

В. Н. ЭРИХ, М. Г. РАСИНА, М. Г. РУДИН

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Издание 2-е, переработанное

Допущено Министерством
нефтеперерабатывающей и нефтехимической
промышленности СССР в качестве учебника для
средних специальных учебных заведений



ИЗДАТЕЛЬСТВО „ХИМИЯ“
Ленинградское отделение · 1977

6П7.43

Э 77

УДК 665.63/.65(075.8)

Эрих В. Н., Расина М. Г., Рудин М. Г.

Э77 Химия и технология нефти и газа. Изд. 2-е, пер.
Л., «Химия», 1977

424 стр., 114 рис., 24 табл., список литературы 33 ссылки.

В книге рассмотрены свойства нефти, углеводородных газов и важнейших нефтепродуктов. Описаны технологические схемы переработки нефти и газов, их аппаратное оформление, контроль и регулирование, экономика и техника безопасности.

Второе издание книги переработано с учетом современных достижений науки о нефти и перспектив развития нефтеперерабатывающей промышленности.

Книга предназначена в качестве учебника для учащихся техникумов. Она может быть полезна также для среднего технического персонала и квалифицированных рабочих нефтеперерабатывающих заводов. Первое издание вышло в 1972 г.

Э $\frac{31406-072}{050(01)-77}$ 72-77

6П7.43

Рецензенты:

Начальник отдела нефтеперерабатывающей промышленности
Технического управления Миннефтехимпрома СССР
В. Б. Полетаев.

Преподаватель Грозненского химико-технологического техникума
И. С. Туманова.

Редактор Э. Э. Ярцева

Техн. редактор З. Е. Маркова

Корректор Б. Н. Тамаркина Переплет художника Б. Н. Осенчакова
ИБ № 383.

М-12919. Сдано в наб. 10/XI 1976 г. Подп. к печ. 11/III 1977 г. Формат бумаги 60×90 $\frac{1}{16}$,
Бум. тип. № 3. Усл. печ. л. 26,5. Уч.-изд. л. 30,01 + 0,13 форзац Тираж 13 400 экз. Зак. 380.
Изд. № 1156. Цена 1 р. 13 к.

Издательство „Химия.“ Ленинградское отделение
191186. г. Ленинград, Д-186, Невский пр., 28

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгении
Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29

© Издательство «Химия», 1977

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к второму изданию	6
Введение	7
§ 1. Нефть и ее значение	7
§ 2. Краткие исторические сведения	13
Глава I. Химический состав и физические свойства нефти	18
§ 3. Фракционный и химический состав нефти	18
§ 4. Парафиновые углеводороды	21
§ 5. Нафthenовые и ароматические углеводороды	26
§ 6. Углеводороды смешанного строения	31
§ 7. Кислородные, сернистые и азотистые соединения	33
§ 8. Смолисто-асфальтеновые вещества	40
§ 9. Основные физические свойства нефти и нефтепродуктов	43
§ 10. Основные тепловые свойства углеводородов и нефтяных фракций	52
Глава II. Методы исследования химического состава нефти и продуктов ее переработки	56
§ 11. Способы разделения компонентов нефти	56
§ 12. Методы исследования светлых дистиллятов	61
§ 13. Методы исследования высококипящих фракций и сырых нефтей	68
Глава III. Классификация нефтей и нефтепродуктов. Важнейшие требования к топливам и маслам и их свойства	75
§ 14. Классификация нефтей и нефтепродуктов	75
§ 15. Карбюраторные топлива	83
§ 16. Топлива для воздушно-реактивных двигателей	89
§ 17. Дизельные топлива	93
§ 18. Нефтяные масла. Присадки к маслам	94
§ 19. Понятие о химмотологии и методах оценки качества топлив и масел	103
Глава IV. Подготовка нефти к переработке	105
§ 20. Сбор и подготовка нефти на промыслах. Стабилизация нефти	105
§ 21. Переработка попутных газов и газоконденсата	108
§ 22. Обезвоживание и обессоливание нефти	109
§ 23. Сортировка и смешение нефтей	119
Глава V. Первичная перегонка нефти	120
§ 24. Назначение первичной перегонки	120
§ 25. Технологические схемы установок первичной перегонки нефти	125
§ 26. Режим работы установок АТ и АВТ	134
§ 27. Материальный баланс и качество продуктов установок АТ и АВТ	135
§ 28. Основная аппаратура установок первичной перегонки нефти	136
§ 29. Меры борьбы с коррозией	152
§ 30. Основы эксплуатации перегонных установок	153
§ 31. Техника безопасности и охрана труда	160

§ 32. Техничко-экономические показатели установок первичной перегонки	162
§ 33. Вторичная перегонка нефтяных фракций	163
Глава VI. Термические процессы переработки нефти	166
§ 34. Общие сведения о термических процессах переработки нефти	166
§ 35. Введение в термодинамику и кинетику термических реакций углеводородов	167
§ 36. Механизм термических превращений углеводородов	173
§ 37. Влияние различных факторов на процесс термического крекинга	182
§ 38. Продукты, технологическая схема, режим и материальный баланс термического крекинга	184
§ 39. Основная аппаратура и эксплуатация установок термического крекинга	189
§ 40. Назначение и основные типы установок коксования нефтяных остатков	190
§ 41. Технологические схемы и режим работы установок коксования	196
§ 42. Сырье, параметры и продукты процесса пиролиза	204
§ 43. Установка пиролиза	207
Глава VII. Термокаталитические процессы переработки нефтяных фракций	214
§ 44. Основные представления о катализе и свойствах катализаторов	214
§ 45. Катализаторы и механизм каталитического крекинга	219
§ 46. Сырье, параметры и продукты процесса каталитического крекинга	226
§ 47. Установка каталитического крекинга с шариковым катализатором	230
§ 48. Установка каталитического крекинга с пылевидным катализатором	236
§ 49. Механизм процессов каталитического риформинга	241
§ 50. Сырье, параметры и продукты процесса каталитического риформинга	245
§ 51. Установка платформинга	252
§ 52. Аппаратура и оборудование установок платформинга	256
§ 53. Выделение ароматических углеводородов из продуктов каталитического риформинга	259
§ 54. Механизм и катализаторы гидрогенизационных процессов	263
§ 55. Процессы гидроочистки дистиллятов	269
§ 56. Процессы гидрокрекинга дистиллятов	275
§ 57. Гидроочистка и гидрокрекинг остатков	281
Глава VIII. Переработка нефтяных газов	284
§ 58. Характеристика нефтяных газов. Очистка и осушка газов	284
§ 59. Разделение газов	287
§ 60. Механизм процесса алкилирования изобутана олефинами	293
§ 61. Установка алкилирования изобутана бутиленами	297
§ 62. Изомеризация легких парафиновых углеводородов	304
Глава IX. Депарафинизация и очистка светлых нефтепродуктов	311
§ 63. Депарафинизация дизельных топлив	311
§ 64. Извлечение жидких парафинов методом адсорбции на молекулярных ситах	316
§ 65. Очистка светлых дистиллятов	317
Глава X. Производство масел	322
§ 66. Основы технологии производства нефтяных масел	322
§ 67. Применение избирательных растворителей в процессах очистки масел	325
§ 68. Деасфальтизация масел	328
§ 69. Установки фенольной и фурфурольной очистки масел	333
§ 70. Очистка масел парными растворителями	342
§ 71. Депарафинизация масел	348
§ 72. Адсорбционная очистка масел	356
§ 73. Серпокислотная и щелочная очистка масел	363
§ 74. Гидроочистка масел	366

Глава XI. Производство нефтепродуктов различного назначения	371
§ 75. Твердые парафины и церезины	371
§ 76. Пластичные смазки	373
§ 77. Нефтяные битумы	378
§ 78. Присадки	384
§ 79. Нефтяные кислоты	388
§ 80. Нефтяные сульфокислоты	390
Глава XII. Общезаводское хозяйство нефтеперерабатывающего завода	393
§ 81. Прием и транспортировка нефти и нефтепродуктов	393
§ 82. Хранение нефти и нефтепродуктов	394
§ 83. Энергоснабжение завода	400
§ 84. Водоснабжение и канализация	402
§ 85. Снабжение воздухом и инертным газом. Факельное хозяйство	406
Глава XIII. Современный нефтеперерабатывающий завод	409
§ 86. Основные технологические схемы современных нефтеперерабатывающих заводов	409
§ 87. Укрупненные и комбинированные установки	415
§ 88. Генеральный план завода	417
Рекомендуемая литература	421
Предметный указатель	422

ПРЕДИСЛОВИЕ К ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Второе издание учебника для техникумов по химии и технологии нефти и газа переработано и дополнено с учетом современных достижений науки о нефти и перспектив развития нефтеперерабатывающей промышленности.

