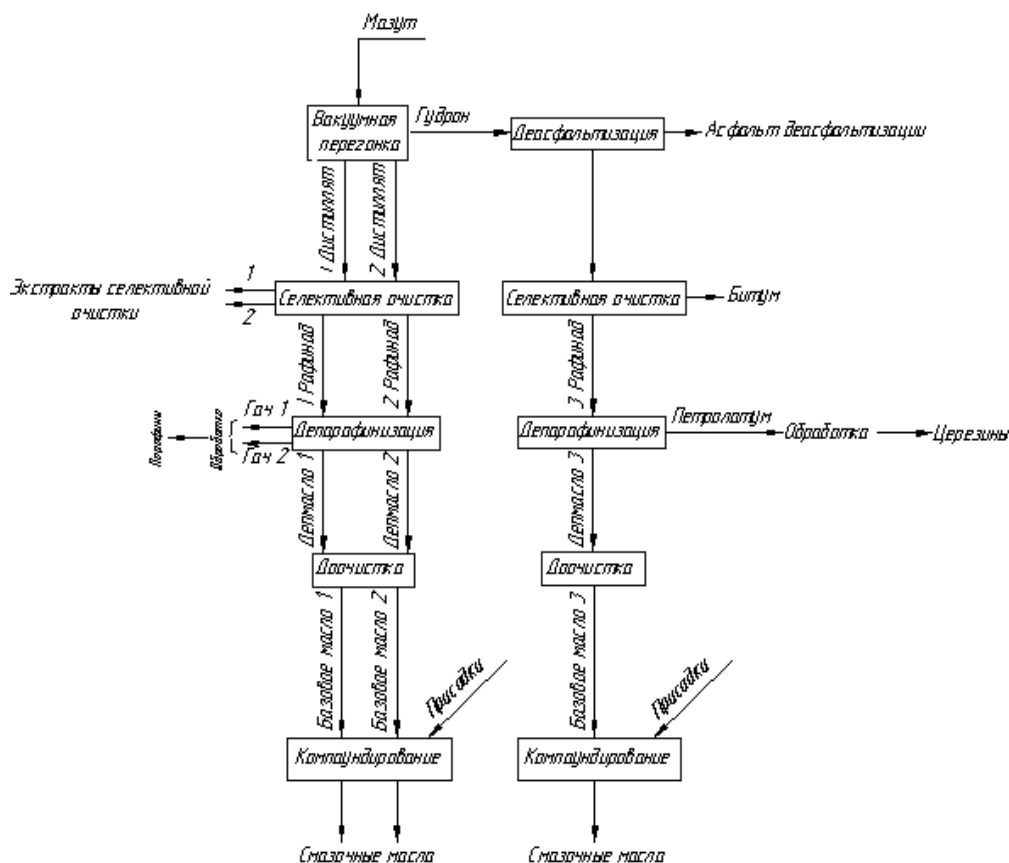


Рис. 66

Поточная схема производства масел

Высококачественные масла можно получать также при гидроизомеризации парафинов и гачей — побочных продуктов депарафинизации масел.

В результате очистки масляных фракций от смолистых веществ цвет масел изменяется — они становятся светлее. Удаление смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями способствует снижению коксуемости и повышению индекса вязкости масел. Удаление смолистых веществ и непредельных углеводородов значительно увеличивает термоокислительную стабильность. Очистка от кислых соединений снижает коррозионную активность, а выделение из состава масел твердых углеводородов приводит к понижению температуры застывания. Эффективность технологических процессов производства масел и характеризуется достижением необходимых качественных показателей масел, а также выходом целевого продукта.

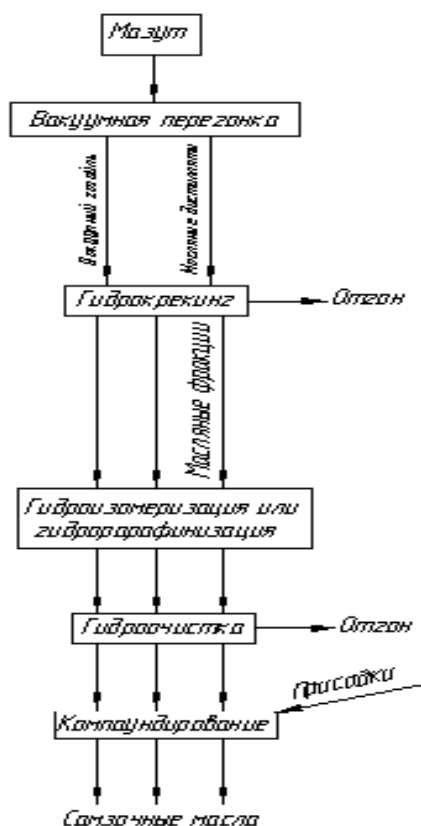


Рис. 67

Поточная схема производства масел, включающая гидрокаталитические процессы

Таблица 17

Свойства товарных масел

Показатели	Моторные масла			Индустриаль- ные масла		Компрессорное масло КС-19
	МС-20С	ДС-11	АС-10	ИС-12	ИС-45	
Вязкость мм ² /с, не менее						
при 100°C	20,5	10,5–11,5	9,5–10,5	—	—	18–22
при 50°C	—	—	—	10–14	38–52	—
Индекс вязкости, не менее	92	83	85	—	85	92
Температура застывания, °С, не выше	–18	–15	–15	–30	–10	–18
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не более	900	—	900	888	895	—
Зольность (без присадки), % (масс.), не более	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Содержание серы (без при- садки), % (масс.), не более	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0
Температура вспышки (от- крытый тигель), °С, не ниже	270	200	200	165	200	270

Масла товарных марок готовят смешением отдельных компонентов (компаундированием) с добавлением присадок.

Приготовление товарных масел осуществляется на установке компаундирования. Если имеются легкие, средние и тяжелые дистиллятные, а также остаточные компоненты, то можно приготовить масла почти любых сортов. Соотношение компонентов устанавливают по номограмме для определения вязкости смесей нефтепродуктов в зависимости от вязкости компонентов и конечной вязкости товарного масла. В каждом отдельном случае соотношение компонентов уточняется в соответствии с лабораторными анализами готового масла.

10.2. Применение избирательных растворителей в процессах очистки масел

Масляные фракции состоят из смеси углеводородов различных классов и гетероциклических соединений разнообразного строения. Физические свойства углеводородов зависят как от их принадлежности к определенному классу, так и от молекулярной массы. Физические свойства гетероциклических соединений отличаются от свойств углеводородов. В частности, все эти соединения по-разному и при различных температурах (избирательно) растворяются в ряде органических растворителей.

Избирательными, или селективными, растворителями называют такие жидкие вещества, которые обладают способностью извлекать при определенной температуре из смеси (например, из нефтепродукта) только какие-то определенные компоненты, не растворяя остальных компонентов и не растворяясь в них. Наибольший интерес для целей очистки представляют такие растворители, которые способны растворять различные вещества, входящие в состав масел, при резко отличающихся практических температурах растворения.

Иногда растворители хорошо растворяют углеводороды, а нежелательные компоненты осаждаются из раствора и легко отделяются. На этом принципе основаны процессы удаления смолисто-асфальтовых веществ (деасфальтизация) и твердых углеводородов (депарафинизация).

В других процессах, наоборот, растворители хорошо растворяют нежелательные компоненты, но почти не растворяют ценные компоненты масляной фракции. Этот способ применяется при селективной очистке фенолом и фурфуролом. Очищенный продукт и концентрат нежелательных компонентов в каждом процессе имеют свои названия. Так, при деасфальтизации очищенная масляная фракция называется деасфальтизатом, а концентрат смолисто-асфальтовых веществ — асфальтом. При депарафинизации получаем депарафинированное масло (депмасло, депарафинат) и концентрат твердых углеводородов, называемый или гачем, или петролатумом. При фенольной и фурфурольной очистке получаем очищенное масло — рафинат и концентрат смолистых, асфальтовых и полициклических ароматических углеводородов — экстракт.

Селективность растворителей не идеальна, т. е. растворитель полностью растворяет одну из фаз и частично — вторую. Например, фенол хорошо растворяет полициклические ароматические углеводороды, но при этом частично

растворяет и углеводороды масла. Следовательно, фенол обладает низкой селективностью или хорошей общей растворяющей способностью. Низкая селективность приводит к тому, что вместе с экстрактом или с гачем увлекаются ценные компоненты масла, а в деасфальтизат попадают смолы и асфальтены. В первом случае уменьшается выход масла, во втором — ухудшается качество деасфальтизата.

Добавление воды, а также бензола и толуола изменяет селективность и общую растворяющую способность таких растворителей, как фенол, фурфурол, дихлорэтан, спирты, кетоны. Добавление воды повышает селективность растворителя и снижает его общую растворяющую способность. Введение бензола и толуола, наоборот, понижает селективность растворителя, при этом повышается его общая растворяющая способность.

Ниже приводятся общие требования к растворителям.

Растворитель должен обладать ярко выраженной избирательной растворимостью, сохраняющейся в широком интервале температур.

Растворитель не должен хорошо растворяться в очищаемом продукте.

Желательна большая разница плотностей растворителя и сырья, что облегчает процесс разделения на фазы.

Растворитель должен быть химически стабильным и химически инертным по отношению к сырью, нетоксичным, невзрывоопасным и не должен вызывать коррозии аппаратуры.

Растворитель должен легко и полно регенерироваться. Для этого его температура кипения должна быть значительно ниже температуры кипения масла. Однако слишком низкая температура кипения также нежелательна, ибо приводит к необходимости вести процесс под давлением.

Растворитель должен иметь низкую теплоту испарения, что способствует снижению энергетических затрат и расхода охлаждающей воды.

Растворитель должен быть дешевым и недефицитным.

Для процессов очистки масел избирательными растворителями, кроме того, имеют значение следующие факторы: температура процесса, критическая температура растворения масляной фракции в растворителе, соотношение растворителя и сырья, способ взаимодействия растворителя с сырьем. Эти факторы будут подробно разобраны в разделах, посвященных соответствующим процессам. Давление сказывается лишь при использовании в качестве растворителей сжиженных газов (пропан, сернистый газ).

Регенерация растворителя из растворов масла и растворов нежелательных компонентов осуществляется в несколько стадий: сначала растворитель отгоняют при повышенном или атмосферном давлении, затем с применением водяного пара и иногда с использованием вакуума. Остаточное содержание растворителя в продуктах очистки не должно превышать 0,005–0,02% (масс.).

Ценные углеводороды масла, как уже было упомянуто, могут попадать в экстракт или в гач. В основном это происходит из-за недостаточной селективности растворителя по отношению к углеводородам, по своему строению занимающим промежуточное положение между ценными и нежелательными компонентами масла. Потеря этих компонентов, получивших название внутреннего

рафината при фенольной и фурфурольной очистке или просто масла в случае депарафинизации, снижает выход целевого продукта. Внутренний рафинат можно выделить с помощью следующих технологических приемов:

- понижение температуры экстрактного раствора;
- добавление воды в экстрактный раствор;
- добавление экстракта в экстрактный раствор;
- промывка порцией свежего растворителя при повышенной температуре.

При этом первые три метода повышают селективность растворителя, что приводит к выделению из экстрактного раствора внутреннего рафината, а четвертый способствует выделению масла из гача или петролатума.

10.3. Деасфальтизация масел

Остаточные масла производят из гудронов и полугудронов. Эти фракции, особенно полученные из смолистых нефтей, могут содержать более 50% (масс.) смол и асфальтенов, подлежащих удалению. Сложный состав смолисто-асфальтеновых соединений затрудняет подбор для них избирательных растворителей. Поэтому более целесообразно подбирать растворитель для ценных углеводородов масла. Смолисто-асфальтеновые вещества почти не будут растворяться в этом растворителе и выпадут в осадок. В качестве растворителя обычно применяют жидкий пропан.

Температура процесса. Область температур, в которой смолы легко отделяются от раствора углеводородов масла в пропане, лежит в пределах 50–85°C.

Верхний предел температур ограничен критической температурой сжижения пропана (96,8°C). Чем ближе температура процесса к критической, тем меньше растворяющая способность жидкого пропана, и тем хуже растворяются в нем углеводороды масла, частично осаждаясь вместе со смолами. Выход масла вследствие этого снижается. Наоборот, при понижении температуры растворяющая способность жидкого пропана растет и уже при 40°C смолы частично растворяются в пропане, отчего качество очищенного масла ухудшается.

Взаимодействие растворителя и сырья происходит в колонном аппарате, причем пропан подается в низ колонны и поднимается вверх противотоком к более тяжелому сырью, подаваемому сверху и спускающемуся вниз. В верхней части колонны поддерживается температура 75–85°C, в нижней — 50–60°C. Создание разности температур между верхом и низом колонны позволяет более тщательно отделять смолы и асфальтены от масел. Эта разность температур, получившая название градиента деасфальтизации, обычно равна 15–20°C.

Для поддержания пропана в сжиженном состоянии процесс деасфальтизации осуществляется под давлением 4,0–4,5 МПа.

Соотношение растворитель — сырье. Необходимое соотношение растворителя и сырья определяется опытным путем и зависит от содержания в сырье углеводородов. Чем выше их содержание, тем больше должно быть соотношение между объемом пропана и объемом сырья. Применяют объемное соотношение пропан — сырье от 4:1 до 8:1. Увеличение количества пропана до определенного предела улучшает осаждение смолисто-асфальтеновых веществ, а

это, в свою очередь, благотворно отражается на качестве деасфальтизата. С какого-то значения соотношения, разного для каждого вида сырья, избыток пропана частично растворяет нежелательные компоненты, при этом выход деасфальтизата растет, но качество его ухудшается.

Процесс деасфальтизации можно вести в одну ступень, но лучших результатов достигают при двухступенчатой схеме. Раствор асфальта, полученный в первой ступени, подвергают деасфальтизации во второй ступени, чтобы извлечь из него остаток ценных углеводородов масла. При помощи двухступенчатой схемы выход масла из гудрона повышается на 10%. Деасфальтизаты I и II ступеней сильно отличаются по качеству. Деасфальтизат II ступени используется для выпуска очень вязких масел.

Технологическая схема

Технологическая схема установки двухступенчатой деасфальтизации гудрона показана на рисунке 68.

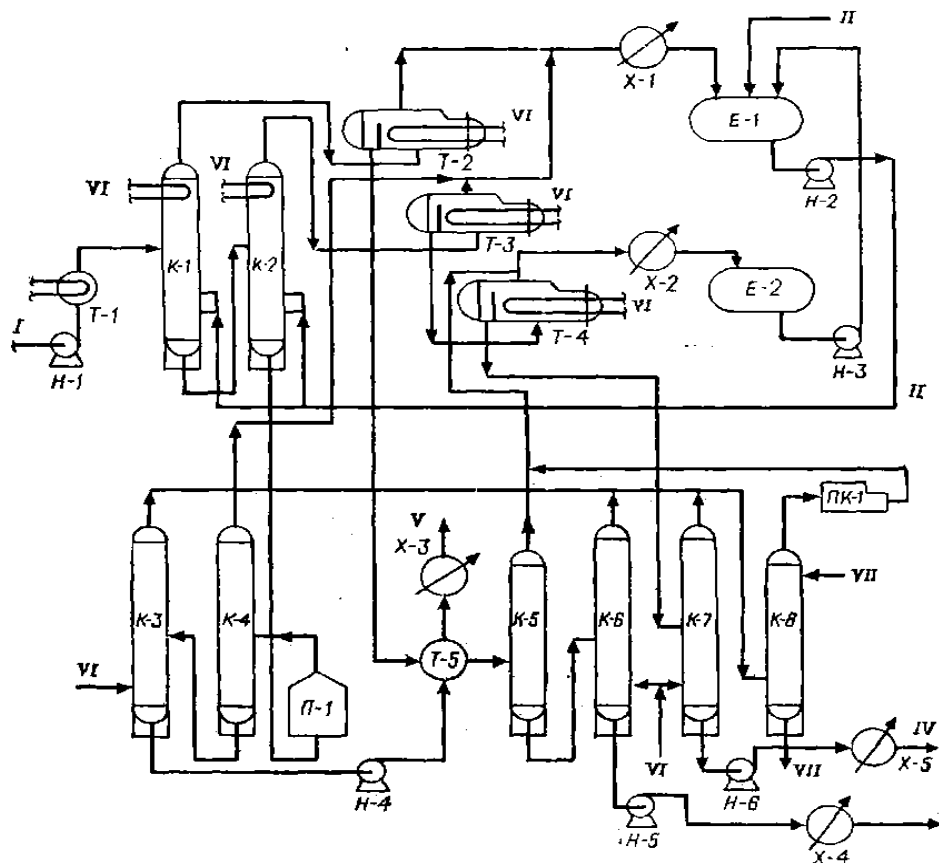


Рис. 68

Технологическая схема установки двухступенчатой деасфальтизации остаточных масел пропаном:

I — сырье; *II* — пропан; *III* — деасфальтизат первой ступени; *IV* — деасфальтизат второй ступени; *V* — асфальт; *VI* — водяной пар; *VII* — вода.

Сырье — гудрон — сырьевым насосом Н-1 подается в пароподогреватель Т-1 и далее в середину экстракционной колонны I ступени К-1. В нижнюю часть колонны К-1 с нагнетания насоса Н-2 поступает жидкий пропан. Раствор деасфальтизата I в пропане уходит с верха колонны К-1, а раствор асфальта I с низа колонны К-1 направляется в середину экстракционной колонны II ступени К-2. В нижнюю часть колонны К-2 также поступает жидкий пропан. С верха колонны К-2 уходит раствор деасфальтизата II в пропане.

Растворитель из растворов деасфальтизата I и II ступени регенерируется раздельно. Раствор деасфальтизата I ступени с верха колонны К-1 входит в испаритель Т-2, где часть пропана отпаривается. Далее раствор деасфальтизата первой ступени подогревается в теплообменнике Т-5 и направляется в колонну К-5, где снова отпаривается часть пропана за счет снижения давления. С низа колонны К-5 раствор деасфальтизата I ступени поступает в колонну К-6, где окончательно отпаривается пропан водяным паром. С низа колонны К-6 деасфальтизат I ступени насосом Н-5 откачивается с установки через холодильник Х-4.

Раствор деасфальтизата II ступени с верха колонны К-2 отпаривается последовательно в двух испарителях с паровым пространством Т-3 и Т-4; окончательно пропан отпаривается водяным паром в колонне К-7, после чего охлаждается и откачивается с установки. Раствор асфальта II с низа колонны К-2 подается в печь П-1 и колонну К-4, где от него отделяется основная масса пропана. С низа колонны К-4 раствор асфальта II направляется на окончательную отпарку водяным паром в колонну К-3. С низа колонны К-3 асфальт II откачивается с установки насосом Н-4 через теплообменник Т-5 и холодильник Х-3.

Пары пропана под давлением 2,7 МПа из испарителей Т-2, Т-3 и колонны К-4 конденсируются в холодильнике Х-1 и собираются в емкости Е-1. Пары пропана под давлением 1,9 МПа из испарителя Т-4 и колонны К-5 конденсируются в холодильнике Х-2 и собираются в емкости Е-2, откуда насосом Н-3 пропан перекачивается в емкость Е-1. Газообразный пропан и водяные пары из колонн К-3, К-6 и К-7 подвергаются охлаждению в конденсаторе смешения К-8, орошаемом водой. Пропан с верха колонны К-8 поступает в компрессор ПК-1, сжимается до 1,9 МПа и поступает в систему жидкого пропана.

Технологический режим основных аппаратов

	Колонна К-1	Колонна К-2
Объемное соотношение пропан — сырье	7:1	6:1
Давление, МПа	4,3	3,6
Температура экстракции, °С		
верха	87	82
низа	63	60
Нагрузка на единицу площади поперечного сечения, м ³ /(м ² ·ч)	34,7	44,0
Давление, МПа		
в К-3, К-6, К-7	0,1	
в Т-2, Т-3, К-4	2,7	
в Т-4, К-5	1,8	

Продолжение табл.