Общая структура учебника сохранена в соответствии с программой курса «Химия и технология нефти и газа» для средних специальных учебных заведений, однако практически во все разделы внесены значительные изменения. В книгу также включены материалы по процессам, которые были внедрены в промышленность за последние годы (изомеризация легких парафиновых углеводородов, извлечение парафинов нормального строения методом адсорбционной депарафинизации и др.).

Авторы благодарят рецензентов книги В. Б. Полетаева и И. С. Туманову за просмотр рукописи и ценные указания.

Отзывы и пожелания просим присылать в адрес Ленинградского отделения издательства «Химия».

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. НЕФТЬ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ

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 может быть в зависимости от состава различной, но всегда значительно выше, чем у воды. В отличие от твердых каустобиолитов — каменных и бурых углей, сланцев, торфа — нефть содержит очень мало золы. Нефть — горючий материал. Теплота ее сгорания 42 МДж/кг, т. е. выше, чем у твердых горючих ископаемых.

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

Откуда же появилась нефть в земных недрах? Как она образовалась? Этот вопрос 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 учёные считают, что углеводороды нефти образуются в природе abiогенным 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 г.). 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 углеводов 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 углеводов 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 углеводов 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, воска, 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.

Итак, условия залегания нефти в горных породах таковы, что нефть и газ заполняют поры вмещающей породы. Ясно, что чем больше коэффициент пористости породы, 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.

Задачей геологов-нефтяников является поиск и разведка нефтяных и газовых месторождений. В настоящее время поиски нефти осуществляются 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 отмечается 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, электропро-

водность 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.

Поиск и разведка нефтяных и газовых месторождений в последние десятилетия достигли повсеместно больших успехов. В настоящее время разведано на глубине 2—3 км около 1% всей суши и успешно идет поиск морских месторождений.

Наиболее богатыми по разведанным ресурсам нефти географическими районами мира являются: Ближний и Средний Восток (Саудовская Аравия, Кувейт, Иран, Ирак и др.), восточные районы Советского Союза, Северная Америка (США, Канада, Мексика), Южная Америка (Венесуэла, Аргентина, Колумбия и др.), Африка (Алжир, Ливия, Ангола, Нигерия, Арабская Республика, Египет), Юго-Восточная Азия (Индонезия). Совсем недавно открыты и начали эксплуатироваться богатые нефтяные месторождения в Северном море у берегов Англии и Норвегии. На земном шаре открыто более 10 000 нефтяных и газовых месторождений, из них в нашей стране порядка 1500 нефтяных и 400 газовых. Конечно, по запасам они весьма различны.

За рубежом самыми крупными нефтяными месторождениями являются: Гавар (около 10 млрд. т.) и Сафалия (Саудовская Аравия); Эр-Румайлы и Киркук (Ирак); Марун и Ахваз (Иран); Хасси-Мессауд в Сахаре (Алжир); Бурган-Ахмеди-Магва (Кувейт); Аляска (США); Минас (Индонезия).

К газовым месторождениям-гигантам относятся: Панхендуль (США), Слехтерен (Нидерланды), Хасси-Рмейль в Сахаре (Алжир), Пазанум (Иран), Лак (Франция). Крупными газовыми месторождениями в нашей стране являются: Медвежье и Уренгойское (Тюменская область), Вуктыльское газоконденсатное (Коми АССР), Оренбургское газоконденсатное, Шатлыкское (Туркменская ССР), Газли (Узбекская ССР), Шебелинское (Украинская ССР), Северо-Ставропольское и др.

География отечественных месторождений нефти очень широка. Нефть у нас добывается и в давно известных нефтеносных райо-

нах (Баку, Грозный, Дагестан, Майкоп, Эмба, среднеазиатские республики, Западная Украина, Сахалин, Ухта) и на сравнительно новых площадях в восточных районах европейской части СССР (Башкирская и Татарская АССР, Астраханская, Волгоградская, Куйбышевская, Саратовская, Пермская, Оренбургская области) и наконец на месторождениях, открытых только в последние 15—20 лет. Среди них Западно-Сибирский нефтеносный бассейн, где уже открыто более шестидесяти месторождений, в числе которых такие, как Самотлорское, Усть-Балыкское, Федоровское, Холмогорское и другие; месторождения на полуострове Мангышлак (Узень, Жетыбай и др.). Речица в Белорусской ССР, а также в Восточной Сибири и в других районах.

Добыча нефти в середине XIX в. была очень мала. В 1900 г. она равнялась уже 20 млн. т., в 1950 г. 500 млн. т, а в настоящее время значительно превышает 2 млрд. т/год.

Динамика роста добычи нефти у нас в стране такова (в млн. т):

1920 г.	3,8	1970 г.	352,5
1940 г.	31,1	1973 г.	428,9
1960 г.	147,9	1975 г.	491,0

По решению XXV съезда КПСС к 1980 г. намечено довести добычу нефти, включая и газовый конденсат, до 620—640 млн. т/год. Добыча природного газа в СССР также увеличивается очень быстрыми темпами (в млрд. м³):

1958 г.	30	1970 г.	198
1965 г.	128	1975 г.	289

К 1980 г. планируется довести добычу газа до 400—435 млрд. м³.

Интересно отметить, что по прогнозам ученых-экономистов в 2000 г. мировая добыча нефти, вероятно, достигнет 5,2—5,8 млрд. т.

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 долото должно все время вращаться. Это достигается либо вращением всей бурильной системы труб (роторное 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 двигателем, 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, обсадные трубы у пласта 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 ста-

ли применять центробежные насосы с электродвигателем по типу электробура.

Значение нефти и газа для энергетики, транспорта, обороны страны, для разнообразных отраслей промышленности и для удовлетворения бытовых нужд населения в наш век исключительно велико. 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 прекрасным и, пожалуй, универсальным химическим сырьем для производства огромного количества химических продуктов и потребительских товаров.

Химическая переработка нефтяного и газового сырья получила ныне название нефтехимического синтеза. Уже в настоящее время 25% мировой химической продукции выпускается на основе нефти и углеводородных газов. Ближайшие перспективы развития нефтехимической промышленности исключительно благоприятны как по масштабам производства, так и по безграничному разнообразию промежуточных и конечных продуктов 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.

§ 2. КРАТКИЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Возникновение отечественной нефтяной промышленности. Нефть и природный газ были известны человеку с незапамятных времен. Еще в древнейших рукописях встречаются упоминания о выделении нефти и газа из различных пород. Об источниках нефти

писали греческий писатель Геродот в V в. до н. э., древнеримские ученые и писатели Витрувий, Плутарх, Плиний старший. Ими упоминались месторождения в Индии, Персии, на берегу Каспийского моря и др.

Первоначально нефть, скопившуюся в углублениях земной поверхности, собирали в сосуды из обожженной глины и кожаные ведра. Затем в тех местах, где наблюдалось выделение нефти, начали рыть колодцы и ямы. Наиболее значительной была колодезная добыча нефти на Апшеронском полуострове, недалеко от Баку. Здесь имелись колодцы глубиной до 60 м.

На смену нефтяным колодцам пришли нефтяные скважины. В России первые скважины появились на Апшеронском полуострове, на Кубани и в районе Ухты. Со временем скважины становились все более глубокими. Оказалось, что из глубоко расположенных нефтеносных пластов можно добыть гораздо больше нефти, чем из слоев, расположенных возле земной поверхности.

При бурении многие скважины сначала давали мощные фонтаны нефти. Когда фонтанирование прекращалось, нефть из скважины вычерпывали с помощью желонки. Желонка представляла собой длинное ведро, дно которого при опускании в скважину открывалось внутрь. Наполненную нефтью желонку поднимали вверх, причем дно ее под действием веса нефти закрывалось. Нефть из желонки выливалась в емкость.

Более совершенные методы добычи нефти — компрессорный и глубинно-насосный — были предложены русскими изобретателями Шуховым и Иваницким.

Сначала добываемую нефть использовали для освещения и как топливо. Поскольку в светильники заливали натуральную нефть, то наиболее пригодной для использования считалась так называемая светлая легкая нефть. Со временем легких нефтей стало не хватать и поэтому начали проводить примитивную перегонку нефтей. При этом выделялось осветительное масло — фотоген. Имеются сведения, что перегонка нефти была известна в Закавказье и на Западной Украине еще в средние века.

В 1821—1823 гг. в городе Моздок крепостными крестьянами братьями Дубиниными была построена первая кубовая установка для перегонки нефти. Однако как отдельная отрасль промышленности перегонка нефти в России начала развиваться в 60-х годах прошлого века. В 1869 г. в Баку существовало 23 нефтеперегонных завода, вырабатывающих в основном осветительный керосин. Полученный керосин по Каспийскому морю и Волге вывозили в северные районы России и в страны Ближнего Востока.

Несколько позже, в конце XIX—начале XX вв. возникли новые районы добычи и переработки нефти на территории нашей страны — в Грозном, Фергане. Началась добыча нефти на реке Эмбе (районы Доссора и Маката). Эмбенскую нефть перерабатывали в Ярославле и в Балахне. В 1913 г. суммарная добыча нефти в России составила 9 млн. т, причем 82% от этого количества было добыто в Баку.

Развитие нефтеперерабатывающей промышленности в СССР. К 1917 г. нефтеперерабатывающие предприятия в нашей стране были сосредоточены в основном на Кавказе: в Баку было 53 маломощных завода, в Грозном — 6. Больше половины добывающих и перерабатывающих нефть предприятий в России принадлежали иностранному капиталу.

После Великой Октябрьской социалистической революции нефтеперерабатывающая промышленность в нашей стране пережила свое второе рождение. Коммунистическая партия, Советское правительство, лично В. И. Ленин уделяли большое внимание восстановлению и развитию нефтяной промышленности.

20 июня 1918 г. Совет Народных Комиссаров издал декрет о национализации нефтяной промышленности, создал для управления национализированной отраслью Главный нефтяной комитет при отделе топлива ВСНХ — Главнефть. Много сделали для развития нефтяной промышленности С. М. Киров, Г. К. Орджоникидзе, А. П. Серебровский.

Интенсивное строительство новых предприятий по переработке нефти начинается в нашей стране с 1927 г. Создаются важные для народного хозяйства новые производства кокса и керосина. В конце 1920-х гг. перед нефтеперерабатывающей промышленностью нашей страны была поставлена задача удовлетворить возросшую потребность автомобильного транспорта в карбюраторном топливе — бензине. Эта задача решалась широким внедрением процесса термического крекинга.

Одновременно с развитием крекинг-процесса в годы первой и второй пятилеток совершенствовались процессы первичной перегонки нефти. Началось внедрение трубчатых установок, заменявших устаревшие кубовые батареи.

За годы первой пятилетки мощность заводов по переработке нефти увеличилась в 2,3 раза, а по сравнению с 1921 г. — в 6,7 раза. Во второй пятилетке наряду с новыми перегонными и крекинг-установками, сооруженными на Кавказе, были введены в эксплуатацию первые нефтеперерабатывающие заводы на востоке страны — в Уфе и Ишимбае. Сырьем для этих заводов стала нефть месторождений Урала и Башкирии, предсказанных академиком И. М. Губкиным, разведанных и освоенных в годы первой пятилетки. Новые заводы появились в Одессе, Москве, Хабаровске, Саратове и других городах страны.

Развитие нефтеперерабатывающей промышленности в послевоенные годы характеризуется непрерывным ростом объемов производства, повышением технического уровня отрасли.

Из года в год совершенствовались и наращивали единичную мощность установки по первичной перегонке нефти. В первые послевоенные годы головной установкой на новых нефтеперерабатывающих заводах, строившихся в восточных районах страны, была типовая установка прямой перегонки мощностью 500—600 тыс. т/год. В 1950—60-е гг. началось сооружение более крупных

перегонных установок, а начиная с 1966 г. вступают в эксплуатацию установки перегонки нефти мощностью 6 млн. т.

До начала 1950-х гг. основными компонентами автомобильного бензина были прямогонный бензин и бензин термического крекинга. Качество этих продуктов, и в первую очередь их антидетонационная стойкость, соответствовала техническим характеристикам автомобильных двигателей того времени. В дальнейшем начали создаваться более экономичные и технически совершенные моторы с высокой степенью сжатия. Для таких двигателей требуется более высококачественный (высокооктановый) бензин. Сначала высокооктановые бензины получали с помощью процесса каталитического крекинга. Первая отечественная промышленная установка каталитического крекинга была сооружена в 1950 г. В последующие годы установки каталитического крекинга с подвижным шариковым катализатором были построены на многих заводах.

Однако кардинальным решением проблемы улучшения качества автомобильных бензинов стало повсеместное внедрение процесса каталитического риформинга на платиновом катализаторе. Первая промышленная установка риформинга, на которой удалось повысить октановое число прямогонного бензина почти в 2 раза, была введена в эксплуатацию в 1962 г.

Одновременно с внедрением процесса каталитического риформинга решается задача повышения качества дизельных и реактивных топлив. На базе дешевого водорода, являющегося побочным продуктом каталитического риформинга, производится эффективная очистка от сернистых соединений и повышается термическая стабильность авиакеросина и дизельного топлива на установках гидроочистки.

Наряду с улучшением технологии производства топлив произошли серьезные изменения и в технологии получения масел. Вовлечение в переработку больших объемов парафинистых сернистых нефтей и одновременно уменьшение добычи нефти в традиционных районах масляного производства — Баку и Грозном — потребовало в корне изменить существовавшую схему очистки масляных дистиллятов и приготовления товарных масел. Новое производство масел на базе усовершенствованной технологии организовано на заводах Уфы, Куйбышева, Омска и т. д.

Перспективы развития нефтеперерабатывающей промышленности. «Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы», принятые XXV съездом КПСС, поставили ответственные задачи перед нефтеперерабатывающей отраслью народного хозяйства. В десятой пятилетке будет увеличено производство высокооктановых бензинов, малосернистых дизельных и авиационных топлив, ароматических углеводородов, высококачественных смазочных масел. Предстоит внедрить новые технологические процессы, эффективные катализаторы, повысить долю вторичных процессов, углубить переработку нефти. В 1976—80-е гг. в нашей стране будет организовано крупнотон-

нажное производство жидких парафинов для нужд микробиологической промышленности и производства синтетических моющих средств, расширено производство нефтехимического сырья.

XXV съездом КПСС поставлена задача обеспечить приближение переработки нефти к районам массового потребления нефтепродуктов, строить в основном комбинированные и укрупненные установки. Определены точки строительства новых и расширения действующих заводов по переработке нефти. Намечено в 3,8 раза увеличить переработку нефти в Казахской ССР, в 1,5 раза — в Туркменской ССР, ввести в эксплуатацию первую очередь Ачинского нефтеперерабатывающего завода, организовать крупное производство нефтепродуктов в Литовской ССР. Значительно увеличится объем переработки нефти на Украине и в Белоруссии.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

§ 3. ФРАКЦИОННЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

Фракционный состав. Для всех индивидуальных веществ температура кипения при данном давлении является физической константой. Так как нефть представляет собой смесь большого числа органических веществ, обладающих различным давлением насыщенных паров, то говорить о температуре кипения нефти нельзя.

В условиях лабораторной перегонки нефти или нефтепродуктов при постепенно повышающейся температуре отдельные компоненты отгоняются в порядке возрастания их температур кипения, или, что то же самое, в порядке уменьшения давления их насыщенных паров. Следовательно, нефть и ее продукты характеризуются не температурами кипения, а температурными пределами начала и конца кипения и выходом отдельных фракций, перегоняющихся в определенных температурных интервалах. По результатам перегонки и судят о фракционном составе.