	Колонна К-1	Колонна К-2
Температура, °С		
в Т-2, Т-3	50–100	
в Т-4	150	
на выходе из Т-3	200–250	

Материальный баланс процесса при работе на гудроне ромашкинской нефти

Поступило		Получено	
Гудрон ромашкинской нефти	100,0	Деасфальтизат I	28,4
		Деасфальтизат II	10,0
		Асфальт	61,6
		Итого	100

Аппаратура

Основной аппарат установки производительностью 250 тыс. т/год — экстракционная колонна диаметром 3 и высотой 20 м. Колонна имеет 11 тарелок жалюзийного типа. В верхней части колонны (20% от высоты колонны) расположена отстойная зона без тарелок, которая снабжена шестью внутренними паровыми подогревателями.

О распределении пропана между растворами деасфальтизата и асфальта можно судить по материальному балансу колонны [в % (масс.)].

Поступило		Получено	
Сырье Пропан	100 400	Раствор деасфальтизата	390
		масло	28
		пропан	362
		Раствор асфальта	110
		асфальт	72
		пропан	38
Итого	500	Итого	500

Подача пропана осуществляется с помощью центробежного насоса марки Н-500-420 СГ (подача 420 м³/ч, давление всасывания 2,7 МПа, дифференциальный напор 500 м ст. ж.). Насос оборудован торцовым уплотнением.

Контроль и автоматизация процесса

Основные параметры процесса регулируются автоматически. Температура верха колонн К-1 и К-2 регулируется подачей пара во внутренние паровые подогреватели колонн. Расход сырья и пропана в колонны должен быть постоянным. Уровень раздела фаз в колоннах поддерживается постоянным при помощи клапанов, установленных на линии выхода растворов асфальта с низа колонны. Давление в системе регулируется клапанами на выводе паров пропана из испарителей Т-2, Т-3, Т-4. Температура в испарителях регулируется клапанами на линиях подачи пара в испарители, а на выходе раствора асфальта из печи П-1 — клапаном на подаче топлива в печь.

Техника безопасности

Основную опасность при работе установки представляет пропан. Он взрывоопасен, его пары токсичны. Пропан находится под давлением, поэтому особое значение приобретает тщательная герметизация всего оборудования, аппаратуры, трубопроводов. Помещения насосной и компрессорной снабжаются автоматическими газоанализаторами; все помещения оборудуются приточно-вытяжной вентиляцией. Установка снабжается пеногасительным устройством. Резкое увеличение скорости подачи пропана в колонны приводит к повышению давления в системе отпарки пропана. Поэтому увеличивать расход пропана надо плавно.

К наиболее неприятным авариям относятся прекращение подачи воды на установку и нарушение герметичности в трубопроводах и аппаратах. В обоих случаях необходимо прежде всего вызвать пожарную охрану и газоспасательную службу, остановить пропановые насосы, прекратить подачу пара в испарители и топлива в печь, дать пар в камеру сгорания, прекратить прием сырья на установку.

Примерные технико-экономические показатели на 1 т деасфальтизата

Пар, ГДж	1466–2304,5.
Вода оборотная, м ³	28,4–47,0.
Электрoэнергия, МДж	9,7–16,6.
Топливо, кг	9,6–11,5.

Потери пропана зависят от соотношения растворителя и сырья и составляют примерно 0,1% объемного расхода пропана.

10.4. Фенольная и фурфурольная очистки масел

Селективной очистке подвергают как дистиллятные, так и остаточные масляные фракции для удаления из них смолисто-асфальтеновых соединений и полициклических ароматических углеводородов с короткими боковыми цепями. В результате улучшается цвет масла, повышается индекс вязкости, снижаются коксуемость и содержание сернистых соединений.

Наиболее распространенными растворителями в промышленной практике являются фенол и фурфурол. При взаимодействии с масляной фракцией они хорошо растворяют нежелательные компоненты масла и относительно мало растворяют ценные углеводороды. При обработке масла растворителем образуются две фазы. Верхняя фаза — рафинатный раствор — содержит масло с небольшим количеством растворителя, нижняя фаза — экстрактивный раствор — содержит основную массу растворителя и нежелательные компоненты. Количество растворителя должно быть оптимальным.

При постоянной температуре составы экстрактивной и рафинатной фазы находятся в состоянии равновесия. Увеличение соотношения растворитель — сырье приводит к уменьшению концентрации экстрактивного раствора и нарушению равновесия между фазами. Часть углеводородов вследствие этого переходит из рафинатного в экстрактивный раствор. Степень очистки повышается, выход рафината сокращается. Уменьшение соотношения растворитель — сырье

приводит к обратному результату. Однако при слишком больших объемах растворителя может образоваться однородный раствор без разделения фаз.

Очистка избирательными растворителями возможна в таких температурных условиях, когда существует две фазы. С повышением температуры растворяющая способность растворителя увеличивается, а избирательность медленно понижается, и при критической температуре растворения получается однородный раствор. Поэтому к растворителям селективной очистки предъявляется специфическое требование: критическая температура растворения сырья в растворителе должна быть достаточно высокой, чтобы можно было вести экстракцию в интервале температур 80–150°C.

Экстракция фенолом и фурфуролом осуществляется в колонных аппаратах. Растворитель, имеющий более высокую плотность, чем сырье, подается сверху, сырье вводится в низ колонны. Поднимаясь все выше по колонне и находясь непрерывно в контакте с растворителем, сырье все более освобождается от нежелательных компонентов, а растворитель чем ниже опускается по колонне, тем более обогащается смолистыми и полициклическими соединениями. При этом критическая температура рафината повышается. Для улучшения процесса экстракции на вводе растворителя поддерживается более высокая температура, чем на вводе масла. Разность этих температур, зависящая как от свойств растворителя, так и от свойств сырья, называется температурным градиентом экстракции.

Растворитель и оптимальные параметры очистки в каждом отдельном случае подбирают опытным путем в зависимости от качества исходного продукта и требований к получаемому продукту. Фурфурол имеет перед фенолом ряд преимуществ. Фурфурол менее токсичен, дает более высокий [на 12–15% (масс.)] выход рафината и значительно экономичнее фенола вследствие более низких значений температуры кипения и удельной теплоты испарения. Однако в ряде случаев, в особенности при очистке остаточных масел, качество рафината после фурфурольной очистки хуже, чем после фенольной, и увеличение соотношения фурфурол — сырье не дает никакого эффекта. Фурфурол хуже, чем фенол, растворяет смолы, поэтому масла после фурфурольной очистки имеют более темный цвет. Способом повышения качества и выхода рафината является замена фенола и фурфурола более эффективными растворителями, например N-метилпирролидоном. N-метилпирролидон стабилен, неагрессивен, имеет температуру кипения 206°C, температуру плавления — 240°C, менее токсичен и более селективен, чем фенол и фурфурол.

Селективная очистка фурфуролом

Фурфурол хорошо извлекает из масел полициклические ароматические и нафтно-ароматические углеводороды, причем позволяет получить высокий выход рафината. К недостаткам фурфурола относятся его способность осмоляться под воздействием высокой температуры и кислорода, довольно высокая растворимость в воде и токсичность.

Об изменении качества масляных фракций в результате фурфурольной экстракции можно судить, если сравнить такие важные показатели, как коксую-

мость и индекс вязкости, для сырья и рафинатов (табл. 18). Индекс вязкости повышается на 25, 30 и даже 58 единиц, коксуемость уменьшается в 3–8 раз.

Таблица 18

Качество рафинатов, полученных при очистке масел фурфуролом

Показатели	Сырье	Рафинат	Сырье	Рафинат	Сырье	Рафинат
Плотность ρ_4^{20}	0,922	0,891	0,916	0,896	0,893	0,850
Индекс вязкости	–3,5	52	25	50	77	108
Коксуемость, % (масс.)	0,14	0,04	0,75	0,28	0,94	0,12
Температура застывания, °С	–20	–17	–11	–1	35	45

Технологическая схема

Технологическая схема очистки масел фурфуролом приводится на рисунке 69.

Масляная фракция сырьевым насосом Н-1 подается в деаэратор К-1, где масло с помощью водяного пара освобождается от растворенного воздуха. Из деаэратора К-1 через подогреватель Т-1 масло направляется в среднюю часть дискового контактора К-2. Сверху вводится нагретый в подогревателе Т-2 фурфурол. В нижней части контактора отстается экстрактивный раствор. Здесь из экстракта выделяется вторичный рафинат в результате снижения температуры низа контактора К-2 и ввода из колонны К-7 экстракта, освобожденного от растворителя. Рафинатный раствор с верха контактора К-2 насосом Н-3 подается через теплообменник Т-3 и печь П-1 на отпарку растворителя последовательно в колонны К-3 и К-4.

В колонну К-4 вводится водяной пар. Рафинат с низа колонны К-4 насосом Н-5 после охлаждения в теплообменнике Т-3 и холодильнике Х-1 выводится с установки. Экстрактивный раствор с низа контактора К-2 откачивается насосом Н-4.

Часть раствора через холодильник Х-2 возвращается в низ контактора с целью снижения температуры К-2, другая часть раствора направляется на регенерацию растворителя через теплообменник Т-4 и печь П-1 в колонну К-5. Далее экстрактивный раствор с низа колонны К-5 подается насосом Н-6 через печь П-2 в колонну К-6 и с низа колонны К-6 насосом Н-7 — в колонну К-7, откуда частично возвращается насосом Н-9 в низ контактора К-2, остальное количество перетекает в колонну К-8. С низа К-8 экстракт насосом Н-8 отводится с установки.

Таким образом, регенерация фурфурола из экстрактивного раствора происходит в 4 ступени: в колоннах К-5 и К-6 — под давлением, в колоннах К-7 и К-8 — под вакуумом. В колонну К-8, как и в колонну К-4, подается водяной пар. Пары сухого фурфурола из колонн К-3 и К-7, а также из колонн К-5 и К-6 конденсируются и собираются в емкости Е-3, откуда насосом Н-10 фурфурол подается в контактор К-2.

Из колонн К-4 и К-8 пары фурфурола и воды направляются в систему разделения воды и фурфурола. Сконденсированные в холодильнике Х-5 вода и фурфурол собираются в емкости Е-2, где разделяются на два слоя: верхний — раствор фурфурола (7%) в воде, и нижний — раствор воды (6%) в фурфуроле.

Верхний слой вводится в колонну К-9, обогреваемую острым водяным паром. С низа колонны К-9 уходит вода со следами фурфурола. Эта вода используется здесь же на установке для получения водяного пара. Таким образом, во-первых, сокращаются потери фурфурола, во-вторых, уменьшается загрязнение стоков. Нижний слой подается в колонну К-10, обогреваемую змеевиком с водяным паром. С низа колонны К-10 сухой фурфурол поступает в емкость Е-3. С верха колонны К-9 и К-10 уходят пары азеотропной смеси фурфурола и воды, поступающие снова в холодильник Х-5 и емкость Е-2. Колонны К-4, К-5, К-6, К-7 и К-8 орошаются сухим фурфуролом.

Аппаратура

Основной аппарат установки — вертикальный роторно-дисковый контактор (РДК) производительностью около 40 т/ч, диаметром 2,4 и высотой 13,1 м (рис. 70). На внутренних стенках РДК закреплены статорные кольцевые перегородки диаметром 1610 мм, образующие по высоте аппарата 20 камер высотой 0,29 м каждая. Через ось РДК проходит вертикальный вал с закрепленными на нем дисками диаметром 1,22 м, вращающимися в средней части камер между кольцевыми перегородками. Вал (ротор) приводится в действие от электродвигателя через редуктор-вариатор. Вращающиеся диски ротора вместе с кольцевыми перегородками статора образуют эффективную рабочую зону контактора. Выше и ниже рабочей зоны расположены отстойные зоны, отделенные от рабочей зоны ситчатыми тарелками. Части вала ротора, проходящие через отстойные зоны, заключены в кожух, чтобы исключить вращение жидкости вместе с валом в этих зонах.

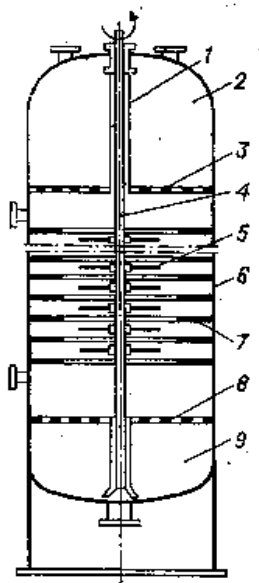


Рис. 70

Роторно-дисковый контактор:

1 — кожух вала; 2 — верхняя отстойная зона; 3, 8 — ситчатые тарелки; 4 — вал ротора; 5 — роторные диски; 6 — корпус аппарата; 7 — статорные кольца; 9 — нижняя отстойная зона.

Технологический режим процесса

Соотношение фурфурол — сырье:

- для дистиллятных масел 1,5–3,5:1;
- для остаточных масел 2,5–5:1.

Температура, °С:

- в экстракционной колонне:
 - верх 95–110;
 - низ 55–75;

— на выходе из печи:

- рафинатный раствор из П-1 200–220;
- экстрактный раствор из П-3 230.

Температурный градиент экстракции, °С 35–40.

Материальный баланс фурфурольной очистки дистиллятных масляных фракций сернистых нефтей типа ромашкинской

	Фракция 300–400°С	Фракция 400–500°С
Поступило		
Сырье	100,00	100,0
Фурфурол	150,00	150,0
Итого	250,00	250,0
Получено		
Рафинат	73,85	75,85
Экстракт	25,95	23,95
Фурфурол	149,80	149,80
Потери сырье	0,40	0,40
фурфурол	(0,20)	(0,20)
Итого	250,00	250,00

Селективная очистка фенолом

Фенол хорошо извлекает из масел смолистые, полициклические и отчасти сернистые соединения. Селективность фенола ниже, чем фурфурола, а растворяющая способность выше. К недостаткам фенола относятся его способность осмоляться (хотя и в меньшей степени, чем фурфурол), токсичность, довольно высокая растворимость в воде, высокая температура плавления и корродирующее воздействие на аппаратуру.

Качество рафинатов, полученных при очистке фенолом дистиллятных и остаточных фракций, приводится в таблице 19.

Таблица 19

Качество сырья и рафинатов фенольной очистки дистиллятных и остаточных фракций ромашкинской нефти

Показатели	Фракция 350–420°С		Фракция 420–500°С		Деасфальтизат (свыше 500°С)	
	сырье	рафинат	сырье	рафинат	сырье	рафинат
Плотность ρ_4^{20}	0,881	0,850	0,914	0,870	0,901	0,889
Вязкость, мм ² /с при 50°С	12,3	11,3	40,0	34,0	—	—

экстрактного раствора через теплообменник Т-5 вводится в колонну К-5, где отгоняется вода в виде паров азеотропной смеси воды и фенола. Температура низа колонны К-5 поддерживается при помощи кипятильника Т-6. Из колонны К-5 экстрактивный раствор насосом Н-7 подается через печь П-3 в колонну К-6, где отгоняется основная масса сухого фенола. Температура низа колонны К-6 поддерживается циркуляцией нижнего продукта через печь П-2. С низа колонны К-6 экстракт с небольшим количеством фенола поступает в колонну К-7, где остатки фенола отпариваются с водяным паром.

Из колонн К-3 и К-6 уходят пары сухого фенола, конденсируются и охлаждаются в теплообменниках Т-1, Т-5 и холодильнике Х-1, затем они поступают в емкость сухого фенола Е-1, откуда фенол подается насосом Н-6 через пароподогреватель Т-3 в колонну К-2. С верха колонн К-4 и К-7 уходят пары фенола и воды; они конденсируются в конденсаторе-холодильнике Х-6, собираются в приемнике Е-2, откуда насосом Н-8 подаются в середину колонны К-5. Несконденсировавшиеся пары из емкости Е-2 и азеотропная смесь из колонны К-5 поступают частично на конденсацию в холодильник Х-5 и далее в виде фенольной воды в низ колонны К-2. Другая часть потока поступает в абсорбер К-1 на улавливание фенола. Колонны К-3, К-4 и К-7 орошаются фенолом, колонна К-5 — фенольной водой.

Технологический режим процесса

Температура, °С:

— верха К-1	115;
— верха К-2	58–88;
— низа К-4	34–51;
— на выходе из:	
П-1	270–290;
П-2	350–360;
П-3	260–280.

Соотношение фенол — сырье:

— для дистиллятных фракций	1,5:1÷2,2:1;
— для остаточных фракций	4,5:1.

Время отстоя в К-2, мин:

— рафината	60–120;
— экстракта	30–36.

Допустимый расход смеси фаз через единицу поперечного сечения экстракционной колонны, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ 10–11.

О распределении растворителя между экстракционной и рафинатной фазами можно судить по материальному балансу экстракционной колонны [в % (масс.)].

Поступило		Получено	
Исходный дистиллят	100,0	Рафинатный раствор	93,7
Фенол	200,0	рафинат	(75,0)
Фенольная вода	7,0	фенол	(18,7)
вода	(6,4)	Экстрактный раствор	213,3
фенол	(0,6)	экстракт	(25,0)

Продолжение табл.

Поступило		Получено	
		фенол	(181,9)
		вода	(6,4)
Итого	307,0	Итого	307,0

Материальный баланс установки фенольной очистки масляных фракций ромашкинской нефти

	Фракция 350–420°C	Фракция 420–490°C	Остаток (свыше 490°C)
Поступило			
Сырье	100,0	100,0	100,0
Фенол	150,0	220,0	450,0
Итого	250,0	320,0	550,0
Получено			
Рафинат	66,7	63,0	66,5
Экстракт	32,8	36,5	33,0
Фенол	149,8	219,7	449,5
Потери сырье	0,5	0,5	0,5
фенол	0,2	0,3	0,5
Итого	250,0	320,0	550,0

Аппаратура

Основной аппарат установки производительностью 650 тыс. т/год — экстракционная колонна с внутренней насадкой из колец Рашига. Диаметр колонны 4 м, высота насадки 15 м, высота всей колонны 40 м. Колонны для регенерации растворителя снабжаются 12–20 колпачковыми тарелками с S-образными элементами.

Для охлаждения и конденсации потоков применяют воздушные горизонтальные холодильники.

Контроль и автоматизация процесса

Качество как фенольной, так и фурфурольной очистки зависит от работы экстракционной колонны, в которой необходимо автоматически поддерживать определенный уровень раздела фаз рафинатного и экстрактного раствора, а также температурный градиент экстракции. Постоянство температурного градиента экстракции достигается постоянной температурой ввода фенола или фурфурола в верхнюю часть экстракционной колонны и циркуляцией части экстрактного раствора через холодильник с возвратом в нижнюю часть экстракционной колонны.

Техника безопасности. Фенол и фурфурол токсичны, поэтому на установке следует максимально герметизировать оборудование и исключить возможность выбросов растворителя в атмосферу. Для сбора всех сбросов, содержащих фенол или фурфурол, применяется специальная система дренажа.

Указатель уровня емкости для хранения фенола заблокирован с устройством, автоматически исключающим переполнение емкости.

Примерные технико-экономические показатели на 1 т рафината

	Фенольная очистка	Фурфурольная очистка
Пар, ГДж	377,2–963,7	125,7
Вода оборотная, м ³	10,9–24,4	11,5
Электрoэнергия, МДж	21,2–41,4	33,5
Топливо, кг	48–67	30,0

Для интенсификации процессов селективной очистки предполагается заменить колонный аппарат весьма компактным безнапорным центробежным экстрактором.

10.5. Очистка масел парными растворителями

Очистка парными растворителями используется преимущественно для получения остаточных масел улучшенных качеств.

Процесс характеризуется совместным использованием двух несмешивающихся совершенно различных по характеру растворителей. Один из них — жидкий пропан — хорошо извлекает ценные углеводороды из сырья и способствует осаждению нежелательных компонентов (смола, асфальтенов, полициклических углеводородов), второй — смесь фенола и крезола — хорошо растворяет именно эти нежелательные компоненты. Оба растворителя резко отличаются друг от друга по физическим свойствам и незначительно растворимы друг в друге. Большая разница в плотностях позволяет легко разделить на два слоя растворы экстракта и рафината. Резко отличающиеся температуры кипения дают возможность регенерировать из растворов экстракта и рафината по отдельности сначала пропан, потом феноло-крезольную смесь.

В отечественной нефтепереработке получил распространение совмещенный процесс легкой деасфальтизации пропаном с очисткой парными растворителями. В результате этого процесса получают очищенный масляный дистиллят, т. е. рафинат, а также экстракт и асфальт.

На качество и выход рафината в большой степени влияют соотношение растворители — сырье (табл. 20) и состав феноло-крезольной смеси. Эти факторы подбираются опытным путем в зависимости от качества сырья. Обычно на 100 ч. (масс.) сырья применяют 300–400 ч. (масс.) пропана и 400–600 ч. (масс.) феноло-крезольной смеси. Состав феноло-крезольной смеси колеблется в пределах 35–60% (масс.) фенола и 65–40% (масс.) крезола.

Таблица 20

Влияние отношения растворителя к сырью на выход и качество рафината

Растворитель, ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) сырья		Выход рафината, % (об.)	Индекс вязкости	Коксуемость, % (масс.)
пропан	феноло-крезольная смесь (40:60)			
Сырье без растворителей		100	20	2,3
200	150	85	60	0,72
400	150	77	58	0,51

Растворитель, ч. (масс.) на 100 ч. (масс.) сырья		Выход рафината, % (об.)	Индекс вязкости	Коксуемость, % (масс.)
пропан	феноло-крезольная смесь (40:60)			
400	400	67	82	0,10
400	600	60	83	0,07

Качество рафината, а также экстракта и асфальта, полученных в результате очистки гудрона ромашкинской нефти парными растворителями, показано ниже.

	Сырье	Рафинат	Экстракт	Асфальт
Плотность ρ_4^{20}	0,980	0,884	0,980	1,05
Коксуемость, % (масс.)	16,0	0,27	—	—
Вязкость при 100°C, мм ² /с	180	19,0	68,0	—
Температура застывания, °C	30	40	20	69*

* Температура плавления.

Установка очистки состоит из трех отделений: 1) отделение деасфальтизации пропаном; 2) отделение селективной очистки парными растворителями (экстракция); 3) отделение регенерации растворителей из растворов рафината, экстракта, асфальта.

Двухступенчатая деасфальтизация пропаном происходит в отстойниках горизонтального типа.

Селективная очистка — противоточная ступенчатая экстракция — осуществляется в отстойниках-смесителях горизонтального типа (рис. 72). Таких отстойников обычно семь. В первый слева поступают чистый пропан и экстракт из второго отстойника, в последний — чистый феноло-крезольный растворитель и рафинат из шестого отстойника. В каждом отстойнике осуществляется смешение и разделение экстрактного и рафинатного растворов. При этом происходит обмен извлекаемыми компонентами; из экстрактного раствора в рафинатный переходят ценные углеводороды масла, из рафинатного в экстрактивный — нежелательные компоненты.

Двигаясь противотоком, оба раствора все более концентрируются. В результате из первого по ходу пропана отстойника выходит наиболее концентрированный экстрактивный раствор, а из последнего — наиболее концентрированный рафинатный раствор. Рафинат из второго отстойника используется в качестве растворителя при деасфальтизации, так как состоит из почти чистого пропана. Деасфальтизиат — сырье селективной очистки — подается в третий отстойник.

Растворы рафината, экстракта и асфальта регенерируются каждый в своей системе. Регенерация растворителей из растворов рафината, экстракта и асфальта осуществляется в четыре ступени: под давлением 1,8 МПа (регенерация пропана), 0,5 МПа, 0,1 МПа и под вакуумом (регенерация феноло-крезольной смеси).

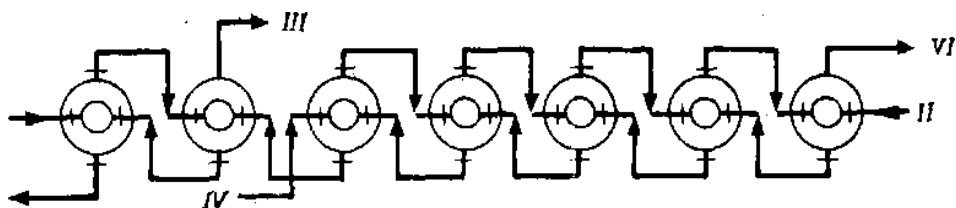


Рис. 72

Схема потоков в смесителях-отстойниках:

I — сжиженный пропан; *II* — феноло-крезольная смесь; *III* — рафинатный раствор на деасфальтизацию; *IV* — деасфальтизат; *V* — экстрактивный раствор; *VI* — рафинатный раствор на отгонку растворителя.

Технологическая схема

Технологическая схема совмещенного процесса деасфальтизации и селективной очистки приводится на рисунке 73.

В отделении деасфальтизации пропаном гудрон подается сырьевым насосом Н-1 через холодильник Х-1 на смешение со свежим пропаном и рафинатом из отстойника Е-2 (отделения селективной очистки). Смесь охлаждается в холодильнике Х-2 и направляется в деасфальтизатор А-1.

Раствор асфальта с низа аппарата А-1 подвергается повторной обработке растворителем (смесь рафината из отстойника Е-2 и чистого пропана) и поступает в деасфальтизатор А-2, с низа которого раствор асфальта передается насосом Н-3 в отделение регенерации растворителя. Деасфальтизат из аппарата А-1 под собственным давлением поступает в отделение селективной очистки, нагревается в подогревателе Т-1 и входит в отстойник Е-3.

Движение продуктов в отделении селективной очистки происходит следующим образом. Жидкий пропан нагнетается насосом Н-4 в смеситель отстойника Е-1. Сюда же насосом Н-6 подается экстрактивный раствор из отстойника Е-2. С низа отстойника Е-1 экстрактивный раствор откачивается насосом Н-5 в отделение регенерации растворителей. С верха отстойника Е-1 рафинат под собственным давлением поступает в смеситель отстойника Е-2, сюда же насосом Н-7 направляется экстрактивный раствор из отстойника Е-3. С верха отстойника Е-2 рафинатный раствор поступает, как уже было сказано, в отделение деасфальтизации, откуда возвращается раствор деасфальтизата в смеситель отстойника Е-3. На смешение с деасфальтизатом насосом Н-8 подается экстрактивный раствор из отстойника Е-4. Таким образом, в каждый отстойник под собственным давлением поступает рафинатный раствор предыдущей ступени и насосом подается экстрактивный раствор следующей ступени. В последний отстойник Е-7 вместо экстрактивного раствора вводится чистый феноло-крезольный растворитель.

В отделении регенерации растворителей экстрактивный раствор насосом Н-5 через теплообменники Т-2 и Т-3 направляется в колонну К-1 на отпарку пропана. С низа колонны К-1 экстрактивный раствор передается в колонну К-2, куда поступает водяной пар. В колоннах К-2, К-3, К-4 происходит постепенная отпарка феноло-крезольного растворителя. С низа колонны К-2 экстрактивный

раствор перетекает в колонну К-3, с низа колонны К-3 перетекает в колонну К-4. В колонну К-3 также подается водяной пар, в колонне К-4 поддерживается вакуум. Экстракт, освобожденный от растворителя, с низа колонны К-4 насосом Н-16 через теплообменник Т-2 отводится с установки.

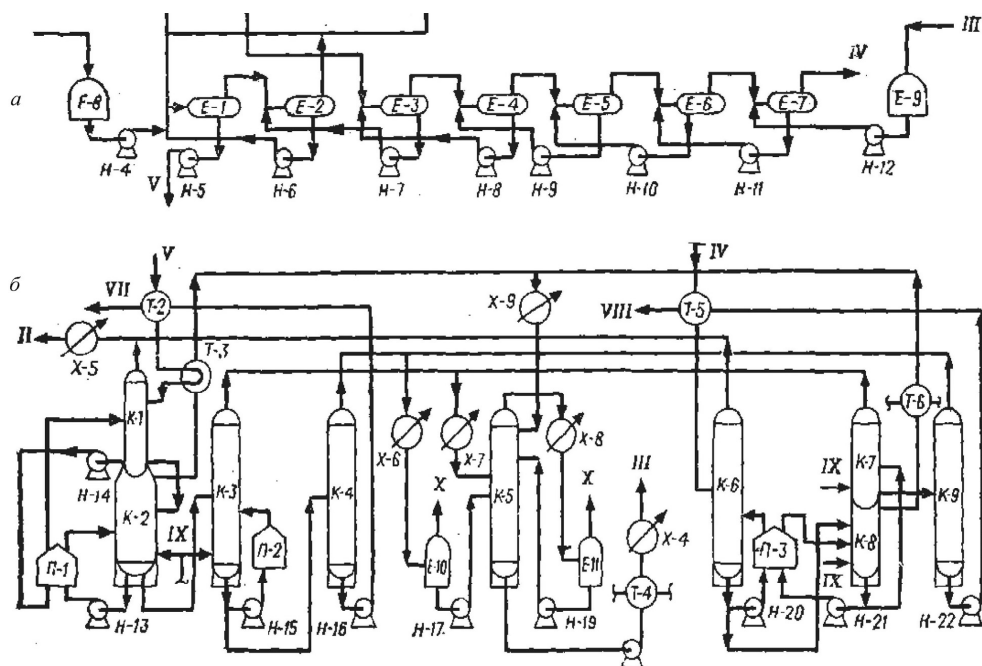


Рис. 73

Технологическая схема установки очистки масел парными растворителями:

а — отделение деасфальтизации и экстракции; *б* — отделение регенерации растворителя; *I* — сырье; *II* — сжиженный пропан; *III* — феноло-крезольная смесь; *IV* — раствор рафината; *V* — раствор экстракта; *VI* — раствор асфальта; *VII* — экстракт; *VIII* — рафинат; *IX* — водяной пар; *X* — вода.

Температура низа колонн К-1, К-2 и К-3 поддерживается циркуляцией нижнего продукта через печи П-1 и П-2.

Регенерация растворителя из рафинатного раствора происходит в колоннах К-6, К-7, К-8 и К-9 аналогично регенерации растворителей из экстрактного раствора.

Пары пропана уходят с верха колонн К-1 и К-6 и конденсируются в холодильнике-конденсаторе Х-5. Жидкий пропан собирается в емкости чистого пропана Е-8, откуда направляется на экстракцию.

Уходящие с верха колонн К-2 и К-8 феноло-крезольные пары охлаждаются и конденсируются в теплообменниках Т-3, Т-6 и в холодильнике Х-9 и направляются в верхнюю часть осушительной колонны К-5. Феноло-крезольные пары из колонн К-3 и К-7 охлаждаются и конденсируются в конденсаторе-холодильнике Х-7 и поступают в середину колонны К-5. Пары из колонн К-4 и К-9 охлаждаются и конденсируются в конденсаторе-холодильнике

Х-6. Жидкий продукт собирается в вакуум-приемнике Е-10. С верха вакуум-приемника Е-10 несконденсировавшиеся пары поступают во всасывающую линию вакуум-насоса, с низа вакуум-приемника Е-10 феноло-крезольный растворитель и вода насосом Н-17 направляются в колонну К-5. С низа колонны К-5 обезвоженная феноло-крезольная смесь откачивается насосом Н-18 через теплообменник Т-4 и холодильник Х-4 в емкость Е-9, откуда насосом Н-12 подается вновь на экстракцию.

Азеотропная смесь феноло-крезольного растворителя и воды уходит с верха колонны К-5, конденсируется в конденсаторе-холодильнике Х-8 и поступает в отстойник Е-11.

Нижний слой, который состоит на 90% из растворителя и на 10% из воды, является орошением К-5. Верхний слой — вода, содержащая 6–9% растворителя. Эта вода направляется на промывку пропаном (на схеме не показано) для извлечения из нее фенола и крезола, а потом используется для получения водяного пара.

Регенерация растворителей из раствора асфальта на схеме не приведена.

Технологический режим процесса

Температура, °С:

— деасфальтизации	40;
— экстракции	50;
— верха К-1, К-6	65–85;
— низа К-1, К-6	300–325;
— верха К-2, К-8	270–280;
— низа К-2, К-8	280–320.

Давление, МПа:

— деасфальтизации	2,2–2,5;
— экстракции	2,1–2,4;
— регенерации пропана (1 ступень)	1,8;
— регенерации фенольно-крезольной смеси:	
2 ступень	0,5–0,6;
3 ступень	0,13;
4 ступень	0,09.

Материальный баланс процесса очистки парными растворителями гудрона ромашкинской нефти [в % (масс.)]

Поступило		Получено	
Гудрон	100,0	Рафинат	30,1
		Экстракт	33,8
		Асфальт	35,8
		Потери	0,3
Итого	100	Итого	100,0

Аппаратура

Основной аппарат — смеситель-отстойник (рис. 74). Экстрактный и рафинатный растворы через центральный ввод поступают в смесительную каме-

ру, расположенную внутри отстойника. Штуцер вывода экстрактного раствора находится в нижней части отстойника, штуцер вывода рафинатного раствора — в верхней части. Размеры отдельного аппарата зависят от производительности установки. Обычно производительность 1 м³ экстракционной системы составляет 0,7–0,8 м³/ч суммы объемов сырья, пропана и фенол-крезольной смеси.

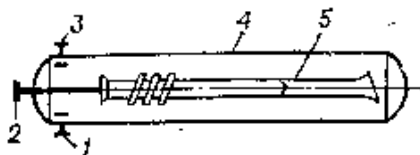


Рис. 74

Смеситель отстойник:

1 — штуцер для вывода экстрактного раствора; 2 — штуцер для ввода экстрактного и рафинатного растворов; 3 — штуцер для вывода рафинатного раствора; 4 — корпус; 5 — камера смешения.

Процесс очистки парными растворителями характеризуется большими эксплуатационными расходами, поскольку на 1 кг сырья применяется 7–8 кг растворителя, но позволяет получать более высокие выходы рафината лучшего качества, чем при последовательной деасфальтизации и селективной очистке фенолом.

Примерные технико-экономические показатели на 1 т рафината из гудрона ромашкинской нефти

Пропан, кг	2,7–3,7.
Фенол, кг	0,4–0,6.
Крезол, кг	1,0–1,5.
Пар, ГДж	363,6–1070,6.
Вода оборотная, м ³	81,2–105.
Электроэнергия, МДж	179,3–230,4.
Топливо, кг	89,7–102.

10.6. Депарафинизация масел

Рафинаты селективной очистки, полученные из парафинистых нефтей, содержат твердые высокомолекулярные углеводороды, которые при понижении температуры выделяются в виде кристаллов. Вследствие этого масла теряют подвижность и становятся непригодными к эксплуатации в условиях низких температур.

Для получения масел, пригодных для применения при –15, –30°C и даже при еще более низких температурах, рафинаты селективной очистки необходимо подвергнуть депарафинизации — удалению твердых углеводородов. Это осуществляется путем вымораживания твердых углеводородов из раствора рафината в специально подобранном растворителе.

Рафинаты селективной очистки дистиллятных масляных фракций содержат преимущественно твердые высокомолекулярные алканы с нормальной или

слаборазветвленной цепью атомов углерода. Эти углеводороды выпадают при охлаждении в виде крупных кристаллов правильной формы. Твердый продукт, выделяемый из дистиллятных масел, называется гачем.

Рафинаты селективной очистки остаточных масляных фракций содержат в основном твердые высокомолекулярные нафтеновые и ароматические углеводороды с длинными парафиновыми радикалами нормального или слаборазветвленного строения. Эти соединения осаждаются при понижении температуры в виде мелких игольчатых кристаллов. Твердый продукт, выделяемый из остаточных масел, называется петролатумом. Твердые углеводороды частично растворены в масляной фракции, а частично взвешены в виде очень мелких кристаллов.

Процесс депарафинизации осуществляют при глубоком охлаждении как с применением селективных растворителей, так и в бензинах. Однако в последнем случае кристаллы твердых углеводородов получаются мелкими, неправильной формы и плохо отделяются от масла. Полнота очистки не достигается, поскольку в масле остается значительное количество твердых углеводородов, в то время как часть масла увлекается с твердым осадком.

Чтобы легко и полно выделить твердые углеводороды из рафината, необходимо получить крупные и возможно более правильные кристаллы. Следовательно, одной из задач процесса является создание благоприятных условий для роста кристаллов. На рост кристаллов влияют следующие факторы:

- вязкость раствора — высокая вязкость раствора препятствует росту кристаллов;

- скорость охлаждения раствора (в °С/ч) — при большой скорости охлаждения кристаллы не успевают вырасти, вместо малого числа крупных кристаллов образуется большое число мелких кристаллов;

- концентрация твердых углеводородов в растворе — слишком большое разбавление замедляет рост кристаллов, так как увеличивается путь молекул твердых углеводородов до встречи друг с другом.

Большое число центров кристаллизации в растворе (а ими могут быть частицы диспергированных твердых углеводородов) также способствует образованию мелких кристаллов. Для уничтожения центров кристаллизации сырье перед началом процесса нагревают до температуры, на 15–20°С превышающей температуру плавления твердых углеводородов, которые после расплавления полностью растворяются в масле.

Растворители. Селективные растворители, применяемые в процессе депарафинизации, должны хорошо растворять ценные углеводороды масляной фракции и почти не растворять твердых углеводородов. Смешение масляной фракции с растворителем улучшает условия выделения твердых углеводородов, ранее растворенных в масляной фракции, при последующем охлаждении. Уменьшение вязкости раствора способствует укрупнению кристаллов.

К растворителям депарафинизации, кроме общих требований к избирательным растворителям, предъявляются и специфические требования, связанные с уменьшением эксплуатационных затрат. Эти растворители «должны допускать» высокие скорости охлаждения и отделения раствора масла от твердых

углеводородов и обладать к тому же низким температурным эффектом депарафинизации (ТЭД). Температурным эффектом или температурным градиентом депарафинизации называется разность между требуемой температурой застывания депарафинированного масла и температурой охлаждения раствора, которая обеспечивает необходимую температуру застывания. Низкий ТЭД приводит к уменьшению расходов на охлаждение раствора, а высокие скорости охлаждения и разделения позволяют уменьшить размеры аппаратов.

В качестве растворителей депарафинизации применяют легкий бензин, сжиженный пропан, дихлорэтан, кетоны.

В настоящее время наиболее распространен процесс депарафинизации с использованием кетонов: ацетона и метилэтилкетона (МЭК). Кетоны совсем не растворяют твердых углеводородов и в то же время плохо растворяют масла. Для повышения растворяющей способности по отношению к маслам к кетонам добавляют толуол или его смесь с бензолом. Температурный эффект депарафинизации смесью кетонов с толуолом невысок: от 10 до 0°С. Кетоны допускают высокие скорости охлаждения (100°С/ч) и фильтрования [70–100 кг/(м²·ч) по сырью].

Перспективными растворителями являются высокомолекулярные кетоны, такие как метилизобутилкетон. Масла в этих кетонах растворяются настолько хорошо, что можно отказаться от добавления ароматических растворителей. Отсутствие бензола и толуола в растворителе уменьшает величину ТЭД, повышает скорость фильтрования и выход масла. Применение однокомпонентного растворителя упрощает эксплуатацию установки.

Параметры процесса и качество целевого продукта. К основным параметрам процесса депарафинизации с использованием растворителей относятся состав растворителя, соотношение растворитель — сырье, скорость охлаждения, температура депарафинизации.

Изменение состава растворителя (изменение соотношения толуол — кетоны) позволяет варьировать селективность смешанного растворителя. Увеличение содержания кетонов в смеси приводит к понижению температуры застывания, но выход депарафинированного масла при этом снижается. Наоборот, увеличение содержания толуола повышает температуру застывания, но способствует увеличению выхода масла. Обычно растворитель содержит от 25 до 50% (масс.) кетонов.

Соотношение между растворителем и сырьем подбирается в зависимости от вязкости сырья, чем выше вязкость сырья, тем больше приходится применять растворителя. Однако разбавление сырья растворителем не должно быть чрезмерным, поскольку может вызвать повышение температуры застывания масла в результате увеличения количества растворенных твердых углеводородов пропорционально возросшему количеству растворителя, при этом также ухудшается ТЭД. На практике применяют разбавление от 1,5:1 (для маловязких дистиллятных масел) до 4,5:1 (для вязких остаточных масел).

Ниже показано качество исходного сырья и продуктов депарафинизации.

У депарафинированного масла температура застывания снижается на 40–60°C, а коксуемость и вязкость повышаются, так как удаляемые твердые углеводороды имеют очень малую вязкость и коксуемость.