При исследовании новых нефтей фракционный состав определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками. Это позволяет значительно улучшить четкость погоноразделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура — выход фракций, в % (масс.). Отбор фракций до 200 °С проводится при атмосферном давлении, а остальных во избежание термического разложения — под различным вакуумом. По принятой методике от начала кипения до 300 °С отбирают 10-градусные, а затем 50-градусные фракции до фракций с концом кипения 475—550 °С.

Разгонку нефтепродуктов, перегоняющихся до 300 °С, проводят в строго стандартных условиях на аппаратах без ректификации по ГОСТ 2177—66. По этой методике отмечают температуру начала кипения, температуры, при которых отгоняются 10, 50, 95 и 97,5% (об.), а также остаток и потери.

В условиях промышленной перегонки нефти для разделения ее на различные фракции применяют не постепенное испарение, как на лабораторных аппаратах, а так называемое однократное испарение с дальнейшей ректификацией. При этом отбирают, как правило, следующие фракции, или дистилляты: бензиновый, перегоняющийся в пределах от начала кипения до 180 °С, керосино-

вый (120—315 °С), дизельный или керосино-газойлевый (180—350 °С) и различные промежуточные погоны. Из этих дистиллятов вырабатывают так называемые светлые нефтепродукты: авиационные и автомобильные бензины; бензины-растворители; авиационные и осветительные керосины; различные сорта дизельного топлива. Для всех этих нефтепродуктов соответствующими ГОСТами нормируется определенный фракционный состав.

Остаток после отбора светлых дистиллятов называется мазутом*. Мазут разгоняют под вакуумом на различные масляные фракции, из которых получают смазочные и специальные масла. Остаток после разгонки мазута (выше 500 °С) называется в зависимости от вязкости гудроном или полугудроном. Гудрон является сырьем для получения высоковязких смазочных масел и различных битумов.

Нефти различных месторождений сильно отличаются друг от друга по фракционному составу, а следовательно, по потенциальному содержанию бензиновых, керосиновых, дизельных и масляных дистиллятов. Очевидно, что фракционный состав той или иной нефти предопределяет пути ее промышленной переработки. Легкие нефти, содержащие небольшое количество масляных фракций, встречаются очень редко.

В качестве примера такой нефти можно привести месторождение Северный Рештан в Узбекской ССР. В этой нефти 83% выкипает до 300 °С. Большинство нефтей содержит в среднем 15—30% фракций до 200 °С и 40—50% фракций, перегоняющихся до 300—350 °С. Потенциальное содержание светлых фракций (до 350 °С) в нефти Самотлорского месторождения достигает 58%. Найдены и очень тяжелые нефти, почти не содержащие светлых фракций, а наоборот, богатые смолистыми веществами, попадающими при разгонке в гудрон. Так, начало кипения нефти Ярегского месторождения (Коми АССР) около 200 °С, а до 300 °С выкипает только 20%.

Подробные данные о фракционном составе советских нефтей имеются в четырехтомном справочнике «Нефти СССР».

Химический состав нефти. Главные элементы, из которых состоят все компоненты нефти, — углерод и водород. Содержание углерода и водорода в различных нефтях колеблется в сравнительно узких пределах и составляет в среднем для углерода 83,5—87% и для водорода 11,5—14%. По высокому содержанию водорода нефть занимает исключительное положение среди остальных каустобиолитов. В гумусовых углях содержание водорода в среднем 5%, в твердых сапропелитовых образованиях — 8%. Повышенное содержание водорода и объясняет жидкое состояние нефти. Наряду с углеродом и водородом во всех нефтях присутствуют сера, кислород и азот. Азота в нефтях мало (0,001—0,3%); содержание кислорода колеблется в пределах 0,1—1,0%; однако в некоторых высокосмолистых нефтях оно может быть и выше.

* От арабского слова макулат — отброс.

Значительно отличаются друг от друга нефти по содержанию серы. В нефтях многих месторождений серы сравнительно мало (0,1—1,0%). Но доля сернистых нефтей с содержанием серы от 1 до 3% в последнее время значительно возросла. Имеются и сильно осерненные нефти с содержанием серы выше 3%. Максимальное содержание серы отмечено в кохановской нефти в Украинской ССР (5,6%), в нефтях месторождений Хау-даг и Уч-Кизыл в Узбекской ССР (3,2—6,3%), в мексиканской нефти (3,65—5,3%). Уникальной является нефть месторождения Этцель (ФРГ), в которой 9,6% серы. Фактически эта нефть почти целиком состоит из сернистых соединений.

В очень малых количествах в нефтях присутствуют и другие элементы, главным образом металлы — ванадий, никель, железо, магний, хром, титан, кобальт, калий, кальций, натрий и др. Обнаружены также фосфор и кремний. Содержание этих элементов выражается незначительными долями процента. В различных нефтепродуктах был найден германий в количестве 0,15—0,19 г/т.

В соответствии с элементарным составом основная масса компонентов нефти — углеводороды. В низкомолекулярной части нефти, к которой мы условно можем отнести вещества с молекулярной массой не более 250—300 и перегоняющиеся до 300—350 °С, присутствуют наиболее простые по строению углеводороды. Они принадлежат к следующим гомологическим рядам:

- C_nH_{2n+2} — парафиновые углеводороды, метановые углеводороды, алканы
- C_nH_{2n} — циклопарафины, моноциклические полиметиленовые углеводороды, нафты, цикланы (алкилциклопентаны и алкилциклогексаны)
- C_nH_{2n-2} — дициклопарафины, бициклические полиметиленовые углеводороды (пятичленные, шестичленные и смешанные)
- C_nH_{2n-4} — трициклопарафины, трициклические полиметиленовые углеводороды (пятичленные, шестичленные и смешанные)
- C_nH_{2n-6} — моноциклические ароматические углеводороды, бензолные углеводороды, арены
- C_nH_{2n-8} — бициклические смешанные нафено-ароматические углеводороды
- C_nH_{2n-12} — бициклические ароматические углеводороды

В бензиновой фракции практически присутствуют только три класса углеводородов: алканы, цикланы и ароматические ряда бензола. В керосиновой и газойлевой фракциях значительную долю составляют уже би- и трициклические углеводороды.

Непредельных углеводородов с ненасыщенными связями в цепи, как правило, в сырых нефтях нет. Имеются только отдельные нефти с незначительным содержанием непредельных углеводородов, например в пенсильванской нефти (Бредфорд, США).

Помимо углеводородов в низкомолекулярной части нефти присутствуют также: кислородные соединения — нафтеновые кислоты, фенолы и др.; сернистые соединения — меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофаны и др., а иногда и азотистые типа пиридиновых оснований и аминов. Количество всех этих гетероатомных веществ, перегоняющихся в пределах до 300—350 °С, как правило, невелико, так как основная масса кислорода, серы и азота концентрируется в высокомолекулярной части нефти.

Однако при заводской перегонке сернистых нефтей, вследствие термического разложения сложных гетероатомных соединений, в товарных светлых дистиллятах может накопиться до 5% и более низкомолекулярных сернистых соединений.

При оценке содержания гетероатомных соединений надо учитывать, что в сернистых, кислородных и азотистых соединениях сера, кислород и азот связаны с различными углеводородными радикалами и на 1 ч. (масс.) этих элементов приходится 10—20 ч. (масс.) углерода и водорода. Например, если средняя молекулярная масса фракции 160, содержание серы равно 1%, а в молекуле сернистого соединения только один атом серы, то в такой фракции содержание сернистых соединений равно 5%.