	Рафинат ромашкинской нефти (320–450°C)	Депарафинизированное масло	Гач
Плотность ρ_4^{20}	0,859	0,864	0,822
Вязкость при 50°C, мм ² /с	2,4	4,89	—
Коксуемость, % (масс.)	0,02–0,06	0,08–10	—
Температура застывания, °C	32–45	–10 ÷ –20	46–50
Содержание серы, %	0,7–0,8	0,9–1,0	0,11

При депарафинизации смесь охлаждается в две стадии. Первую стадию (до температуры, на несколько градусов превышающей температуру помутнения) можно проводить быстро. Вторая стадия — от начала помутнения до температуры, при которой происходит основная кристаллизация, — должна протекать достаточно медленно (со скоростью не более 60–80°C/ч). Окончательное охлаждение до температуры фильтрования проводят гораздо интенсивнее.

Порядок смешения сырья с растворителем также влияет на характер образования кристаллов. При депарафинизации дистиллятного сырья, особенно легкого, лучшая кристаллическая структура образуется при охлаждении вначале сырья с небольшим количеством растворителя или без него. При депарафинизации остаточного сырья до начала охлаждения к сырью прибавляют весь растворитель, что предотвращает образование мелких кристаллов наиболее высокоплавких парафинов.

Технологическая схема

Установка депарафинизации состоит из следующих отделений: 1) отделение кристаллизации и фильтрования; 2) отделение регенерации растворителя; 3) холодильное отделение и система инертного газа.

Технологическая схема первого и второго отделений депарафинизации рафината селективной очистки дистиллятной масляной фракции приводится на рисунке 75.

В отделении кристаллизации и фильтрования (рис. 75а) сырье насосом Н-1 через подогреватель Т-1 и водяной холодильник Х-1 подается в регенеративный кристаллизатор Кр-1, где охлаждается раствором депарафинированного масла. Затем сырье смешивается с охлажденным влажным растворителем и циркулирующим фильтратом и поступает в кристаллизатор Кр-2, где охлаждается жидким аммиаком, после чего снова смешивается с порцией охлажденного влажного растворителя, а также с порцией охлажденного сухого растворителя. Кристаллы твердых углеводородов выпадают из раствора. Суспензия кристаллов твердых углеводородов в растворе масла направляется в питательную емкость I ступени фильтрования Е-1, откуда перетекает в барабанный фильтр I ступени Ф-1.

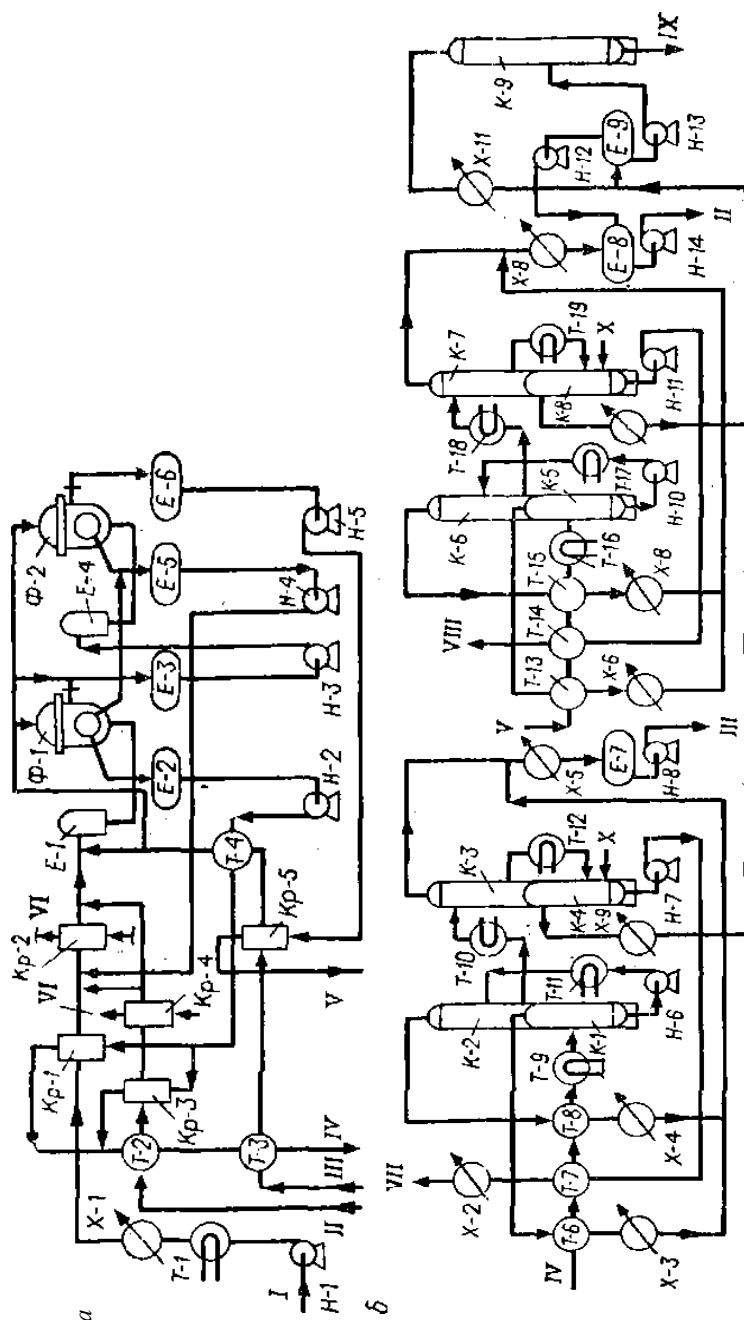


Рис. 75

Технологическая схема установки депарафинизации масел с применением кетонно-толуольной смеси:

a — отделение кристаллизации; *б* — отделение регенерации растворителя; I — сырье; II — влажный растворитель; III — сухой растворитель; IV — раствор депарафинированного масла; V — раствор гача; VI — аммиак; VII — депарафинированное масло; VIII — гач; IX — вода; X — водяной пар.

В фильтре Ф-1 твердые углеводороды осаждаются в виде лепешки на барабане фильтра, а фильтрат просачивается внутрь барабана и собирается в емкости депарафинированного масла Е-2. Раствор депарафината через кристаллизаторы Кр-1, Кр-3 и теплообменники Т-2, Т-3, Т-4, где нагревается за счет охлаждения сырья, сухого растворителя и влажного растворителя, направляется в отделение регенерации растворителя. Лепешка гача на барабане фильтра Ф-1 промывается от увлеченного масла порцией сухого растворителя, и фильтрат собирается в емкости некондиционного депарафинированного масла Е-5.

Срезанный ножом с барабана гач шнеком продавливается в емкость Е-3, куда также поступает порция сухого растворителя для разбавления гача. Из емкости Е-3 раствор гача насосом Н-3 переводится в питательную емкость фильтра II ступени Е-4, откуда перетекает в фильтр II ступени Ф-2. Твердые углеводороды остаются в виде лепешки на барабане Ф-2, а фильтрат — некондиционный депарафинат — собирается в емкости Е-5. Лепешка, так же как в фильтре I ступени, промывается порцией сухого растворителя. Некондиционное депарафинированное масло насосом Н-4 добавляется к сырью перед кристаллизатором Кр-2. Гач удаляется из фильтра II ступени точно так же, как из фильтра I ступени. Раствор гача собирается в емкости Е-6, из которой насосом Н-5 направляется через кристаллизатор Кр-5 в отделение регенерации растворителя. В гаче содержатся кристаллы льда, попавшие в него из влажного растворителя.

В отделении регенерации растворителя (рис. 75б) отгон растворителя от депарафинированного масла осуществляется в четыре ступени. Раствор депарафинированного масла нагревается в теплообменниках Т-6, Т-7, Т-8 и пароподогревателе Т-9 и поступает последовательно в колонны К-1, К-2, К-3 и К-4. В низ колонны К-4 подается водяной пар. Депарафинированное масло с низа колонны К-4 через теплообменник Т-7 и холодильник Х-2 отводится с установки. С верха колонн К-1, К-2 и К-3 уходят пары сухого растворителя, конденсируются, охлаждаются и поступают в емкость сухого растворителя Е-7, откуда насосом Н-8 сухой растворитель возвращается в отделение кристаллизации.

Отгон растворителя от гача также происходит в четыре ступени, в колоннах К-5, К-6, К-7 и К-8. С верха колонн К-5, К-6 и К-7 уходят пары влажного растворителя, конденсируются и охлаждаются. Влажный растворитель собирается в емкости Е-8, откуда насосом Н-14 возвращается в отделение кристаллизации.

С верха колонн К-4 и К-8 уходят пары растворителя и водяной пар. После охлаждения и конденсации растворитель и вода поступают в емкость Е-9, где происходит расслоение жидкости. Верхний слой — влажный растворитель — насосом Н-12 перекачивается в емкость Е-8. Нижний слой, содержащий 15% метилэтил-кетона, подается насосом Н-13 в кетонную колонну К-9, с низа которой отводится в канализацию вода, а с верха азеотропная смесь метилэтилкетона и воды через конденсатор Х-11 поступает обратно в емкость Е-9.

Для просушки (отдувки) лепешки от растворителя в фильтрах, а также для создания подушки в емкостях с растворителем применяется инертный газ.

В холодильном отделении осуществляется охлаждение сырья, растворителя и инертного газа на холодильной установке со схемой непосредственного испарения хладагента (аммиака, пропана, этана) в кристаллизаторах при -35 и -43°C .

Технологический режим процесса

Температура термообработки, $^{\circ}\text{C}$	60–80.
I ступени охлаждения (водой)	20–30.
I ступени фильтрования	–25.
II ступени фильтрования	–10.
Давление в кожухе вакуум-филтра, МПа	0,101.
Вакуум в барабане вакуум-фильтр, МПа	0,015–0,03.
Градиент депарафинизации, $^{\circ}\text{C}$	5–10.
Скорость фильтрования по сырью, $\text{кг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$	90.

Материальный баланс установки депарафинизации рафинатов селективной очистки фракций смеси нефтей типа ромашкинской [в % (масс.)]

	Дистиллятная фракция (420–500 $^{\circ}\text{C}$) при -15°C	Остаточная фракция (выше 500 $^{\circ}\text{C}$) при 0°C
Поступило		
Сырье	100,0	100,0
Получено		
Депарафинированное масло	76,0	65,0
Гач или петролатум	23,0	34,0
Потери	1,0	1,0
Итого	100,0	100,0

Производительность установки составляет примерно 210 тыс. т/год на остаточном и 240 тыс. т/год на дистиллятном сырье, т. е. производительность установок депарафинизации на дистиллятном сырье на 25–30% выше, чем на остаточном, а скорость фильтрования (по маслу) в зависимости от типа нефти соответственно выше на 25–40%.

Аппаратура

Аммиачный кристаллизатор (рис. 76) представляет собой холодильник типа труба в трубе. Жидкий аммиак, поступающий во внешние трубы из расположенного сверху бака, испаряется, а пары его по отводным коллекторам вновь собираются в верхней части бака, откуда отсасываются в холодильное отделение. Во внутренние трубы подается охлаждаемый раствор сырья. Чтобы выделяющийся гач не прилипал к стенкам, внутри каждой трубы установлен вал со скребками. Все валы приводятся в движение от электродвигателя.

В регенеративных кристаллизаторах во внешние трубы подается раствор депарафинированного масла.

Ниже приведена краткая техническая характеристика аммиачного (I) и регенеративного (II) кристаллизаторов.

	I	II
Поверхность охлаждения, м^2	70	85
Коэффициент теплопередачи, $\text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{C})$	176–230	50–140

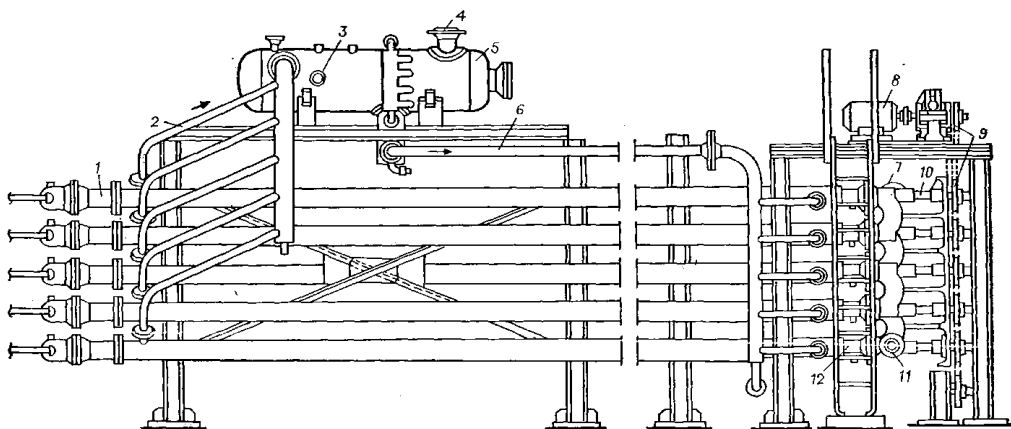


Рис. 76

Аммиачный кристаллизатор:

1 — трубы для аммиака (внешние); 2 — трубы для ввода паров аммиака на аппарате в бак; 3 — штуцер для ввода жидкого аммиака в бак; 4 — штуцер для вывода паров аммиака; 5 — бак для аммиака; 6 — коллектор для ввода аммиака в трубы кристаллизатора; 7 — штуцер для ввода раствора сырья; 8 — электродвигатель; 9 — муфта привода вала; 10 — вал со скребками; 11 — штуцер для вывода раствора сырья; 12 — трубы для продукта (внутренние).

Барабанный вакуум-фильтр (рис. 77) — непрерывно действующий аппарат с поверхностью фильтрования 50 м, диаметром барабана 3 м и длиной 5,4 м. Частота вращения барабана 0,21–0,5 об/мин. Уровень жидкости в корпусе поддерживается таким, чтобы было погружено 60% поверхности барабана. Примерно через 30–36 ч ткань фильтра промывается горячим растворителем.

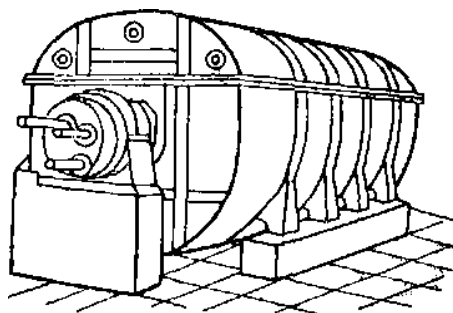


Рис. 77

Общий вид барабанного вакуум-фильтра

Контроль и регулирование процесса

Для нормальной работы установки важно поддерживать постоянную температуру сырья на входе в фильтры. Эта температура перед фильтрами I ступени определяется расходом аммиака в аммиачные кристаллизаторы.

Температура продукта перед фильтрами II ступени зависит от температуры растворителя, поступающего на разбавление гача I ступени, и растворителя, применяемого для промывки на I и II ступенях. Уровень сырья в фильтрах ре-

гулируется клапанами на линиях подачи сырья из питательной емкости в фильтр.

Техника безопасности. Растворители депарафинизации и аммиак взрывоопасны и токсичны. Поэтому аппаратура и трубопроводы должны быть герметизированы. Емкости для хранения растворителя и растворов фильтратов, а также фильтры подпитываются инертным газом для предотвращения образования взрывоопасной смеси паров с воздухом.

**Примерные технико-экономические показатели
на 1 т депарафинированного масла ($T_{\text{заст}} = -15^{\circ}\text{C}$)**

Толуол, кг	1,5.
Метилэтилкетон, кг	2,0.
Бензол, кг	1,5.
Инертный газ, кг	2,9.
Аммиак, кг	0,05.
Водяной пар, ГДж	50–54.
Вода обратная, м ³	51,7.
Электроэнергия, МДж	720.

Арктические и трансформаторные масла с температурой застывания -60°C получают в процессе глубокой депарафинизации. При этом используют две ступени охлаждения. На первой ступени применяют аммиак, на второй — сжиженный этан.

10.7. Адсорбционная очистка масел

Адсорбционная очистка масел основана на способности адсорбентов избирательно извлекать из масел смолистые и сернистые соединения, непредельные и полициклические ароматические углеводороды, а также органические кислоты, остатки серной кислоты и растворителей. В результате очистки улучшаются цвет масла, его стабильность, индекс вязкости, коксуемость.

В качестве адсорбентов при очистке масел, как и при очистке топлив, применяют природные глины (отбеливающие земли) и искусственные алюмосиликаты. Природные глины перед употреблением активируют серной или соляной кислотой и высушивают.

В технологии производства масел (и парафинов) адсорбенты наиболее широко применяют для доочистки продуктов от остатков нежелательных компонентов: солей нафтеновых кислот и сульфо-кислот, кислых гудронов, серной кислоты, избирательных растворителей и смол.

В промышленности получили распространение следующие способы очистки: 1) контактная очистка с тонко измельченным адсорбентом; 2) перколяция, или фильтрование через слой гранулированного адсорбента.

Контактная очистка

При контактной очистке масла смешиваются с тонко измельченной отбеливающей землей. Поскольку активность адсорбента зависит от степени его

измельчения, применяют глину очень тонкого помола. Чтобы снизить вязкость масла и улучшить его проникновение в поры адсорбента, масло нагревают.

Температура процесса зависит от качества сырья, природы адсорбента и требуемой степени очистки готового продукта.

Чаще всего легкие дистиллятные масла подвергают контактированию при 80–120°C, средние — при 140–170°C, остаточные — при 180–220°C. На эффективность процесса влияет также продолжительность контакта масла с глиной. Чаще всего время контакта составляет 20–25 мин.

К достоинствам процесса следует отнести возможность легко регулировать степень очистки, определяемую цветом готового продукта, путем изменения температуры процесса и соотношения адсорбент — масло. Сырье очищается непрерывно, вредные примеси извлекаются все сразу. К недостаткам процесса относятся: трудность регенерации адсорбента, потери масла с адсорбентом [30–40% (масс.) от адсорбента], частичное разложение масла вследствие того, что при высоких температурах природные алюмосиликаты проявляют крекирующую способность. Кроме того, в ряде случаев контактная очистка не позволяет получить масла достаточно высокого качества по цвету. Адсорбент не регенерируется на установке.

Технологическая схема

Технологическая схема процесса адсорбционной очистки масел контактным способом приводится на рисунке 78.

Масло, поступающее на установку для доочистки, подается сырьевым насосом Н-1 через теплообменник Т-1 в блок пылеприготовления БП, где в поток масла дозируется адсорбент. Смесь масла с глиной поступает в смеситель А-1, оборудованный турбинной мешалкой. Из смесителя А-1 смесь насосом Н-2 подается в трубчатый нагреватель П-1 и оттуда в испарительную колонну К-1, в которой от масла и глины отпариваются вода, продукты разложения масла, остатки избирательных растворителей и газы разложения. В низ колонны К-1 для улучшения отпарки и перемешивания суспензии вводится водяной пар.

Пары отгона с верха колонны К-1 направляются в конденсатор отгона Х-1, где охлаждаются до 105°C. При этом конденсируются только углеводороды, конденсат и пары воды поступают в сепаратор С-1, с низа которого часть жидкого отгона насосом Н-4 возвращается на орошение колонны К-1, а основное количество отводится с установки. Водяные пары с верха сепаратора С-1 поступают в охлаждаемый водой конденсатор смешения Х-2, конденсируются и сбрасываются в канализацию.

С низа колонны К-1 суспензия адсорбента в масле насосом Н-3 частично возвращается в колонну К-1 для предотвращения выпадения глины из масла. Другая часть направляется через теплообменник Т-1 в пневматический смеситель А-2, откуда насосом Н-5 подается на дисковый фильтр Ф-1. Здесь происходит грубое отделение масла от глины. Масло через холодильник Х-3 поступает в пневматический смеситель А-3, откуда с помощью насоса Н-6 продавливается через рамный фильтр Ф-2 для тонкой очистки масла от глины. Из фильтра Ф-2 масло поступает в емкость Е-1, откуда насосом Н-7 отводится с уста-

новки. Глина периодически удаляется из фильтров и направляется или на регенерацию адсорбента или в отвал.