Мало изучен химический состав высокомолекулярной части нефти, к которой мы условно отнесем вещества, перегоняющиеся выше 350 °С. Практически речь идет о мазуте, масляных фракциях и гудроне. В среднем молекулярная масса компонентов этой части нефти колеблется от 300 до 1000. Эта часть нефти представляет собой смесь веществ исключительно разнообразного состава и строения. Можно только приблизительно перечислить типы соединений, входящих в эту смесь:

1) высокомолекулярные парафиновые углеводороды C_nH_{2n+2} ;
2) моно- и полициклические циклопарафиновые углеводороды с длинными или короткими боковыми парафиновыми цепями от C_nH_{2n} до C_nH_{2n-10} ;

3) моно- и полициклические ароматические углеводороды с боковыми парафиновыми цепями от C_nH_{2n-6} до C_nH_{2n-36} ;

4) смешанные (гибридные) полициклические* нафтено-ароматические углеводороды с боковыми парафиновыми цепями от C_nH_{2n-8} до C_nH_{2n-22} ;

5) разнообразные органические соединения полициклического гибридного характера, молекулы которых состоят из чисто углеродных колец, циклов, содержащих гетероатомы — серу, а иногда кислород или азот, а также длинных или коротких парафиновых цепей;

6) смолисто-асфальтеновые вещества — смолы и асфальтены; эти наиболее сложные по строению вещества нефти характеризуются полициклическим строением и обязательным присутствием кислорода, в них также концентрируется основная масса азота и металлов; содержание смол в некоторых нефтях доходит до 30—40%.

§ 4. ПАРАФИНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды ряда C_nH_{2n+2} присутствуют во всех нефтях и являются одной из основных составных ее частей. Распределяются они по фракциям неравномерно, концентрируясь главным

* Число циклов в полициклических углеводородах (типа 2—4) может доходить до 9, а число углеродных атомов в молекуле до 60.

образом в нефтяных газах и бензино-керосиновых фракциях. В масляных дистиллятах их содержание резко падает. Для некоторых нефтей характерно почти полное отсутствие парафинов в высококипящих фракциях.

Газообразные углеводороды. Углеводороды $C_1—C_4$: метан, этан, пропан, бутан, изобутан, а также 2,2-диметилпропан при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии. Все они входят в состав природных и нефтяных попутных газов. Почти 96% всех газовых запасов нашей страны не связаны с нефтью, т. е. месторождения природного газа пространственно отделены от нефтяных залежей. Месторождения природных газов бывают двух типов: чисто газовые и газоконденсатные.

В большинстве месторождений природного газа основным компонентом является метан. В таких крупнейших месторождениях, как Уренгойское, Заполярное, Усть-Вилуйское, Березовское, Газли, Шебелинское, Саратовское, Дашаво-Угерское и других, его содержание достигает 93—98,8%. Особенностью Усть-Вилуйского газа является высокое содержание сероводорода (2,5%).

Для некоторых природных газов характерно высокое содержание азота; например, в султангуловском газе Куйбышевской области его 20%. В таких газах азоту часто сопутствуют редкие газы — гелий, аргон и др. Содержание гомологов метана в природном газе невелико: этана от 0,1 до 8,0% (редко), пропана от 0,1 до 3%, бутана и высших, как правило, — доли процента. Примеси углекислого газа не превышают 2,5%. Ввиду резкого преобладания метана и небольшого количества углеводородов $C_4—C_5$ большинство природных газов относят к так называемым *сухим* газам.

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, нафтенowych и ароматических углеводородов. Так, в 1 м³ оренбургского газа содержится 80 г жидких углеводородов. Газоконденсат Вуктыльского месторождения (Коми АССР) выкипает в пределах 28—300 °С и содержит помимо алканов примерно 30% нафтенowych и порядка 12% 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 около 75 МПа и более превышает плотность жидких углеводородов, и поэтому последние растворяются в сжатом газе. При разработке газоконденсатных месторождений давление снижается, и жидкие углеводороды отделяются от газа в виде газового конденсата.

Газы нефтяных месторождений называются *попутными нефтяными газами*. Эти газы растворены в нефти и выделяются из нее при выходе на поверхность. Состав нефтяных попутных газов резко отличается от сухих значительным содержанием этана, пропана, бутанов и высших углеводородов (в сумме до 50%). Поэто-

му 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.

Жидкие углеводороды. Углеводороды C_5 — C_{15} — жидкие вещества. По своим температурам кипения углеводороды от пентана до декана и все их многочисленные изомеры должны попасть при разгонке нефти в бензиновый дистиллят. Известно, что температуры кипения разветвленных углеводородов ниже температур кипения соответствующих им изомеров с прямой цепью. При этом чем более компактно строение молекулы, тем температура кипения ниже. Число теоретически возможных изомеров углеводородов от C_5 до C_{10} равняется 145.

Д. И. Менделеев еще в 1883 г. обнаружил пентан, а затем и гексан в бакинской нефти. В настоящее время в нефтях найдены все возможные изомеры пентана, гексана, гептана и октана, многие нонаны и некоторые деканы. Более детальные исследования показывают, что жидкие парафины нефти состава C_5 — C_9 имеют в основном нормальное или слаборазветвленное строение. Интересным исключением из этого правила являются анастасиевская нефть Краснодарского края и нефть морского месторождения Нефтяные камни. В этих нефтях найдены сильноразветвленные углеводороды, а в анастасиевской — гексан, гептан и октан практически отсутствуют.

Углеводороды C_{11} — C_{16} : ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан и гексадекан (цетан) при разгонке попадают в керосиновую фракцию. Все они обнаружены во многих нефтях. В нефти месторождения Нефтяные камни зафиксированы также два разветвленных ундекана: 2,2,3,5-тетраметилгептан и 2,2-диметил-4-этилгептан.

В 1961—1962 гг. в некоторых нефтях были идентифицированы разветвленные парафиновые углеводороды с регулярным расположением метиловых радикалов вдоль углеродной цепи в положениях 2, 6, 10, 14, 18. Такое строение молекул соответствует насыщенной регулярной цепи полиизопрена. Поэтому они получили название изопреноидов или углеводородов изопреноидной структуры. В настоящее время углеводороды с таким чередованием метиловых заместителей найдены в средних фракциях многих нефтей, а также в природных битумах и в рассеянных в земной коре органических веществах.

В ряде нефтей, в таких, как сургутская, ромашкинская, старогрозненская, во фракциях 250—400°C установлено присутствие и определено количественное содержание непрерывного ряда углеводородов подобной структуры от 2,6-диметилгептана до 2,6,10,14,18-пентаметилэйкозана (C_{25}). Общее содержание изопреноидов в этих и некоторых других нефтях достигает 3—4%.

Следует отметить, что парафиновые углеводороды нефти изучены лучше всего. Примерно из 450 индивидуальных углеводородов,

уже выделенных из нефтей, или надежно идентифицированных в них, более 130 приходится на нормальные алканы (примерно 45) и изоалканы (примерно 85), а из последних более 20 приходится на изопреноидные состава $C_9 - C_{25}$.

Содержание парафиновых углеводородов в нефтях очень разнообразно — 10—70% (считая на светлые фракции). Наиболее богаты жидкими парафиновыми углеводородами среди советских нефтей озек-суатская (Ставропольский край), мангышлакские, грозненская парафинистая, некоторые эмбенские и ферганские нефти, майкопская, ишимбаевская, туймазинская, бугурусланская, ромашкинская, марковская и некоторые другие, главным образом нефти восточных районов. В некоторых нефтях, как исключение, парафиновых углеводородов очень мало или совсем нет, например в месторождениях Сагирском (Эмба), Охинском (Сахалин) и др.

Твердые углеводороды. Гексадекан $C_{16}H_{34}$ плавится при $18,1^\circ C$. По мере увеличения молекулярной массы углеводородов C_nH_{2n+2} нормального строения их температуры кипения и плавления плавно увеличиваются.

Твердые парафины присутствуют во всех нефтях, но чаще в небольших количествах (от десятых долей до 5%). В типично парафинистых нефтях их содержание повышается до 7—12%. Таковы, например, нефти: грозненская парафинистая, горагорская (Грозный), бориславская (Западная Украина). Исключительными по высокому содержанию твердых парафинов (15—20%) являются нефти озексуатская, жетыбайская и узеньская (последние две — полуостров Мангышлак).

Твердые парафины в нефтях находятся в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. При перегонке мазута в масляные фракции попадают парафины, имеющие состав $C_{18} - C_{35}$. В гудронах концентрируются более высокоплавкие углеводороды $C_{36} - C_{53}$. Количество возможных изомеров для этих углеводородов огромно. Так, уже гексадекан имеет 10 359 изомеров, кипящих в пределах $266 - 288,5^\circ C$. Но, как показали многочисленные исследования, около половины всех твердых парафинов нефти имеет нормальное строение, а остальные представлены маловетвленными структурами с небольшим числом боковых цепей (в основном, метильные и этильные группы). В ряде нефтей обнаружено наличие непрерывного ряда углеводородов, начиная от C_{17} . Например, в битковской нефти найдены все углеводороды нормального строения от C_{17} до C_{42} . Вместе с тем сейчас уже не подлежит сомнению, что наряду с углеводородами C_nH_{2n+2} в нефтях имеются твердые, способные к кристаллизации органические вещества с циклической структурой. Однако эти углеводороды главным образом входят в состав не парафинов, а церезинов — смесей более высокомолекулярных и высокоплавких углеводородов, которые выделяются либо из остаточных нефтепродуктов, либо из горючего минерала озокерита.

Озокерит (земляной воск, горный воск) представляет собой минерал, образованный пористой породой, пропитанной смесью твердых углеводородов с небольшими количествами высококипящих углеводородов и смол. Месторождения озокерита редки. Он добывается в Бориславе на Дзвинячском месторождении (Западная Украина), в Узбекской ССР (Шор-синское месторождение); в Ферганском Каратау (Сель-Рохо), на острове Челекен в Каспийском море. Органическая часть озокерита выплавляется из породы, и из нее отгонкой более легких фракций и очисткой остатка получают различные сорта товарного церезина.

При получении высоковязких масел из остаточных нефтепродуктов последние подвергаются депарафинизации. Отходы от этого процесса — *гачи*, *петролатумы* — и являются основным сырьем для получения нефтяных церезинов. Церезины по составу и свойствам значительно отличаются от парафинов. Температура плавления товарных парафинов 45—54°C, а церезинов 65—88°C. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент; церезины имеют мелкоигльчатую структуру и кристаллизуются с трудом. Температура кипения парафинов — до 550°C, а церезинов — выше 600°C. Молекулярные массы парафинов ниже 500, а церезинов 500—700.

По химическим свойствам церезины менее инертны, чем парафины. Химический состав церезинов сложен, изучен недостаточно и зависит от исходного сырья. Еще академик Наметкин и Нифонтова показали, что углеводороды C_nH_{2n+2} , входящие в состав церезина, имеют в основном разветвленное строение. В настоящее время считается, что эти изопарафины в главной углеродной цепи могут иметь и циклопарафиновые и ароматические радикалы. Вполне вероятно наличие в церезине чисто циклических углеводородов с длинными парафиновыми цепями нормального и разветвленного строения.

Парафины и церезины находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности: электро- и радиотехнической, бумажной, спичечной, химической, кожевенной, парфюмерной и др. Парафин как загуститель применяется также в производстве пластичных смазок. Особенное значение жидкие и твердые парафины имеют сейчас как сырье для получения белково-витаминных концентратов (БВК) на заводах микробиологического синтеза, а также синтетических жирных кислот, спиртов и поверхностно-активных веществ на заводах нефтехимического синтеза.

Таким образом, парафины, выделенные из нефти, имеют большое практическое значение, и их потребление сильно возросло. С другой стороны, присутствие твердых углеводородов в смазочных и специальных маслах недопустимо, так как они повышают температуру застывания и уменьшают подвижность масел при низких температурах. Поэтому масла, как уже указывалось, подвергают специальной очистке от парафина — *депарафинизации*.

§ 5. НАФТЕНОВЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

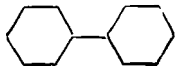
Нафтеновые углеводороды. В 1880-х гг. Марковников и Оглоблин показали наличие в бакинской нефти углеводородов циклического строения ряда C_nH_{2n} . Ими были открыты циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и другие гомологи без расшифровки строения до C_{15} включительно. Эти полиметиленовые углеводороды, или циклопарафины, а по современной номенклатуре цикланы, и были Марковниковым названы нафтенами. В дальнейшем под нафтенowymi углеводородами стали понимать не только моноциклические, но и полициклические полиметиленовые углеводороды нефтяного происхождения.

По общему содержанию нафтенy в многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем в различных нефтях от 25 до 75% полиметиленовых углеводородов всех типов. Нафтенy входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех фракциях. Их содержание, как правило, растет по мере утяжеления фракций. Только в наиболее высококипящих масляных фракциях их количество уменьшается за счет увеличения ароматических структур. Особенно богаты нафтенами бакинские и эмбенские нефти (40—60%, считая на нефть, а в отдельных фракциях до 60—80%). Нефти восточных районов, наоборот, характеризуются значительно меньшим их содержанием.

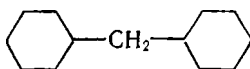
Простейшие цикланы — циклопропан, циклобутан и их гомологи — в нефтях не обнаружены. Моноциклические нафтенy ряда C_nH_{2n} широко представлены в нефтях циклопентановыми и циклогексановыми структурами. В бензиновых и керосиновых фракциях различных нефтей обнаружено более 80 индивидуальных представителей этого класса углеводородов состава $C_5—C_{12}$. В относительно больших количествах в нефтях присутствуют: метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан, некоторые диметильные гомологи циклопентана. В незначительных количествах обнаружены также циклогептан и метилциклогептан. Во фракциях выше 200 °C наряду с гомологами циклогексана присутствуют бициклические (C_nH_{2n-2}) и полициклические нафтенy с числом циклов не более шести ($C_nH_{2n-4}—C_nH_{2n-10}$). Выделение из нефти или хотя бы идентифицирование их представляет очень большие трудности. Из большой массы этих углеводородов доказано пока строение только 25 индивидуальных бициклических ($C_8—C_{12}$), пяти трициклических ($C_{10}—C_{13}$) и четырех тетра- и пентациклических нафтенов.

Открытые в нефтях бициклические нафтенy по способу сочетания циклов относятся к следующим трем типам.

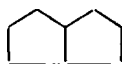
I. Неконденсированные с ординарной связью C—C между циклами, например дикиклогексил (т. кип. 238,5 °C), выделенный из нефти еще в прошлом веке Марковниковым



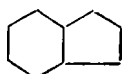
Неконденсированные углеводороды могут быть представлены также гомологами дициклопентила и циклопентилциклогексила, а также системами с углеродным мостиком между циклами, как в дициклогексилметане:



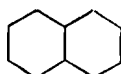
II. Конденсированные, имеющие два общих углеродных атома, с одинаковыми и разными циклами:



пенталан, или
бицикло [3.3.0]
октан *



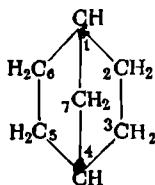
гидриндан, или
бицикло [4.3.0]
нонан



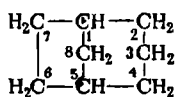
декалин, или
бицикло [4.4.0]
декан

Гидриндан, декалин и его гомологи от моно- до тетраметил-производных найдены во многих советских нефтях. Пенталан выделен из калифорнийской нефти.

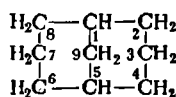
III. Конденсированные с внутренними углеродными мостиками. В различных нефтях найдены бициклогептаны, бициклооктаны и бициклононаны и некоторые их гомологи, как, например:



бицикло [2.2.1] гептан **
(норборнан)

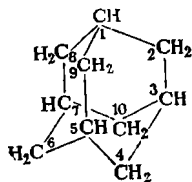


бицикло [3.2.1]
октан

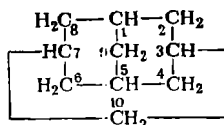


бицикло [3.3.1]
нонан

Трициклические нафтенy также присутствуют в нефтях в значительных количествах, но идентифицированы из них только трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан ($C_{10}H_{16}$), названный адамантаном, и его гомологи 1- и 2-метил-, 1,3-диметил- и 1,3,5-триметиладамтанты



или



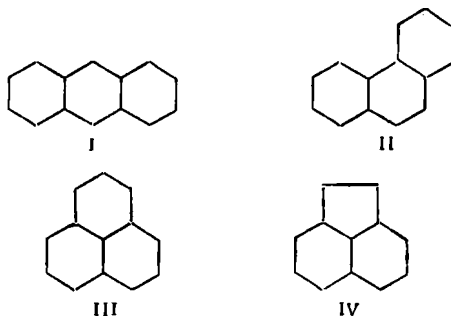
адам

* Цифры в скобках указывают: первая — число атомов С во внешней структуре большего кольца; вторая — меньшего кольца (в данном примере они одинаковы); третья — число внутренних мостиковых атомов С, не принадлежащих к атомам углерода, образующим внешние циклы (в данном примере их нет).