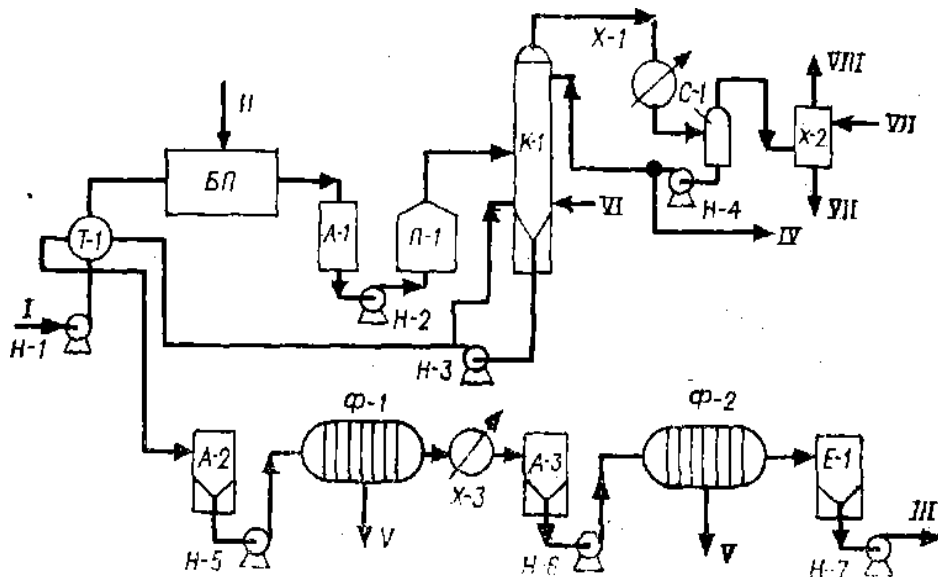


Рис. 78

Технологическая схема установки контактной очистки масел:

I — сырье; *II* — глина; *III* — очищенное масло; *IV* — отгон; *V* — глина в отвал; *VI* — водяной пар; *VII* — вода; *VIII* — неконденсированные газы.

Технологический режим установки

Температура, °С:

- сырья после Т-1 80;
- суспензии масла и глины после П-1 145–160;
- верха колонны К-1 120–140;
- суспензии масла после Т-1 95–120;
- суспензии масла после Х-3 110.

Время пребывания суспензии масла в печи, мин 6–7.

Расход глины, % (масс.) на сырье:

- при очистке дистиллятных масел 3–10;
- при очистке остаточных масел 10–25.

Чтобы уменьшить потери масла, увлекаемого глиной, обычно глину промывают каким-либо растворителем, например тяжелым бензином.

Материальный баланс контактной очистки дистиллятных и остаточных масел [в % (масс.)]

	Дистиллятное масло	Остаточное масло
Поступило		
Масло	100,0	100,0
Сухая глина	5,0	10,0
Растворитель	2,0	2,0
Итого	107,0	112,0

Продолжение табл.

	Дистиллятное масло	Остаточное масло
Получено		
Очищенное масло	95,0	91,5
Отмытое масло	3,8	7,8
Отгон	1,0	0,2
Растворитель	2,0	2,0
Вода	0,5	1,0
Глина в отвал	4,7	9,5
Итого	107,0	112,0

Аппаратура

Смеситель, предназначенный для получения однофазной смеси масла с глиной, представляет собой цилиндрический стальной аппарат сварной конструкции высотой 5 м и диаметром 2,2 м, снабженный устройством для перемешивания. Внутри смесителя имеется вертикальный вал с четырьмя лопастными турбинными колесами, вращающимися по часовой стрелке внутри неподвижно закрепленных кольцеобразных лопастных колес. При работе турбомешалки создается вихревое движение содержимого смесителя. Турбомешалка приводится в движение электромотором, установленным на крышке смесителя.

Дисковый фильтр служит для грубого отделения масла от глины. Масло фильтруется под давлением 0,3–0,4 МПа, которое создается насосом. По конструкции дисковый фильтр-пресс представляет собой горизонтальный стальной цилиндр, состоящий из верхней и нижней половин. Нижняя часть жестко закреплена на стойках, верхняя откидывается на шарнирах. Внутри к верхней крышке крепятся 36 фильтрующих элементов (дисков) диаметром 900 мм, состоящих из обруча, на который с двух сторон натянуты крупная железная сетка, мелкая железная сетка и ткань из монель-металла. Внутри диска имеется выводная трубка. Масло в смеси с глиной поступает в кожух, откуда просачивается внутрь дисков и по трубкам выводится в коллектор масла.

Рамный фильтр-пресс служит для полного извлечения из масла самых мелких частиц глины. Фильтрующей поверхностью является бумага и ткань.

Колонна-испаритель оборудована семью ректификационными тарелками. Особенностью колонны является коническое нижнее днище, обеспечивающее полный вывод глины из аппарата.

Примерные технико-экономические показатели на 1 т очищенного масла

Адсорбент, кг	30–200.
Пар, ГДж	155–210.
Вода оборотная, м ³	2,1–2,8.
Электроэнергия, МДж	19,8–23,4.
Топливо, кг	0,1–0,3.

Метод перколяции

Через слой гранулированного адсорбента осуществляется фильтрование как на неподвижном, так и на движущемся адсорбенте. В первом случае масло в чистом виде или в растворе тяжелого бензина фильтруется через неподвижный слой глины с частицами размером 0,3–2 мм.

Фильтр представляет собой вертикальный пустотелый цилиндрический аппарат, заполненный адсорбентом. Первые порции масла очищаются очень глубоко. По мере того как адсорбент насыщается извлекаемыми из масла веществами, полнота очистки падает. Весь фильтрат собирается в одну емкость и перемешивается. Поэтому качество фильтрата получается усредненным. По окончании фильтрования адсорбент промывается растворителем (тяжелым бензином) для извлечения из фильтра остатков масла. Затем для удаления растворителя фильтр пропаривается водяным паром. После промывки и пропарки адсорбент выгружается и заменяется свежим.

Основные недостатки метода перколяции на неподвижном адсорбенте — трудоемкость и громоздкость. Основные преимущества — мягкие условия очистки при температурах от 20 до 100°C, отсутствие разложения углеводородов масла. Метод применяется в основном для доочистки масел.

Непрерывный процесс адсорбционной очистки и доочистки масел с использованием растворителя происходит в противотоке на движущемся синтетическом алюмосиликатном адсорбенте с размером зерен 0,25–0,8 мм. Растворитель — бензиновая фракция 80–120°C, содержащая 3–5% ароматических углеводородов. В стадии адсорбции растворитель применяется для снижения вязкости масла, в стадии промывки служит десорбентом. Адсорбент подвергается непрерывной окислительной регенерации непосредственно на установке.

Результаты адсорбционной доочистки на движущемся адсорбенте рафинатов селективной очистки дистиллятных и остаточных масел сернистых нефтей приведены в таблице 21.

Таблица 21

Характеристика масел из сернистых нефтей до и после адсорбционной доочистки при соотношении адсорбент — сырье = 0,5:1

Показатели	Дистиллятное масло фенольной очистки		Остаточное масло фенольной очистки		Остаточное масло фурфурольной очистки	
	исходное	после до-очистки	исходное	после до-очистки	исходное	после до-очистки
Выход масла, % (масс.)	—	91,5	—	94,0	—	91,5
Вязкость при 100°C, мм ² /с	10,6	10,1	19,7	18,5	25,8	22,3
Индекс вязкости	80	85	85	90	81	83
Коксуемость, % (масс.)	0,29	0,10	0,55	0,30	0,8	0,46

Технологическая схема

Технологическая схема процесса непрерывной адсорбционной очистки с окислительной регенерацией адсорбента приводится на рисунке 79.

Сырье и растворитель смешиваются на входе в нижнюю часть адсорбера А-2, при этом раствор движется снизу вверх, а сверху в адсорбер входит циркулирующий адсорбент и опускается вниз противотоком к раствору сырья. Адсорбент извлекает из сырья смолы и полициклические ароматические углеводороды. Раствор очищенного масла (раствор рафината-1) с верха адсорбера А-2 направляется на регенерацию растворителя, осуществляемую в две ступени в колоннах К-1 и К-2.

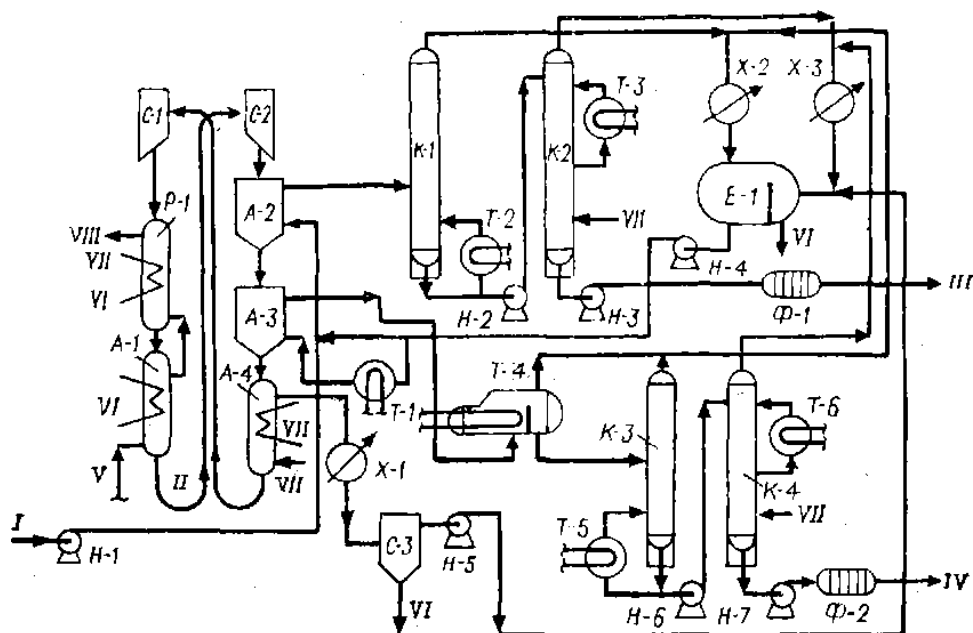


Рис. 79

Технологическая схема установки непрерывной адсорбционной очистки масел:

I — сырье; *II* — адсорбент; *III* — рафинат-1; *IV* — рафинат-2; *V* — воздух; *VI* — вода; *VII* — водяной пар; *VIII* — дымовые газы.

Суспензия адсорбента, насыщенного извлеченными веществами, в растворителе из адсорбера А-2 поступает нисходящим потоком в десорбер А-3, где промывается восходящим потоком теплого растворителя, подаваемого в нижнюю часть десорбера А-3. Теплый растворитель вытесняет с поверхности адсорбента ароматизированный рафинат-2. Раствор рафината-2 уходит с верха десорбера А-3 и подвергается трехступенчатой отгонке от растворителя, которая проводится в кипятильнике Т-4, колоннах К-3 и К-4.

С низа десорбера А-3 суспензия адсорбента, насыщенного смолами, перетекает в паровую сушилку с кипящим слоем А-4, где от адсорбента водяным паром отпаривается растворитель.

Высушенный адсорбент подается при помощи пневмотранспорта в сепаратор пневмовзвеси С-1, откуда стекает в ступенчато-противоточный регенератор Р-1. В регенераторе смола выжигается с поверхности адсорбента. Воздух нагнетается противотоком адсорбенту в низ регенератора Р-1, дымовые газы уходят с верха регенератора Р-1 в котел-утилизатор.

С низа регенератора Р-1 регенерированный адсорбент направляется в холодильник с кипящим слоем А-1, где охлаждается в результате отвода тепла водой через змеевик, а также нагрева воздуха, поступающего на регенерацию через А-1 в Р-1. С низа холодильника А-1 адсорбент при помощи пневмотранспорта подается в сепаратор пневмовзвеси С-2, откуда вновь направляется в адсорбер А-2.

Технологический режим установки

	Дистиллят	Деасфальтизат
Соотношение адсорбент — сырье при очистке	2:1	
адсорбент — сырье при доочистке	0,2:1	
растворитель — сырье на разбавление	1:1	
адсорбент — растворитель на десорбцию	1:2	
Температура, °С		
адсорбция	40–50	
десорбция	75–80	
сушка адсорбента	150	
выжиг смол	650	
Давление процесса, МПа	0,1–0,14	

Материальный баланс непрерывной адсорбционной очистки масел [в % (масс.)]

	Очистка дистиллята	Очистка деасфальтизата	Доочистка дистиллятных и остаточных масел
Поступило			
Сырье	100	100	100
Получено			
Рафинат-1 (очищенное масло)	72,7	65,7	94,0
Рафинат-2 (ароматизированный продукт)	16,8	18,8	6,0
Выжигаемые смолы и потери	10,5	15,5	—
Итого	100,0	100,0	100,0

Рафинат-2 в отличие от экстрактов селективной очистки не содержит смолистых веществ и представляет собой высококонцентрированные ароматические углеводороды и их производные, в том числе сероароматические соединения. Последние используют в качестве наполнителей и пластификаторов при производстве резины, теплоносителей, газостойких конденсаторных масел, а также компонентов при получении присадок.

Примерные технико-экономические показатели на 1 т очищенного масла (при очистке деасфальтизата)

Адсорбент, кг	2,3.
Растворитель, кг	163.
Пар, ГДж	2514.
Вода обратная, м ³	178,0.
Вода химически очищенная, м ³	4,0.
Электроэнергия, МДж	550.

10.8. Сернокислотная и щелочная очистка масел

Товарные масла из дистиллятных и остаточных фракций бакинских и эмбенских нефтей, содержащих незначительное количество смол, в промышлен-

ности до сих пор получают в результате сернокислотной очистки, выщелачивания и контактной очистки отбеливающими землями.

Сернокислотная очистка масел

При обработке серной кислотой из масляной фракции удаляются смолисто-асфальтеновые вещества, непредельные углеводороды, нафтеновые кислоты, частично азотистые и сернистые соединения, полициклические ароматические углеводороды.

Масляная фракция, обработанная серной кислотой, расслаивается на два слоя. Нижний слой — кислый гудрон — состоит из продуктов реакции, избытка кислоты, соединений, растворившихся в кислоте, и масла, механически увлеченного в нижний слой.

Верхний слой — кислое масло — составляют углеводороды масла и незначительное количество продуктов реакции и кислоты, растворенных в масле.

Параметры сернокислотной очистки (а также защелачивания и водной промывки), которые зависят от химического состава и вязкости сырья и от требуемого качества очищенного продукта, в каждом отдельном случае подбираются опытным путем.

Результаты очистки зависят от температуры очистки, продолжительности контакта масла с кислотой, концентрации и расхода серной кислоты, порядка введения кислоты.

Температура очистки. Очистку масел серной кислотой следует вести при возможно более низких температурах. Повышение температуры усиливает реакцию образования сульфокислот, что приводит к большим потерям; кроме того, при более высокой температуре усиливается растворение гудрона в кислом масле, отчего ухудшается цвет товарного продукта. Кислый гудрон в результате превращения смол в асфальтены становится твердым и хрупким, его трудно спустить через нижний штуцер аппарата.

Однако вязкие масла очищать при низких температурах затруднительно из-за плохого смешения кислоты с маслом и ухудшения условий осаждения кислого гудрона.

На практике очистку проводят при следующих температурах.

Вязкость масла при 50°C, мм ² /с	18–25	10–17	6–9	3–5	2–2,5
Температура очистки, °C	55–60	45–50	40	30–35	20–25

Концентрация и расход кислоты. Серная кислота, применяемая для очистки, имеет концентрацию от 92 до 96%. Активность серной кислоты значительно снижается при крепости ее ниже 90%. Дымящая серная кислота вызывает усиленное образование сульфокислот. Ее применяют только для получения бесцветных (медицинских, парфюмерных) масел. В результате очистки крепость кислоты падает. Кислый гудрон содержит от 25 до 70% непрореагировавшей серной кислоты.

Расход серной кислоты на очистку зависит как от качества сырья, так и от требуемой степени очистки. С увеличением расхода кислоты цвет масла улучшается. Расход кислоты при очистке дистиллятных масел составляет 3–10% (масс.), при очистке остаточных масел расход кислоты возрастает до 15–20%

(масс.). Расход дымящей серной кислоты на очистку парфюмерных и медицинских масел доходит до 50–60% (масс.).

Порядок обработки кислотой. Очищаемый продукт обычно содержит влагу, которая разбавляет кислоту и снижает ее эффективность. Поэтому перед очисткой масло подсушивают, применяя для осушки 0,25–2% (масс.) той же серной кислоты, что и для очистки. После подсушки кислый гудрон удаляют и далее обрабатывают масло порциями кислоты по 3–4% (масс.), каждый раз тщательно осажая и отделяя кислый гудрон. Остаточные масла очищают в один прием из-за плохого осаждения кислого гудрона.

Продолжительность контакта. Время контакта зависит от интенсивности перемешивания и условий удаления кислого гудрона. При слишком длительном перемешивании кислый гудрон частично растворяется в масле. В аппаратах вместимостью 25–100 т перемешивание продолжается от 30 до 70 мин.

Время отстоя кислого гудрона должно быть как можно меньше (4–8 ч при использовании осадителей). Поэтому температуру очистки выбирают с учетом вязкости среды. Для ускорения осаждения применяют коагулянты: 6–9%-й раствор едкого натра, раствор жидкого стекла, холодную воду. Эти вещества добавляют после окончания перемешивания масла с кислотой.

Аппаратура

Основной аппарат — цилиндрическая емкость с коническим днищем объемом от 25 до 250 м³. Перемешивание осуществляется воздухом. Аппарат оборудован паровой рубашкой в конусной части.

Щелочная очистка масел

В кислом масле содержатся сульфокислоты, следы серной кислоты, нефтяные кислоты. Эти продукты могут быть удалены из дистиллятных масел нейтрализацией 3–10%-м раствором щелочи, чаще всего едкого натра. Температура процесса 45–50°C. Содержащиеся в масле кислые продукты образуют соли и переходят в щелочной раствор. После отделения щелочных отходов масло промывают горячим паровым конденсатом для удаления остатков солей нефтяных кислот (мыл) и подсушивают воздухом. Расход щелочи составляет 0,2–1,5% (масс.) от кислого масла, потери масла при этом равны 2–5% (масс.).

Нейтрализация щелочью неприменима для высоковязких дистиллятных и для остаточных масел вследствие образования стойких эмульсий. Кислые вязкие масла нейтрализуются при контактной очистке отбеливающими землями.

Процесс защелачивания может быть периодическим или непрерывным.

Периодический процесс осуществляется в щелочной мешалке. В отличие от кислотных щелочные мешалки имеют внутренний защитный слой из винипласта или диабазовых плиток, так как слабокислая среда масла вызывает повышенную коррозию.

Непрерывный процесс происходит при давлении 0,6–1,0 МПа. Преимущества непрерывного процесса по сравнению с периодическим — значительное улучшение отстоя масла от щелочных стоков и уменьшение производственных потерь.

Технологическая схема

Технологическая схема непрерывного процесса щелочной очистки масел приводится на рисунке 80.

Сырье насосом Н-1 подается в теплообменник Т-1, нагревается до 50°C и поступает в печь П-1, откуда уходит с температурой $150\text{--}170^{\circ}\text{C}$. Далее оно контактирует в смесителе С-1 с $1\text{--}2,5\%$ -м раствором щелочи, подаваемым насосом Н-2. Смесь направляется в отстойник Е-1, где масло отстаивается от мыл и щелочи.

Щелочные отходы под собственным давлением после холодильника Х-1 при 70°C поступают в резервуары для последующего выделения нефтяных кислот.

С верха отстойника Е-1 выщелоченное масло с температурой $130\text{--}140^{\circ}\text{C}$ поступает в смеситель С-2, куда насосом Н-3 подается вода при 60°C . Смесь воды и масла разделяется в отстойнике Е-2, с низа которого промывная вода через холодильник Х-2 при 70°C поступает в резервуар для последующего выделения нефтяных кислот.

Выщелоченное и промытое масло с верха отстойника Е-2 попадает в теплообменник Т-1, где охлаждается сырьем до 80°C , а затем в колонну К-1 для просушки сжатым воздухом. С низа колонны К-1 выщелоченное масло отводится с установки.

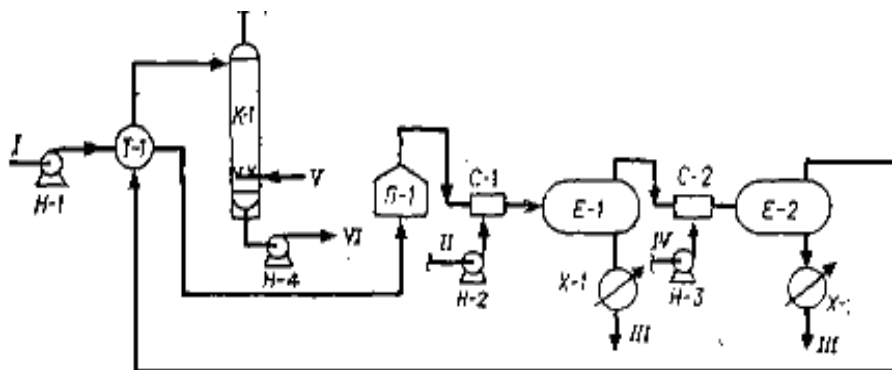


Рис. 80

Технологическая схема установки непрерывной щелочной очистки масла:

I — сырье; *II* — $2,5\%$ -й раствор едкого натра; *III* — щелочные отходы; *IV* — вода; *V* — воздух; *VI* — очищенное масло.

Процесс кислотно-щелочной очистки масел имеет ряд недостатков по сравнению с селективным методом очистки. Масла, очищенные серной кислотой, имеют более низкий (на $10\text{--}12$ единиц) индекс вязкости. Эффективно используется лишь $40\text{--}50\%$ кислоты. Кислый гудрон не находит достаточного применения. Потери масла с кислым гудроном весьма значительны и составляют $3\text{--}10\%$ (масс.) для дистиллятных и $25\text{--}30\%$ (масс.) для остаточных масел.

10.9. Гидроочистка масел

Цель процесса гидроочистки масел — улучшение цвета и стабильности, некоторое повышение индекса вязкости, значительное снижение содержания серы и кокса. Гидроочистка масел может эффективно применяться в различном сочетании с основными процессами масляного производства в зависимости от качества сырья и требований к готовым маслам. Обычно масла подвергают гидроочистке после очистки избирательными растворителями. В этом случае гидроочистка применяется вместо очистки отбеливающими землями (так называемая гидродоочистка масел).

Гидроочистке подвергают депарафинированные масла из дистиллятных рафинатов после очистки фенолом и фурфуролом, а также депарафинированные масла из остаточных фракций после деасфальтизации пропаном и фенольной очистки.

Кроме того, имеется положительный опыт применения процесса гидроочистки до и вместо селективной очистки. Энергетические масла, например из восточных нефтей Советского Союза, получаемые очисткой селективными растворителями, не обладают требуемой стабильностью против окисления. Применение гидрирования, наоборот, приводит к получению в этом случае высокостабильного масла. Масла, очищенные селективными растворителями, обладают более однородным составом и содержат меньше сернистых соединений, смол и полициклических ароматических углеводородов, чем неочищенные продукты тех же пределов выкипания. Это обстоятельство приводит к необходимости проводить гидрирование рафинатов в более мягких условиях.

Побочными продуктами гидроочистки являются сероводород, углеводородные газы и отгон (к. к. ниже 350°C). Сероводород используется для производства серы или серной кислоты, углеводородные газы применяются в качестве топлива непосредственно на установке, отгон добавляется к котельным топливам для снижения их вязкости.

Характеристика масляных дистиллятов до и после гидродоочистки приводится в таблице 22.

Таблица 22

Результаты гидроочистки моторных масел

Показатели	Масло ДС-8		Масло ДС-11		Остаточное масло	
	исходное	очищенное	исходное	очищенное	исходное	очищенное
Вязкость при 100°C, мм ² /с	8,3	7,9	10,5	9,7	21	20,8
Индекс вязкости	85	88	82	84	—	—
Содержание серы, % (масс.)	1,1	0,6	1,1	0,7	1,0	0,8
Коксуемость, % (масс.)	0,16	0,1	—	—	0,45	0,27
Цвет (по КН-51, 15:85), мм	35	98	22	80	6,5*	3,1*

* Цвет в марках НРА.

Из таблицы 22 видно, что в результате гидроочистки индекс вязкости несколько повышается, а коксуюемость, содержание серы — снижаются.

Отечественная промышленная установка гидроочистки масел имеет три параллельных потока производительностью 120 тыс. т/год каждый. Потoki могут перерабатывать как одинаковое, так и разное сырье одновременно. Каждый из потоков состоит из двух частей: 1) блок гидроочистки масел и регенерации катализатора; 2) блок очистки циркуляционного газа от сероводорода.

Технологическая схема

Технологическая схема блока гидроочистки масел для одного потока приводится на рисунке 81.

Схема реакторного блока установки за исключением двухступенчатой сепарации смеси продукта с циркуляционным газом (горячей в С-1 и холодной в С-2) не отличается от схемы реакторного блока гидроочистки дизельного топлива. Стабилизация гидрогенизата состоит из следующих операций.

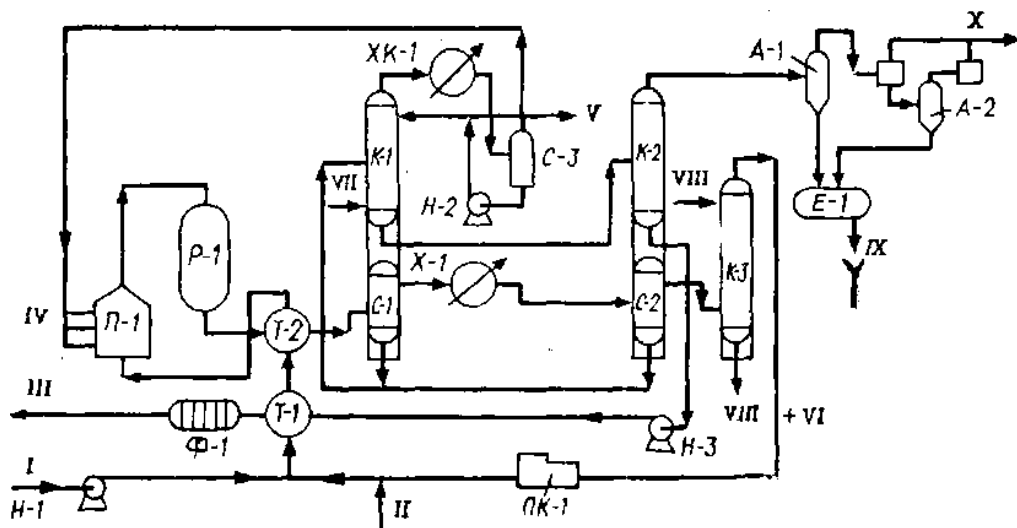


Рис. 81

Технологическая схема установки гидроочистки масел:

I — сырье; *II* — водородсодержащий газ риформинга; *III* — гидроочищенное масло; *IV* — углеводородный газ; *V* — отгон; *VI* — сероводород; *VII* — водяной пар; *VIII* — моноэтаноламин; *IX* — вода; *X* — неконденсированные газы.

Гидрогенизат из сепаратора С-1 и С-2 самотеком поступает в отпарную колонну К-1, где легкие фракции и основная часть сероводорода отгоняются с водяным паром. Легкие фракции и газы с верха колонны К-1 конденсируются в конденсаторе-холодильнике ХК-1 и разделяются в сепараторе С-3, откуда газ подается в печи установки в качестве топлива. Легкий продукт насосом Н-2 отводится с установки, часть его используется для острого орошения колонны К-1.

С низа колонны К-1 масло, содержащее влагу, поступает в колонну вакуумной сушки К-2, где вакуум поддерживается при помощи двухступенчатого пароструйного эжектора А-2. Гидроочищенное масло с низа колонны К-2 насо-

сом Н-3 прогоняется через теплообменник Т-1 и рамный фильтр Ф-1. В рамном фильтре отделяется катализаторная пыль. Чистое масло направляется с установки в товарный парк завода.

Технологический режим процесса

В процессе применяется таблетированный неподвижный алюмокобальт-молибденовый или алюмомолибденовый катализатор. Ниже приводится технологический режим процесса.

Объемная скорость, ч ⁻¹	1,5–2.
Кратность циркуляции водородсодержащего газа, м ³ /м ³	125–300.
Температура, °С:	
— в реакторе	250–300;
— в С-1	200–240;
— в С-2	40;
— в К-1	195–235.
Давление, МПа:	
— в реакторе	3,5–40,0;
— в К-1	0,14;
— в К-2	0,0133.
Расход водяного пара, % (масс.) на сырье колонн	5–8.

Регенерация катализатора газовоздушным методом осуществляется в следующих условиях.

Температура, °С	500.
Давление, МПа	4,0.
Время выжига, ч	30.

Материальный баланс гидроочистки дистиллятных и остаточных масляных фракций сернистой нефти [в %(масс.)]

	Легкие и средние дистиллятные масла	Остаточные масла
Поступило		
Масла	100,00	100,00
Водород 100% (на реакцию)	0,93	1,25
Итого	100,93	101,25
Получено		
Масла	90,00–98,50	97,50
Углеводородные газы	0,63	0,85
Сероводород	0,16–0,27	0,36
Отгон	0,64–1,03	2,04
Потери	0,50	0,50
Итого	100,93	101,25

Аппаратура

Реактор гидроочистки представляет собой цилиндрический аппарат с шаровыми днищами высотой 12,83 м и диаметром 1,3 м. Стенка реактора выполнена из двухслойной стали. Катализатор уложен сплошным слоем высотой 9,4 м. На каждом из потоков установлен один реактор.

Трубчатые печи выполнены с беспламенными панельными горелками и рассчитаны на теплонапряженность радиантных труб 17–20 кВт/м².

Получение масел из гидроочищенного сырья. Эффективность существующих процессов селективной очистки масляного сырья не всегда достаточно высока из-за удаления с нежелательными компонентами значительной части ценных углеводородов, особенно при выработке масел с индексом вязкости 90 и выше. Исследования показали, что предварительная гидроочистка масляных дистиллятов и деасфальтизаторов остаточных масел на обычных катализаторах гидроочистки позволяет значительно улучшить работу установок селективной очистки.

Примерные технико-экономические показатели на 1 т гидроочищенного масла

Водород 100%-й	3–5.
Катализатор, кг	0,045–0,078.
Пар, МДж	213,7–276,5.
Вода, м ³	7–10.
Электроэнергия, МДж	288,8–378.
Топливо, кг	14–16.

Контрольные вопросы

1. Классификация нефтяных масел.
2. Основные этапы производства масел.
3. Требования, предъявляемые к растворителям.
4. Дать определения: критическая температура растворения, растворяющая способность, избирательность растворителей.
5. Почему применяют парные растворители?
6. Целевое назначение пропановой деасфальтизации.
7. Как влияет фракционный и химический состав гудрона на выход и качество деасфальтизата?
8. Влияние технологических параметров на выход и качество деасфальтизата.
9. Принципиальная технологическая схема двухступенчатой деасфальтизации.
10. Целевое назначение селективной очистки масел.
11. Растворители, применяемые в процессе селективной очистки масел.
12. Влияние качества сырья и технологических параметров на выход и качество рафинатов.
13. Принципиальная технологическая схема фенольной очистки масел.
14. Принципиальная технологическая схема фурфурольной очистки масел.
15. Назначение и разновидности депарафинизации масел.
16. Влияние природы, состава и кратности растворителя на процесс депарафинизации.
17. Влияние качества сырья и технологических параметров на процесс депарафинизации.

18. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации масел.
19. Краткая характеристика адсорбционной очистки масел.
20. Методы перколяции, их достоинства и недостатки.
21. Химическая сущность процессов кислотной и щелочной очистки масел. Их достоинства и недостатки.

ТЕМА 11. ПРОИЗВОДСТВО ПРОДУКТОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

11.1. Твердые парафины и церезины

Большую часть товарных парафинов производят на нефтеперерабатывающих заводах при переработке дизельных и масляных фракций парафинистых нефтей. Твердые парафины получают при депарафинизации дистиллятных масел, церезин — при депарафинизации остаточных масел. Кроме того, церезин получают при переработке озокерита путем выплавления органической части, отгонки легкой части и очистки от смолистых веществ твердого остатка. В настоящее время выпускаются: парафин нефтяной для пищевой промышленности (ГОСТ 13577-71), парафины нефтяные (ГОСТ 16960-71), церезин (ГОСТ 2488-73). Температура плавления парафинов порядка 50–58°C, температура каплепадения церезинов 57–80°C. Парафины (кроме марок парафина для синтеза и спичечного) представляют собой массу белого цвета без запаха. Для разных марок парафинов допускается содержание масла от 0,5 до 5%. Для пищевых парафинов исключается присутствие бензпирена.

Парафиновые углеводороды выделяют из нефтяных фракций: 1) непосредственным охлаждением; 2) охлаждением с применением избирательных растворителей.

Для получения парафина первым способом дистиллятную масляную фракцию, содержащую 20–30% парафиновых углеводородов, с вязкостью при 50°C не более 9–11 мм²/с охлаждают в холодильниках и кристаллизаторах, как правило, в две ступени. Предварительно нагретый дистиллят охлаждают в первой ступени до 12–16°C, выделившиеся твердые углеводороды отделяют фильтрованием; во второй ступени охлаждают до 2°C фильтрат первой ступени и снова отделяют твердые углеводороды. Твердый продукт объединяют. Он представляет собой неочищенные парафиновые углеводороды, нуждающиеся в дальнейшей переработке, и носит название гач.

Продукт, выделенный из остаточных масел и получивший название петролатум, является сырьем для производства церезина.

Гач и петролатум содержат значительное количество масла, поэтому для получения товарного парафина и церезина их необходимо подвергнуть обезмасливанию. Процесс обезмасливания можно вести или способом потения, или с применением избирательных растворителей.

Обезмасливание парафина способом потения

Потение — периодический процесс, который проводится в специальных теплоизолированных камерах, имеющих по стенам паровые змеевики. Внутри камер устанавливают аппараты для потения, которые состоят из неглубоких прямоугольных железных тарелок размером 12×3×0,2 м, установленных одна над другой. Дно каждой тарелки представляет собой обращенную вниз пирамиду, из вершины которой выходит сливная труба. Все сливные трубы собираются в общий коллектор. В тарелке установлена горизонтальная металлическая

решетка, на которую укладывают сетку и водяной змеевик. Под сеткой имеется паровой змеевик. Общий вид этажерки, составленной из 10 тарелок, показан на рисунке 82.

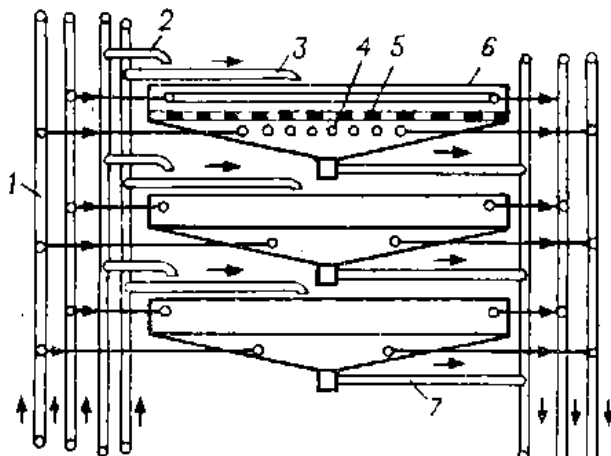


Рис. 82

Этажерка для потения парафина:

1 — подвод пара; 2 — трубы для подвода расплавленного парафина; 3 — трубы для подвода воды; 4 — паровой змеевик; 5 — решетка; 6 — тарелки; 7 — отвод масла.

Перед началом процесса потения тарелки наполняют водой до решетки. На воду наливают слой в 15 см расплавленного гача, подают в водяной змеевик воду и охлаждают парафин до температуры на 5–6°C ниже температуры полного затвердевания. Воду из тарелок спускают. Полученный тонкий слой парафина удерживается сеткой. Камеру плотно закрывают и начинают нагревать со скоростью 1°C/ч при помощи змеевиков, расположенных на стенах камеры, примерно до 40°C (в зависимости от температуры плавления парафина). При этом из гача вытекает смесь масла и низкоплавкого парафина. Этот продукт получил название отека. Отек возвращают в дистиллят перед первой ступенью охлаждения, масло полностью удаляется вместе с низкоплавкими парафинами. Оставшийся высокоплавкий парафин расплавляют, подавая пар в паровой змеевик, и собирают в специальный резервуар. Из 100% гача получается 50% парафина-сырца.

Обезмасливание парафина с применением растворителей

Непрерывный процесс обезмасливания гачей и петролатумов с применением избирательных растворителей аналогичен процессу депарафинизации масел. Различие состоит в температурном режиме. Ниже приводится режим работы установки обезмасливания парафина производительностью 260 т/сут:

Соотношение:

— растворитель — сырье перед фильтром (4,5÷5):1;

— растворитель — парафин на I ступени 4:1.

Температура, °C:

— раствора 80;

— фильтрования:
на 1 ступени 0–1;
на 2 ступени 5–6.
Давление раствора, МПа 1,2.

Материальный баланс установки обезмасливания гача [в %(масс.)]

Поступило		Получено	
Гач	100,0	Раствор парафина парафин неочищенный	56,0
Растворитель	500,0	растворитель	132,0
		Раствор масла	44,0
		отходы масла	368
Итого	600,0	Итого	600,0

Процесс депарафинизации масел и обезмасливания гача нередко совмещают на одной установке. Вслед за получением гача в фильтре I ступени установки депарафинизации масел его подвергают обезмасливанию в фильтрах II и III ступеней. Комбинирование процессов депарафинизации масел и обезмасливания гачей позволяет иметь одно отделение регенерации растворителя, сократить количество оборудования и обслуживающего персонала.

Обезмасленный парафин-сырец по цвету, запаху, содержанию ароматических углеводородов и смолистых веществ не удовлетворяет требованиям ГОСТ, поэтому его следует дополнительно очищать одним из следующих способов:

— сернокислотная очистка с последующей доочисткой отбеливающими землями методом перколяции;

— непрерывная адсорбционная очистка на крошке алюмосиликатного катализатора;

— гидроочистка на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при давлении 4 МПа и температуре 330°C.

Для улучшения качества товарного парафина применяют присадки, например полиэтиленовый воск.

Готовый парафин (жидкий, спичечный) транспортируется в железнодорожных цистернах или в бумажных мешках после отливки в плиты на специальных формовочных машинах. Существуют автоматические линии розлива и упаковки парафина.

11.2. Пластичные смазки

На протяжении многих лет для уменьшения трения и износа в машинах и механизмах, а также для защиты металлов от коррозии применяют пластичные смазки. Установлено, что загущенные смазки применялись уже в Древнем Египте за 3400 лет до н. э. Однако только в последние 25 лет началось бурное развитие производства пластичных смазок и значительное расширение их ассортимента, а мировое производство и потребление их возросло в 2–3 раза, до-

стигнув миллиона тонн. Это в значительной мере объясняется развитием техники и появлением ее новых отраслей.

Особый интерес к пластичным смазкам стимулируется возможностью получения смазочных композиций с весьма разнообразными свойствами, пригодных для работы в сложных эксплуатационных условиях, где смазочные масла оказываются неработоспособными. К таким случаям следует отнести механизмы с высокой динамической нагрузкой (зубчатые и цепные передачи) или большой скоростью вращения, когда масла не удерживаются в узле трения, коррозионные среды, вакуум, а также случай, когда смазка должна обеспечить работу механизмов, к которым трудно подвести смазывающее масло.

Пластичные смазки — мазиобразные продукты, не обладающие текучестью при обычных температурах, представляющие собой особый класс смазочных материалов,готавливаемых путем введения в смазочные масла специальных, главным образом твердых мелкодисперсных загустителей, ограничивающих текучесть масел.

Смазки — это коллоидные системы, имеющие пространственную структуру, образованную частицами загустителя. Жидкая фаза удерживается в полутвердом состоянии благодаря силам притяжения твердых частиц, а также механически включается внутрь кристаллов загустителя. Электронной микрофотографией, а также рентгеноструктурным анализом установлено, что большинство смазок имеет волокнистую структуру. Некоторые вещества (вода и др.), называемые стабилизаторами, повышают прочность коллоидной структуры.