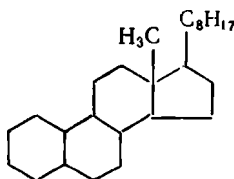
** Цифры у атомов углерода показывают принятую нумерацию для обозначения места заместителей.

Адамантан был открыт в 1933 г. в моравской нефти (Чехословакия). Это твердый углеводород с кристаллической решеткой алмаза, плотность его $1,07 \text{ г/см}^3$, а т. кип. 268°C . Содержание его в различных нефтях не превышает $0,001\%$.

Основная масса трициклических нафтенов имеет, по-видимому, конденсированную структуру типа пергидроантрацена * (I), пергидрофенантрена (II), пергидрофеналена (III) и пергидроаценафтена (IV):



Доказано также присутствие в нефтях нафтеновых углеводородов с четырьмя и пятью циклами, например холестерина:



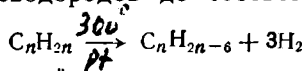
Число углеродных атомов в боковых цепях нафтеновых углеводородов может быть самым разнообразным, от 3—10 в средних до 20—28 в высококипящих фракциях нефти. Высокомолекулярные циклические углеводороды с большим числом углеродных атомов, в парафиновых цепях правильнее относить не к нафтенам, а к смешанным (гибридным) парафино-циклопарафиновым углеводородам. Полициклические нафтенны с длинными парафиновыми цепями имеют высокую температуру плавления и поэтому при переработке нефти попадают в состав парафинов и, главным образом, церезинов.

По химическим свойствам нафтенны близки к алканам. Для них характерны реакции с галогенами и азотной кислотой. При этом получают вторичные и третичные галоген- и нитропроизводные. Окисление моноциклических нафтеннов сильными окислителями (азотная кислота, перманганат калия) при повышенной температуре идет таким образом, что боковые цепи окисляются до двуокиси углерода и воды, а цикл разрывается с образованием двух-

* Пергидро — обозначает полную гидрогенизацию.

основных кислот. Эта реакция имеет большое промышленное значение для получения адипиновой кислоты из циклогексана.

С серной и азотной кислотами на холоду нафтенy не реагируют. Хорошо известна реакция Зелинского — дегидрирование циклогексановых углеводов до соответствующих ароматических:



Использование реакций нитрования и дегидрирования сыграло огромную роль в установлении структуры цикланов нефти.

При повышенных температурах и в присутствии различных катализаторов нафтенy распадаются, а также изомеризуются с изменением числа углеродных атомов в кольце.

Интересными физиологическими свойствами обладает нафталанская нефть, добываемая в Азербайджане и состоящая более чем наполовину из нафтеновых и смешанных полициклических углеводов. Это единственная в мире лечебная нефть. Она оказывает болеутоляющее и рассасывающее действие и применяется для лечения заболеваний кожи, суставов и мышц. Эта нефть не содержит легких фракций и парафина, плотность ее близка к единице. Исследования Кулиева с сотрудниками показали, что именно нафтеновая часть нафталанской нефти обладает целительным действием, в то время как выделенные из нее смолы и полициклические ароматические углеводороды в концентрированном виде оказались токсичными.

Ароматические углеводороды. Марковников и Оглоблин, изучая бакинскую нефть, еще в конце прошлого века выделили (через соответствующие сульфокислоты) бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, 1,2,4-триметилбензол и некоторые другие углеводороды этого класса. В настоящее время в нефтях обнаружены многие ближайшие гомологи бензола (C_7 — C_{10}) с одним, двумя, тремя и четырьмя заместителями в ядре. Заместителем чаще всего является радикал метил. Но доказано наличие и таких углеводов ряда C_nH_{2n-6} , как изопропилбензол (кумол), пропилбензол, бутилбензолы, диэтилбензол и гомологи с различными заместителями в боковых цепях.

Углеводороды ряда бензола присутствуют во многих нефтях, но содержание их, как правило, невелико. В наибольших количествах эти углеводороды найдены в бензинах из нефтей следующих месторождений СССР: Тунгорского, Одоптинского, Первомайского (Сахалин) — 23—26%; Прорвинского (Казахская ССР) — 30%; Бугурусланского, Северо-Зирганского (Башкирская АССР) — 20—23%.

В средних фракциях нефти (200—350 °C) наряду с производными бензола присутствует также нафталин и его ближайшие гомологи, т. е. бициклические конденсированные ароматические углеводороды ряда C_nH_{2n-12} . Во многих советских нефтях открыты следующие гомологи нафталина: метилнафталины, этилнафталины, диметилнафталины, триметилнафталины, тетраметилнафталины.

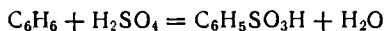
Содержание ароматических углеводородов в средних фракциях всегда несколько выше, чем в бензиновых фракциях из той же нефти, и колеблется в пределах 15—35%.

В высших фракциях нефти обнаружены более сложные полициклические ароматические углеводороды с тремя, четырьмя и пятью конденсированными бензольными кольцами. Имеются указания, что они являются гомологами нафталина, дифенила, аценафтена, антрацена, фенантрена, пирена, бензантрацена, хризена, фенантрена, перилена.

Следует, однако, отметить, что таких полициклических чисто ароматических углеводородов с короткими парафиновыми боковыми цепями в нефтях очень немного, так как строение молекул высокомолекулярных соединений нефти имеет главным образом смешанный (гибридный) характер (см. § 6).

По физическим свойствам бензол и его гомологи значительно отличаются от алканов и цикланов с тем же числом углеродных атомов в молекуле. Плотности и показатели преломления их выше. Бензол, *n*-ксилол, дурол, тетра-, пента- и гексаметилбензолы плавятся при температуре выше нуля.

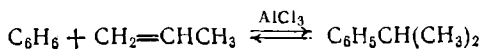
Ароматические углеводороды сравнительно легко вступают в различные реакции замещения. Наиболее характерны для них реакции галогенирования, сульфирования, нитрования, а также окисления боковых цепей, алкилирования, деалкилирования и гидрирования бензольного кольца. При сульфировании бензола и его гомологов концентрированной серной кислотой образуются моносульфокислоты:



При сульфировании гомологов бензола сульфогруппа становится легче всего в пара- и труднее в орто-положение. Поэтому толуол, *m*- и *o*-ксилолы сульфируются легче, чем *n*-ксилол, где пара-положение уже занято радикалом. Гексазамещенные с серной кислотой вообще не реагируют. Гомологи бензола с длинными боковыми цепями сульфируются труднее. При воздействии дымящей серной кислотой (олеумом) получаются ди- и трисульфокислоты. Обработка ароматических углеводородов нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) приводит к образованию нитропроизводных.

При окислении гомологов бензола различными окислителями или воздухом боковые алкильные цепи превращаются в карбоксильные группы. Таким образом можно получать соответствующие ароматические кислоты. Эта реакция имеет большое практическое значение для синтеза двухосновных фталевых кислот.

В присутствии таких катализаторов, как AlCl_3 , H_3PO_4 , сравнительно легко осуществляется наращивание боковых цепей у бензола при взаимодействии с непредельными углеводородами. Эта реакция называется алкилированием бензола. Например:



Реакция обратима, и в известных условиях можно из гомологов бензола получать бензол или из полиалкилбензолов — моноалкилбензолы. Все эти превращения хорошо изучены и имеют промышленное значение в нефтехимическом синтезе.

Над гидрирующими катализаторами (Pt, Pd, Ni) под давлением водорода бензольное кольцо сполна насыщается водородом и превращается в циклогексановое. Так же могут быть полностью или частично гидрированы и полициклические ароматические углеводороды.