Сырье для изготовления смазок. Для производства смазок в качестве жидкой фазы применяют в основном нефтяные масла, кроме того, синтетические масла, а также смеси нефтяных и синтетических масел. Из синтетических масел чаще всего используют сложные эфиры, полиалкиленгликоли, кремнийорганические жидкости. Широкое применение синтетических масел ограничивается их дефицитностью и высокой стоимостью. Для бензоупорных смазок жидкой фазой служит касторовое масло.

Свойства пластичных смазок существенно зависят от природы загустителя. По этому признаку смазки подразделяют на три основных типа.

1. Смазки, загустителями в которых служат твердые растворяющиеся в маслах при температурах, близких к температурам плавления, и образующие с маслами истинные растворы при температуре плавления. К таким загустителям относятся углеводороды: парафин, церезин, петролатум, воск. Эти смазки, применяемые в основном в качестве защитных, имеют сравнительно небольшой предел пластичности, ограниченный температурой плавления загустителя.

2. Смазки, загустителями в которых служат твердые вещества, не взаимодействующие с маслами, но диспергирующиеся в них с образованием коллоида. Такими загустителями являются мыла. К этому типу относятся 85–90% всех изготавливаемых и применяемых в настоящее время смазок. В зависимости от катиона мыла различают несколько групп смазок.

К первой группе относятся смазки,готавливаемые на мылах щелочных металлов (Na, Li). Эти смазки стабильны даже при небольших [5–6% (масс.)] концентрациях загустителя. В зависимости от концентрации загустителя и при-

роды органического радикала мыла (из насыщенных или ненасыщенных жирных кислот, растительных или животных жиров, синтетических жирных кислот) эти смазки переходят в текучее состояние при температурах от 100 до 200°C и даже выше. После расплавления и охлаждения они вновь обретают пластичную структуру, т. е. они как бы термически обратимы. Литиевые смазки морозоустойчивы. Недостатком натриевых смазок является низкая водоупорность.

Ко второй группе относятся смазки, приготовляемые на мылах щелочно-земельных металлов (Ca, Ba). Они вполне устойчивы при содержании мыл 8–10% (масс.). Если основным стабилизатором этих смазок является вода, то при нагревании до 100°C они теряют воду и разрушаются. Примером такой смазки является кальциевая смазка — солидол. Эта смазка водоупорна, ее можно применять во влажной среде.

Смазки на алюминиевых, свинцовых и цинковых мылах применяются значительно реже. Мыльные смазки используются в основном как антифрикционные, но имеют также защитные свойства.

Для улучшения свойств смазок применяют мыла, приготовленные одновременно на катионах щелочных и щелочноземельных металлов (Na, Ca). Могут применяться также комплексные мыла высоко- и низкомолекулярных жирных кислот, содержащие один и тот же катион. Например, комплексную кальциевую смазку (кСа) получают загущением минеральных масел кальциевыми мылами стеариновой и уксусной кислот.

3. Смазки, загустителями в которых служат термически устойчивые органические и неорганические тонкоизмельченные вещества. К таким веществам относятся мочевины, сажа, слюда, силикагель, сернистый молибден. Эти смазки в настоящее время значительно дороже мыльных и углеводородных и используются в тех случаях, когда мыльные смазки неприменимы, например в агрессивных средах.

Качество смазок зависит от свойств и концентрации загустителя, а также от свойств загущаемого масла: его вязкости и химического состава. Прочность коллоидной структуры смазок улучшается стабилизаторами, которыми служат вода, щелочи, высоко- и низкомолекулярные органические кислоты и их соли, спирты, эфиры. Для улучшения свойств смазок применяют также присадки.

Эксплуатационные свойства смазок. До недавнего времени о качестве смазок судили по двум показателям: температуре каплепадения и величине пенетрации, т. е. глубине проникновения в смазку конуса специального прибора. Первая величина характеризует верхний температурный предел применения смазок, вторая — густоту смазки. Но поскольку обе эти величины весьма приблизительно отражают поведение смазок в условиях эксплуатации, в настоящее время они служат лишь для контроля производства смазок.

Лучшее представление о поведении смазок в рабочих условиях дают структурно-механические свойства: предельное напряжение сдвига, или предел текучести, — усилие, которое нужно приложить, чтобы вызвать пластическую деформацию смазки, ее текучесть. Предельное напряжение сдвига зависит от

температуры и при повышенных температурах более точно характеризует верхний предел работоспособности смазок, чем температура каплепадения.

Температура, при которой предел текучести равен нулю, является истинной температурой перехода смазки из твердого состояния в жидкое. При снятии нагрузки коллоидная структура смазки восстанавливается, хотя прочность ее становится меньше первоначальной. Эта способность восстанавливать пластичность отражает тиксотропные свойства смазок.

Устойчивость коллоидной системы — одно из основных условий нормальной работы смазок в узле трения. Различают коллоидную и химическую стабильность смазок.

При низкой коллоидной стабильности вследствие нагрева или длительного хранения смазки проявляют способность к синерезису — разделению фаз. В результате масло вытекает, смазка теряет пластичность и смазывающую способность или защитные свойства.

Воздействие кислорода воздуха, нагрева и других факторов вызывает окисление и разрушение как загустителя, так и масла. В мыльных смазках менее устойчивым компонентом является мыло, в защитных — масло. В смазках появляются кислоты, оказывающие корродирующее воздействие на металл, а также смолистые и углистые отложения; коллоидная система частично или полностью разрушается.

Технология производства смазок

Процесс производства смазок может быть периодическим или непрерывным. Заводам, выпускающим смазки в большом ассортименте не крупными партиями, более выгодно иметь периодические установки; производство крупных партий одного сорта смазки целесообразно делать непрерывным.

Периодический процесс (цикл) приготовления или варки антифрикционной мыльной смазки начинается с образования мыльной основы. В варочный котел загружают 15–30% минерального масла и всю порцию жирового компонента. Смесь нагревают до 80°C и добавляют к ней водный раствор щелочи или суспензии щелочного компонента, количество которого рассчитывают заранее. При интенсивном перемешивании и температуре 80–100°C происходит омыление жиров, после чего температуру повышают до 105–130°C и выпаривают излишнюю воду. Затем к мыльной основе добавляют остальное количество масла и, тщательно перемешивая, нагревают. Кальциевые мыла необходимо нагревать до 100°C, натриевые — до 200°C. После окончания варки смазку охлаждают.

Технологическая схема процесса приводится на рисунке 83.

Основная аппаратура для изготовления смазки — варочный котел, снабженный паровой рубашкой и перемешивающим устройством. Применяют разнообразных типов мешалок: рамные, пропеллерные, якорные, планетарные и др. В рубашку котла при нагреве подают теплоносители: водяной пар, горячее масло, дифенильную смесь. По окончании варки в рубашку котла вводят воду. Стадию охлаждения не обязательно проводить в котле; для охлаждения используют специальные холодильные барабаны, холодильники типа «труба в трубе», снабженные валом со скребками.

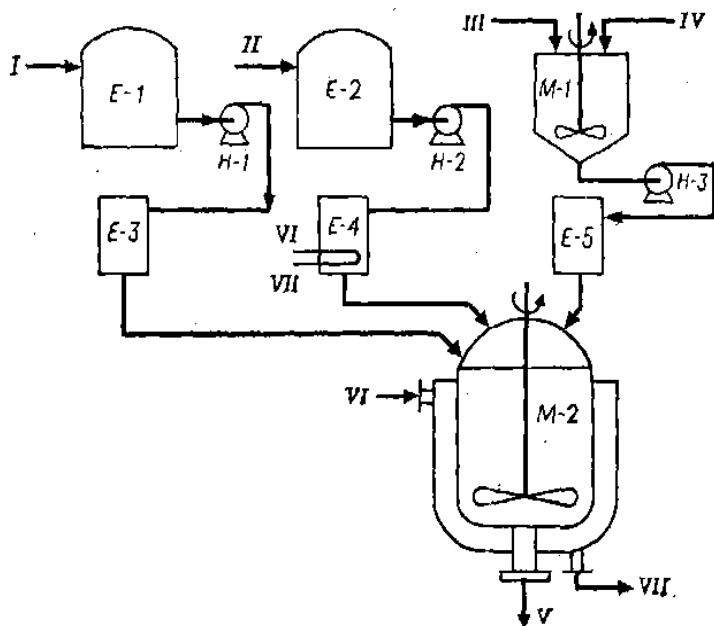


Рис. 83

Технологическая схема периодического процесса производства смазок:

I — масло; *II* — жировой компонент; *III* — вода; *IV* — суспензия щелочного компонента (известковое молоко); *V* — готовая смазка; *VI* — водяной пар; *VII* — конденсат.

Коллоидная стабильность и долговечность смазок улучшается, если после охлаждения подвергнуть смазки гомогенизации и деаэрации. Гомогенизация (создание однородной структуры) состоит в продавливании смазки через узкое кольцевое отверстие под давлением 20–25 МПа. Деаэрация осуществляется при продавливании смазки через щелевые зазоры в полость аппарата, из которого непрерывно откачивается воздух.

Для правильного ведения технологического процесса устанавливают приборы контроля и регулирования температуры и давления, а также приспособления для дозирования компонентов.

Непрерывный процесс производства пластичных смазок на готовых мылах состоит в следующем. Готовый сухой стеарат лития измельчается в порошок, затем готовится суспензия порошка мыла в половине общего количества синтетического масла. Суспензия нагревается до образования однородного расплава (от 30 до 205°C) при прохождении через подогреватель типа «труба в трубе», снабженный валом со скребками. На выходе из теплообменника суспензия смешивается с остальным маслом, нагретым в теплообменнике до 80°C. Смазка, имеющая после смешения температуру 145°C, охлаждается водой до 60°C в холодильнике типа «труба в трубе» с внутренним валом и скребками. Компоненты дозируются специальными насосами.

Технология получения углеводородных смазок намного проще, чем мыльных, и сводится в основном к сплавлению компонентов при перемешивании, выпарке воды и охлаждению готового расплава. Такие распространенные

защитные смазки, как технический вазелин и пушечная смазка, готовят на высоковязких маслах. Этот процесс легко можно сделать непрерывным, так как рецептура и технология производства углеводородных смазок несложна.

11.3. Нефтяные битумы

Потребление битумов во всех странах мира непрерывно возрастает. В большом количестве различных нефтепродуктов битумы занимают важное место как по объему, так и по ассортименту продукции. Потребление битумов распределяется между промышленным и гражданским строительством и строительством дорог примерно как 65:35. В США и западноевропейских странах более 70% битумов используется для строительства и ремонта дорожных покрытий.

Значение битума в производстве покрытий первостепенно. Такие покрытия обеспечивают прочность, безопасность и в 2–2,5 раза дешевле, чем бетонные.

Битумы представляют собой темные пластичные нефтепродукты, жидкие, полутвердые и твердые, в зависимости от марки и назначения. Битумы имеют наиболее высокую вязкость из всех продуктов нефтепереработки.

С физико-химической точки зрения битумы являются сложной коллоидной системой асфальтенов и ассоциированных высокомолекулярных смол в среде масел и низкомолекулярных смол. Асфальтены могут образовывать в зависимости от количественного соотношения со смолами и маслами или жесткий каркас, или отдельные мицеллы, адсорбирующие и удерживающие смолы. Масла представляют собой среду, в которой смолы растворяются, а асфальтены набухают.

Требования, предъявляемые к битумам, особенно дорожным, весьма разнообразны. Основное назначение дорожных битумов — связывание, склеивание частиц минеральных материалов (щебня, песка), придание им гидрофобных свойств, заполнение пространств между их частицами. Поэтому от качества битумов зависят прочность и долговечность асфальтовых дорожных покрытий.

Дорожные битумы должны: а) сохранять прочность при повышенных температурах, т. е. быть теплостойкими; б) сохранять эластичность при отрицательных температурах, т. е. быть морозостойкими; в) сопротивляться сжатию, удару, разрыву под воздействием движущегося транспорта; г) обеспечивать хорошее сцепление с сухой и влажной поверхностью минеральных материалов; д) сохранять в течение длительного времени первоначальную вязкость и прочность. Строительные битумы могут быть менее эластичными, но они должны быть более твердыми.

В условиях эксплуатации под воздействием солнечного света, кислорода воздуха, высоких и низких температур, резких перепадов температур, усиленных динамических нагрузок битумы разрушаются. Разрушается коллоидная структура битума, смолы и асфальтены переходят в карбены и карбоиды, битум теряет способность создавать цельный кроющий слой, становится хрупким, трескается и крошится. Кроме того, битум теряет способность прилипать к ми-

неральным материалам: щебню, камню, песку. Все это ведет к разрушению дорог, толевых кровель, фундаментов, изоляции трубопроводов и пр.

Для целей дорожного строительства применяют быстро, средние и медленно густеющие битумы марок БГ, СГ и МГ, а также вязкие улучшенные битумы марок БНД, для гражданского и промышленного строительства — битумы нефтяные марок БН.

Эксплуатационные свойства готовых битумов контролируют рядом показателей: глубиной проникновения иглы — пенитрация (в мм) при 25°C, температурой размягчения (в °C), определяемой методом кольца и шара, растяжимостью — дуктильность (в см) при 25°C, температурой хрупкости (в °C), когезией (в МПа, или кгс/см²) при 20°C и адгезией. Глубина проникания иглы и температура размягчения характеризуют твердость битума, растяжимость — его эластичность. Когезия, т. е. прочность тонких слоев битума при испытании на разрыв, свидетельствует о прочности битума, температура хрупкости — о морозостойкости. Адгезия (или прилипание) — способность прочного сцепления с минеральными материалами — определяется только качественно.

Таблица 23

Характеристика битумов

Показатели	Дорожные битумы				Строительные битумы		
	БНД <10/60	БНД 60/90	БНД 90/130	БНД 130/200	БНД 200/300	БН-IV	ВН-V
Глубина проникания иглы, мм, не менее при 25°C при 0°C	40–60 13	61–90 20	91–130 28	131–200 35	201–300 45	21–40 —	5–20 —
Растяжимость при 25°C, см, не менее	40	50	60	65	Не нормируется	3	1
Температура, °C, размягчения, не ниже хрупкости, не выше	52 –10	48 –15	45 –17	40 –18	35 –20	70 —	90 —
Испытание на сцепление с мрамором		Выдерживает				—	—

Основные технические требования к вязким дорожным и строительным битумам приведены в таблице 23. Для жидких битумов одной из главных величин является вязкость (в с), определяемая при 60°C по вискозиметру с отверстием 5 мм. Например, битумы марок БГ-40/70, СГ-40/70, МГ-40/70 имеют вязкость 40–70 с.

Применение различных марок битумов зависит от способа строительства дорожных покрытий; поверхностная обработка — марки СГ-25/40, СГ-40/20, СГ-70/130, СГ-130/200, МГ-70/130, МГ-130/200, БНД-130/200; пропитка — марки БНД 130/200, БНД-90/130; смешение в асфальтосмесителе — марки СГ-40/70, СГ-70/130, МГ-40/70, МГ-70/130, БНД-60/90, БНД-40/60; машинное смешение на строящейся дороге — марки СГ-15/25, СГ-25/40, СГ-40/70, СГ-70/130, СГ-130/200, МГ-25/40, МГ-40/70, МГ-70/130.

Соотношение компонентов, входящих в состав битума, влияет на его свойства. Чем больше в битуме асфальтенов, тем битум тверже, смолы улучшают эластичность битума и его цементирующие свойства, масла сообщают битумам морозостойкость.

Зависимость эксплуатационных свойств битумов от их химического состава характеризуется величинами отношений содержания асфальтенов к содержанию смол A/C и суммы асфальтенов и смол к содержанию масел $(A + C)/M$. Битумы, сочетающие хорошую тепло- и морозостойкость с высокой прочностью, содержат около 23% смол, 15–18% асфальтенов и 52–54% масел; $A/C = 0,5 \div 0,6$; $(A + C)/M = 0,8 \div 0,9$.

Для улучшения адгезионных свойств битумов применяют присадки, представляющие собой поверхностно-активные вещества (ПАВ). В качестве ПАВ обычно применяют кубовые остатки разгонки синтетических жирных кислот [1–4% (масс.)].

Способы получения битумов

Битумы можно получать одним из трех способов:

- глубокая вакуумная перегонка мазута;
- окисление остаточных нефтепродуктов воздухом при высокой температуре;
- компаундирование остаточных и окисленных продуктов.

Качество готовых битумов зависит в первую очередь от качества сырья, а для окисленных битумов еще и от температуры, продолжительности окисления и расхода воздуха.

Наилучшим сырьем для производства битума служат остаточные продукты переработки тяжелых смолисто-асфальтеновых нефтей: гудроны, крекинг-остатки, асфальты и экстракты очистки масел. Чем больше содержание смолисто-асфальтеновых компонентов в нефти, чем выше отношение асфальтены — смолы и чем меньше содержание твердых парафинов, тем выше качество получаемых битумов и проще технология их производства.

Из гудронов, имеющих оптимальные соотношения A/C и $(A + C)/M$, получают битум глубокой вакуумной перегонкой. Высокопарафинистые нефти — наихудшее сырье для получения битума. Высокое содержание парафина в нефтях отрицательно сказывается на важнейших эксплуатационных показателях битумов: прочности и прилипаемости к минеральным покрытиям. Нефти, из которых получают битумы, должны быть хорошо обессолены.

Характеристика гудронов, получаемых из советских нефтей и наиболее пригодных для производства окисленных битумов, приводится в таблице 24.

При окислении гудронов часть масел превращается в смолы, часть смол переходит в асфальтены. В результате количество смол практически остается неизменным, а отношения A/C и $(A + C)/M$ приближаются к оптимальным значениям.

Характеристика гудронов смолистых нефтей

Нефть	Содержание гудрона, % (масс.)	Плотность ρ_4^{20}	Температура размягчения, °С	Групповой состав, % (масс.)			А/С	(А+С)/М
				асфальтены	смолы	масла		
Ярегская	50	0,989	28	4,2	33,6	62,2	0,15	0,62
Арланская	55	0,999	30	7,0	30,6	62,4	0,23	0,60
Серноводская	—	—	28,5	58	30,4	63,8	0,19	0,56
Чернушинская	—	0,984	30	5,6	28,7	65,7	0,20	0,52

Технология окисления битумов

Окисленные битумы получают при одновременном воздействии на нефтяные остатки кислорода воздуха и высокой температуры. Чем выше температура, тем быстрее протекает процесс. При слишком высокой температуре, однако, ускоряются реакции образования карбенов и карбоидов, что недопустимо.

Окисленные битумы получают как периодическим, так и непрерывным способами. Непрерывный способ производства может быть бескомпрессорным и компрессорным. Периодический процесс малопроизводителен и дает битум низкого качества.

Бескомпрессорный метод осуществляется в горизонтальном аппарате с несколькими реакционными и одной отстойной секциями. Воздух подается в сырье вращающимися диспергаторами, при этом образуется высокодисперсная система, достигается хороший контакт воздуха с жидкой средой, ускоряется процесс окисления. Бескомпрессорный метод пока не получил широкого распространения из-за сравнительно высоких эксплуатационных затрат.

Основным аппаратом установок непрерывного действия для производства битума с подачей воздуха компрессором является либо трубчатый реактор, либо окислительная колонна. Окислительные колонны зарекомендовали себя как высокопроизводительные аппараты в производстве дорожных битумов, трубчатые реакторы — в производстве строительных битумов. Отдельные установки имеют в своем составе оба аппарата. Остальные детали схемы почти полностью совпадают. Установка для получения дорожных и строительных битумов непрерывным окислением в трубчатом реакторе состоит из трех одинаковых параллельных блоков. Она дает возможность одновременно получать две марки строительных битумов и тяжелый компонент дорожного битума.

Дорожные битумы получают компаундированием переокисленного компонента с температурой размягчения 65°С и разжижителем.

Технологическая схема установки (одного блока) показана на рисунке 84.

Гудрон насосом Н-1 подается через печь П-1 в смеситель М-1, куда компрессором нагнетается воздух. В смеситель также поступает циркулирующий продукт с низа колонны К-1. Из смесителя М-1 смесь воздуха и продукта входит в реактор Р-1, окисляется и вводится в верхнюю часть испарителя К-1. Жидкость спускается сверху вниз, в это время от нее отделяются азот, остаток кислорода, газы окисления, пары отгона («черной солянки»). Часть битума с

низа колонны К-1 в качестве рециркулята подкачивается насосом Н-2 в смеситель М-1. Из середины колонны К-1 готовый битум насосом Н-3 через холодильник Х-1 направляется в емкость Е-1, откуда через специальное разливное устройство битумом заполняют крафт-мешки.

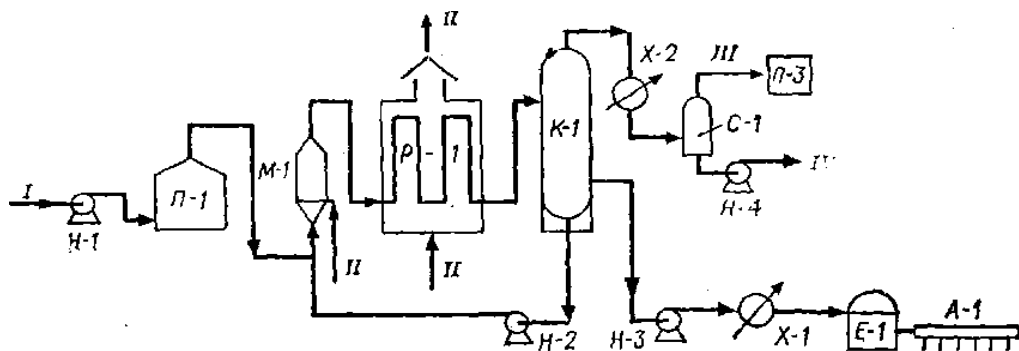


Рис. 84

Технологическая схема установки непрерывного производства окисленного битума:

I — гудрон; *II* — воздух; *III* — газы реакции; *IV* — отгон; *V* — готовый битум.

Пары и газы с верха колонны К-1 поступают в конденсатор-холодильник Х-2, а затем сконденсировавшийся жидкий продукт отделяется от газов в сепараторе С-1. С низа сепаратора С-1 отгон отводится с установки. Газы из сепаратора С-1 дожигаются в печи П-3.

Технологический режим установки

Температура, °С:

- сырья на входе в установку 100–160;
- сырья на выходе из П-1 230–250;
- воздуха на входе в М-1 150;
- смеси в Р-1 260;
- битума после Х-1 170.

Давление, МПа:

- воздуха на входе в М-1 0,9;
- смеси на входе в Р-1 0,8;
- смеси на выходе из Р-1 0,3.

Расход воздуха, м³/м³ продукта 100–130.

Отношение рециркулят — сырье 6:1.

Окисление битумов протекает с выделением тепла. Теплота реакции колеблется в широких пределах (192–1035 кДж/кг) в зависимости от состава исходного гудрона и его температуры размягчения, а также от температуры размягчения получаемого битума.

Материальный баланс установки [в % (масс.)]

Поступило		Получено	
Гудрон	30,20	Битум БНДп-130/200	13,39
Асфальт деасфальтизации	41,10	Битум БНДп-90/130	13,39
Экстракт селективной очистки	25,30	Битум БНДп-60/90	26,78
ПАВ	3,4	Битум БНДп-40/60	13,39

Поступило		Получено	
		Битум БН-IV	14,33
		Битум БН-V	2,30
		Отгон	2,09
		Потери (газы окисления)	2,09
Итого	100,00	Итого	100,00

Аппаратура

Реактор установки производительностью 250 тыс. т/год представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 2,42 м и высотой 11 м с вертикально расположенным змеевиком из стали X5M диаметром 150 мм (при более высокой производительности диаметр змеевика равен 200 мм); скорость продукта в змеевике 11–12 м/с. Снизу в реактор подается воздух, обдувающий змеевик снаружи. Таким образом, достигается мягкий съем тепла реакции. Нагретый воздух уходит в атмосферу. Смеситель — цилиндрический аппарат с нижним и верхним коническими днищами. Продукт вводится снизу по центру, воздух подается в нижнюю часть цилиндра через распределитель.

Испаритель — аппарат колонного типа диаметром 2,6 м и высотой 14 м, снабженный внутри направляющим спиральным желобом, по которому продукт стекает сверху вниз. Для охлаждения битума и газов реакции применяют воздушные холодильники.

Окислитель колонного типа (рис. 85) имеет диаметр 3,3 м и высоту 23 м. Диаметр более 3,5 м нецелесообразен, так как в большом сечении трудно осуществить равномерное диспергирование воздуха. Воздух вводится через маточник в нижней части аппарата, продукт подается в середину колонны и выводится снизу.

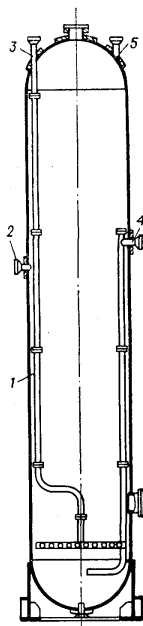


Рис. 85

Окислитель колонного типа:

1 — корпус; 2 — штуцер для ввода гудрона; 3 — штуцер с распределителем для ввода воздуха; 4 — штуцер для вывода продукта; 5 — штуцер для вывода газов.

Техника безопасности

Битумы и гудроны, нагретые до высокой температуры, в присутствии кислорода воздуха способны самовоспламеняться. Резкое изменение расхода воздуха, сырья, рециркулята может вызвать загорание внутри аппаратуры; резкое изменение температуры на выходе из печи может привести к закоксовыванию реактора, внезапному увеличению давления и разрыву аппаратуры. Поэтому на установке кроме обычных мер по герметизации оборудования и тщательного контроля за технологическим режимом следует применять аварийную блокировку. С прекращением подачи рециркулята автоматически отключается подача воздуха в смеситель.

Транспортировка битумов. Жидкие и полужидкие битумы разливаются в железнодорожные цистерны и полувагоны (бункеры), а также в автобитумовозы. Высокоплавкие битумы затаривают в бумажные мешки или отливают в специальные разборные формы.

Мешки и болванки перевозят по железной дороге и автотранспортом.

Примерные технико-экономические показатели работы битумных установок различного типа

	Змеевиковый реактор	Реактор колонного типа	Бескомпрессорный реактор
Пар, кг/кг	0,172	0,100	0,098
Вода, м ³ /кг	$0,95 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Электроэнергия, Дж/кг	30,1	19,4	33,2
Топливо, кг/кг	0,011	0,004	0,011

11.4. Производство присадок

Присадки представляют собой сложные химические вещества, в состав молекул которых входят алкилфенолы, сера, фосфор, кислород, азот, металлы (кальций, барий, магний, цинк). Гетероатомы очень часто входят в состав молекулы присадки в виде таких сложных группировок, как, например, ксантогенатовая (I) или дитиофосфатная (II).

Производство присадок осуществляется путем многостадийного органического синтеза. В процессе синтеза чаще всего необходимо проведение таких промежуточных стадий, как алкилирование, фосфирование, осернение, сульфирование, карбоксилирование, хлорирование, конденсация, полимеризация. Кроме основных стадий необходимы еще и вспомогательные процессы: отделение промежуточных продуктов реакции от непрореагировавших веществ, нейтрализация, сушка, удаление растворителей и катализаторов.

В качестве исходных веществ в производстве присадок применяют алкилфенолы, сульфокислоты, олефины, хлорированные парафины, нафталин, серный ангидрид, пентасернистый фосфор, углекислый газ, гидрат окиси бария, гидрат окиси кальция, органические кислоты, спирты и многие другие продукты, а в качестве растворителей — бензин, бензол, толуол, различные спирты, керосин, воду. Например, синтез беззольной моющей сукцинимидной присадки происходит в два этапа.

На первом этапе получают алкенилянтарный ангидрид путем присоединения к малеиновому ангидриду полиолефина, имеющего концевую двойную связь.

Во второй стадии алкенилянтарный ангидрид взаимодействует с аминами и в результате образуется амид алкенилянтарной кислоты — алкенилсукцинимид.

Процесс получения фосфорной противозадирной присадки ДФ-11 складывается из восьми этапов:

1) получение диизобутилдитиофосфорной кислоты путем фосфирования изобутилового спирта пентасернистым фосфором и разбавление продуктов реакции минеральным маслом;

2) получение диизооктилдитиофосфорной кислоты путем фосфирования изооктилового спирта пентасернистым фосфором и разбавление продуктов реакции минеральным маслом;

3) отделение от раствора продуктов реакции фосфирования механических примесей, непрореагировавшего пентасернистого фосфора и смол путем фильтрования или отстоя;

4) нейтрализация смеси диалкилдитиофосфорных кислот окисью цинка;

5) разбавление продуктов нейтрализации растворителем и отделение грубых примесей центрифугированием;

6) повторное центрифугирование или фильтрование;

7) отгон растворителя и добавление минерального масла;

8) затаривание.

Технологическая схема

Технологическая схема периодического процесса производства присадки ДФ-11 приводится на рисунке 86.

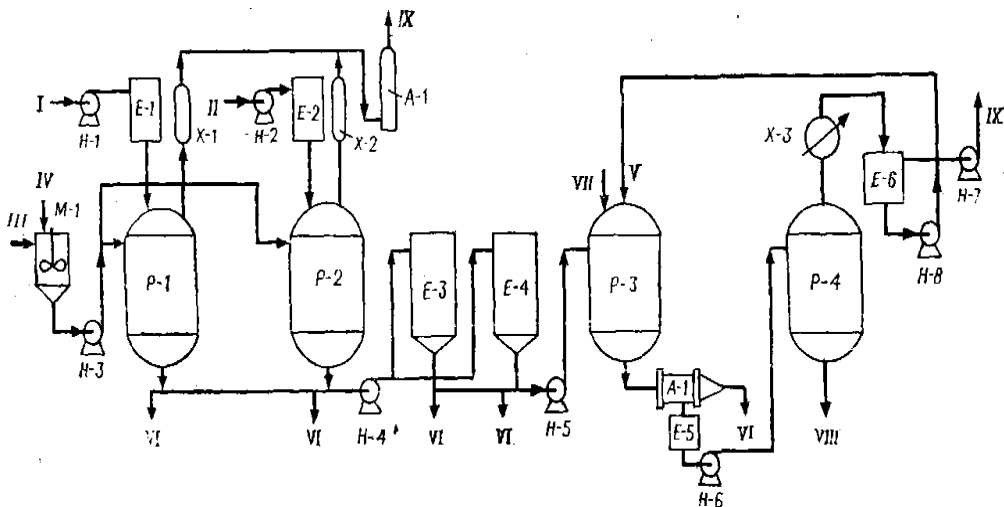


Рис. 86

Технологическая схема установки для производства присадки ДФ-11:

I — изобутиловый спирт; *II* — изооктиловый спирт; *III* — минеральное масло; *IV* — пяти-сернистый фосфор; *V* — бутиловый спирт; *VI* — отходы; *VII* — окись цинка; *VIII* — готовая присадка; *IX* — неконденсированные газы.

Изобутиловый спирт из емкости товарно-сырьевой базы завода насосом Н-1 через мерник Е-1 подается в реактор Р-1. Одновременно в аппарате М-1 готовится суспензия пентасернистого фосфора в минеральном масле. Изооктиловый спирт вводится в реактор Р-2 из емкости Е-2. Спирты нагреваются в реакторах до 60°C, суспензия пентасернистого фосфора до 80°C, затем суспензия подается в реакторы Р-1 и Р-2 и перемешивается в течение 40–60 мин. В следующие 20 мин температуру поднимают до 90–95°C, выдерживают 30 мин и охлаждают смесь до 35°C.

После отбора пробы продукты реакции разбавляют минеральным маслом. Из реактора Р-1 (Р-2) продукты реакции поступают в отстойник Е-3 (Е-4). Отстой длится 2 ч. Затем нижний слой сливается, а верхний перекачивается насосом Н-5 в нейтрализатор Р-3, куда также добавляются растворитель — бутиловый спирт, и окись цинка. Температура нейтрализации 20–25°C, продолжительность нейтрализации 10–12 ч. После нейтрализации продукт отстаивается в течение 24 ч.

От отстоявшегося продукта — готовой присадки в растворе бутилового спирта — в центрифуге А-1 отделяются механические примеси, а затем в реакторе Р-4 — растворитель под неглубоким вакуумом 26,6 кПа при 85°C. Пары бутилового спирта конденсируются в холодильнике Х-3 и собираются в вакуумприемнике Е-6, откуда насосом Н-8 возвращаются в нейтрализатор Р-3. Готовую присадку разбавляют веретенным маслом АУ и затаривают в железные бочки. Все отходы производства разбавляют мазутом и сжигают в специальной печи.

Аппаратура

Основным аппаратом для проведения фосфирования, нейтрализации и отгона растворителя является реактор с перемешивающим устройством (рис. 87), снабженный рубашкой, куда по необходимости можно подавать или водяной пар, или воду. Температура в аппарате легко регулируется увеличением или уменьшением расхода теплоносителя и хладагента. Корпус аппарата, а также вал и лопасти мешалки изготовлены из легированной стали. Мешалка приводится во вращение от электродвигателя, установленного на крышке аппарата.

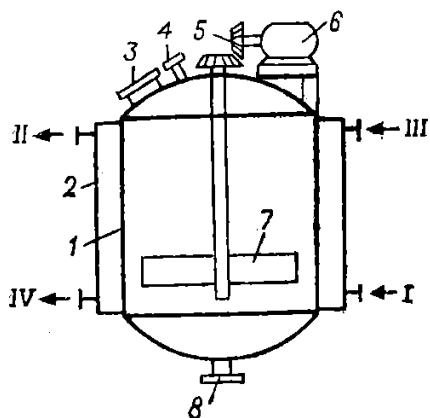


Рис. 87

Реактор с перемешивающим устройством:

1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — люк; 4 — штуцер для ввода сырья; 5 — редуктор; 6 — электродвигатель; 7 — лопастное перемешивающее устройство; 8 — штуцер для вывода продуктов; I — вода холодная; II — вода теплая; III — водяной пар; IV — конденсат.

Техника безопасности

В производстве фосфорной присадки используют такие токсичные и взрывоопасные вещества, как пятисернистый фосфор, изобутиловый и бутиловый спирты. В результате реакции получается токсичный газ — сероводород. Поэтому на установке принимаются следующие меры для обеспечения нормальных условий труда:

- надежно герметизируются насосы, фланцы, трубопроводы и аппаратура;
- для продувки аппаратов к ним подводится инертный газ;
- сероводород улавливается в щелочном скруббере;
- устанавливается звуковой сигнализатор, оповещающий о присутствии сероводорода в воздухе помещения;
- устанавливается общая вентиляция всего помещения.

Контрольные вопросы

1. Состав и свойства твердых парафинов и церезинов.
2. Способы получения и очистки твердых парафинов и церезинов.
3. Назначение и применение пластичных смазок.
4. Классификация пластичных смазок.
5. Технология производства пластичных смазок.
6. Принципиальная технологическая схема периодического производства смазок.
7. Применение и свойства битумов.
8. Способы получения битумов.
9. Технология получения битумов.
10. Влияние технологических параметров на выход и качество окисленных битумов.
11. Принципиальная технологическая схема непрерывного производства окисленных битумов.
12. Назначение и состав присадок.
13. Способы получения присадок.
14. Принципиальная технологическая схема производства присадок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная

1. *Власов, В. Г.* Физико-химические свойства нефтей, нефтяных фракций и товарных нефтепродуктов : учеб. пособие для вузов. — 2-е изд. — Самарский гос. тех. университет. — Самара, 2005.

2. Горючие, смазочные материалы: Энциклопедический толковый словарь-справочник / под ред. В. М. Школьников. — М. : Издательский центр «Техноформ» Международ. акад. информатизации, 2017.

3. *Гуреев, А. А.* Химмотология / А. А. Гуреев, И. Г. Фукс, В. Л. Лашхи. — М. : Химия, 1986. — 368 с.

4. *Эрих, В. Н.* Химия и технология нефти и газа / В. Н. Эрих, М. Г. Расина, М. Г. Рудин. — 2-е изд., перераб. — Л. : Химия, 1977.

Дополнительная

1. *Ахметов, С. А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. — Уфа : Гилем, 2002. — 672 с.

2. *Капустин, В. М.* Технология переработки нефти : в 2 ч. / В. М. Капустин, А. А. Гуреев. — М. : КолосС, 2005. — 334 с.

3. Технология переработки нефти и газа и твердых горючих ископаемых : учеб. пособие / С. А. Ахметов [и др.] ; под ред. С. А. Ахметова. — СПб. : Недра, 2009. — 283 с.

Электронные ресурсы

1. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: www.da.ru/books.

2. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: elibrary.sitcity.ru/index.phtml.

3. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: chemtox.da.ru/books.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Тема 1. Основные направления переработки нефти и газовых конденсатов	9
1.1. Классификация процессов переработки нефти и газовых конденсатов.....	9
1.2. Физические процессы переработки нефти и газа	10
1.3. Термические процессы переработки нефти	11
1.4. Термокаталитические процессы переработки нефти	12
1.5. Гидрогенизационные процессы	13
Тема 2. Основы химмотологии моторных топлив и смазочных материалов	16
2.1. Задачи и объекты химмотологии.....	16
2.2. Классификация нефтей и нефтепродуктов.....	17
2.3. Классификация тепловых двигателей. Принцип работы двигателей внутреннего сгорания	24
2.4. Химмотологические требования к качеству автомобильных бензинов. Марки автомобильных бензинов	28
2.5. Химмотологические требования к качеству дизельных и реактивных топлив. Марки дизельных и реактивных топлив.....	34
2.6. Основные требования, предъявляемые к маслам	40
Тема 3. Теоретические основы подготовки и первичной перегонки нефти и газовых конденсатов	51
3.1. Подготовка нефти и газа к переработке.....	51
3.2. Теоретические основы процессов перегонки нефти и газа	65
3.3. Технология атмосферной и вакуумной перегонки	69
3.4. Основное оборудование установок первичной перегонки	79
Тема 4. Теоретические основы и технология термических процессов переработки нефти и газа	98
4.1. Назначение и типы термических процессов переработки нефтяного сырья.....	98
4.2. Термический крекинг нефтяного сырья	99
4.3. Коксование нефтяных остатков	118
4.4. Пиролиз	130
Тема 5. Теоретические основы и технология термокаталитических процессов	140
5.1. Основные представления о катализе.....	140
5.2. Каталитический крекинг нефтяного сырья	144
5.3. Типы установок каталитического крекинга	149
Тема 6. Теоретические основы и технология термокаталитических процессов переработки нефти и газа.....	163
6.1. Теоретические основы каталитического риформинга	163
6.2. Технологические схемы и аппаратурное оформление установок каталитического риформинга	170

Тема 7. Теоретические основы и технология гидрогенизационных процессов	185
7.1. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке	185
7.2. Гидроочистка	189
7.3. Гидрокрекинг	194
Тема 8. Теоретические основы и технология переработки углеводородных газов	204
8.1. Характеристика, состав и источники нефтяных газов. Пути их использования	204
8.2. Методы очистки и осушки газов	206
8.3. Способы разделения газовых смесей	208
8.4. Алкилирование изобутана алкенами	213
8.5. Изомеризация лёгких парафиновых углеводородов	222
Тема 9. Теоретические основы и технологии очистки светлых нефтепродуктов	229
9.1. Депарафинизация дизельных топлив	229
9.2. Извлечение жидких парафинов методом адсорбции на молекулярных ситах	233
Тема 10. Производство масел	238
10.1. Основы технологии производства нефтяных масел	238
10.2. Применение избирательных растворителей в процессах очистки масел	242
10.3. Деасфальтизация масел	244
10.4. Фенольная и фурфурольная очистки масел	248
10.5. Очистка масел парными растворителями	257
10.6. Депарафинизация масел	262
10.7. Адсорбционная очистка масел	270
10.8. Сернокислотная и щелочная очистка масел	276
10.9. Гидроочистка масел	280
Тема 11. Производство продуктов различного назначения	285
11.1. Твердые парафины и церезины	285
11.2. Пластичные смазки	287
11.3. Нефтяные битумы	292
11.4. Производство присадок	298
Список используемой литературы	302

Наталья Николаевна АГИБАЛОВА
**ТЕХНОЛОГИЯ И УСТАНОВКИ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА**
Учебное пособие

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Подготовка макета *Т. О. Круглова*
Корректор *Е. А. Романова*
Выпускающий *Т. А. Быченкова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 22.11.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 25,03. Тираж 100 экз.

Заказ № 053-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.