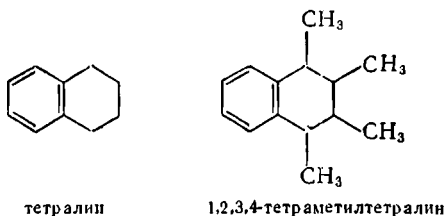
Присутствие ароматических углеводородов в бензинах весьма желательно, так как они обладают высокими октановыми числами (см. гл. III). Наоборот, наличие их в значительных количествах в дизельных топливах (средние фракции нефти) ухудшает процесс сгорания топлива. Полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями, попадающие при разгонке нефти в масляные фракции, должны быть удалены в процессе очистки, так как их присутствие вредно отражается на эксплуатационных качествах смазочных масел.

Бензол, толуол, этилбензол, изопропилбензол, ксилолы, нафталин — очень ценное химическое сырье для многих процессов нефтехимического и органического синтеза, включая такие важные отрасли химической промышленности, как производство синтетических каучуков, пластических масс, синтетических волокон, взрывчатых, анилино-красочных и фармацевтических веществ.

§ 6. УГЛЕВОДОРОДЫ СМЕШАННОГО СТРОЕНИЯ

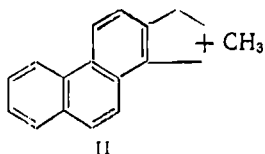
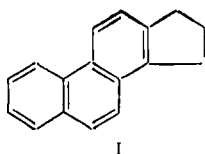
Значительная часть углеводородов нефти имеет смешанное, или, как теперь принято говорить, гибридное строение. Это означает, что в молекулах таких углеводородов имеются различные структурные элементы, а именно: ароматические кольца, пяти- и шестичленные циклопарафиновые циклы и алифатические парафиновые цепи. Понятно, что сочетание этих элементов может быть исключительно разнообразным, а число изомеров огромным.

В керосиновых фракциях обнаружены простейшие гибридные бициклические углеводороды — тетрагидронафталин (тетралин) и некоторые его гомологи:



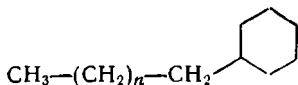
Доказано наличие в керосиновой фракции ромашкинской нефти тетралина, метилтетралина, диметилтетралина, этилтетралина, тетраметилтетралина. В одной из нефтей были найдены два

тетрациклических углеводорода — циклопентанфенантрен (I) и метилциклопентанфенантрен (II):

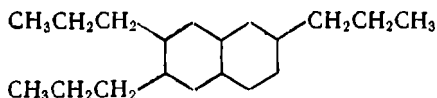


Масляные фракции почти целиком состоят из углеводородов смешанного строения. Их можно разделить на три типа: 1) парафино-циклопарафиновые; 2) парафино-ароматические; 3) парафино-циклопарафино-ароматические.

Углеводороды первой группы представляют собой либо длинные парафиновые цепи с циклопарафиновым заместителем



либо циклопарафиновые углеводороды разной степени цикличности с несколькими более короткими боковыми парафиновыми цепями, например:



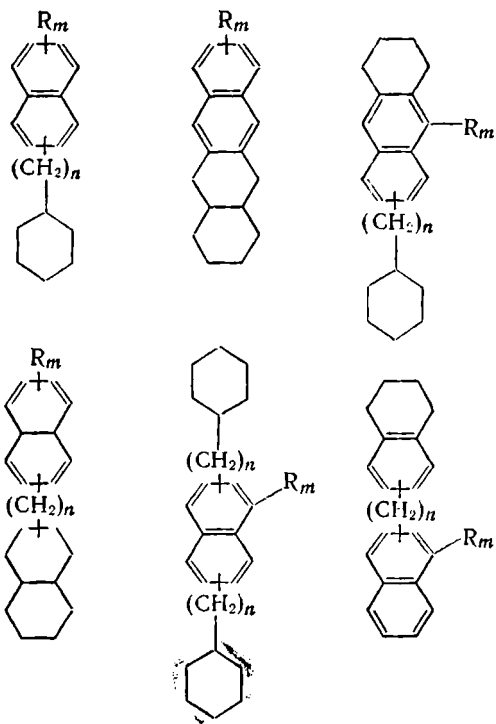
По данным Жердевой, в очищенных дистиллятных маслах из заволжских нефтей содержание парафино-циклопарафиновых углеводородов достигает 50—70%, а содержание углерода в циклической части этих соединений может меняться от 20 до 60%.

Смешанные парафино-ароматические углеводороды, вероятно, состоят из длинных парафиновых цепей с фенильными заместителями в конце цепи. Число ароматических колец в этих структурах не превышает двух. Подобные углеводороды как с циклопарафиновыми, так и фенильными заместителями могут входить в состав твердых парафинов и церезинов. В чистом виде они пока не выделены. Третий тип углеводородов смешанного строения, в молекулах которых имеются все структурные элементы — ароматические, циклопарафиновые и парафиновые, — наиболее распространен среди углеводородов высокомолекулярной части нефти.

О строении индивидуальных представителей веществ этого типа данных пока очень мало. Многие исследователи полагают, что молекулы этих углеводородов имеют в основном конденсированное строение. Наиболее вероятной ароматической структурой является нафталиновое ядро. Общее число колец (циклов) изменяется от двух до шести.

Углубленные исследования Сергиенко привели к выводу, что строение гибридных углеводородов масляных фракций можно

изобразить такими предположительными структурными формулами:

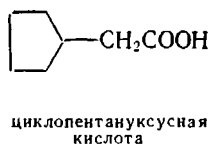
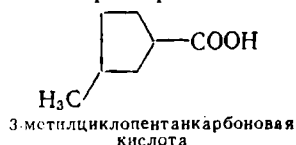


§ 7. КИСЛОРОДНЫЕ, СЕРНИСТЫЕ И АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

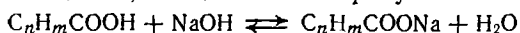
Кислородные соединения. Основная часть кислорода, находящегося в нефти, входит в состав смолистых веществ, и только около 10% его приходится на долю кислых органических соединений — карбоновых кислот и фенолов. Нейтральных кислородных соединений в нефтях очень мало. В свою очередь среди кислых соединений преобладают соединения, характеризующиеся наличием карбоксильной группы, — нефтяные кислоты. Содержание фенолов в нефтях незначительно (до 0,1%). Исследование строения нефтяных кислот, выделенных из светлых фракций, показало, что карбоксильная группа чаще всего связана с остатками циклопентановых и иногда циклогексановых углеводородов и значительно реже с парафиновыми радикалами. В более высококипящих фракциях найдены полициклические кислоты с циклопарафиновыми, ароматическими и гибридными радикалами.

Содержание жирных карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ в нефтях не превышает сотых долей процента. В различных нефтях идентифицировано до 40 отдельных представителей их с числом углеродных атомов от C_1 до C_{25} . Среди них преобладают кислоты

изостроения, включая и изопреноидные, и с четным числом углеродных атомов. Карбоновые кислоты — производные моноциклических нафтеннов с общей формулой $C_nH_{2n-1}COOH$ или $C_nH_{2n-2}O_2$ получили название *нафтенновых кислот*. Более 10 представителей этого класса кислот выделены из нефти и хорошо изучены. Карбоксильная группа в этих кислотах может быть связана непосредственно с циклопарафиновым радикалом или входит в состав боковой цепи. Например:



По физическим свойствам нефтяные кислоты представляют собой либо жидкости, либо кристаллические вещества, напоминающие по запаху жирные кислоты. Плотность их близка к единице. По химическим свойствам они вполне сходны с жирными карбоновыми кислотами. Так, со щелочами образуются соли:



Эта реакция позволяет выделить кислоты из нефтяных фракций. Соли щелочных металлов этих кислот, хорошо растворимые в воде, полностью переходят в водно-щелочной слой. При подкислении этого раствора слабой серной кислотой нефтяные кислоты регенерируются, всплывают и таким образом могут быть отделены. Однако при этом в большом количестве захватываются и нейтральные масла (от 10 до 60%). Для выделения нефтяных кислот в чистом виде применяются различные методы очистки. Многие соли нафтенновых кислот ярко окрашены. Все они обладают бактерицидным действием.

Нефтяные кислоты образуют соли не только с едкими щелочами, но и с окислами металлов. В присутствии воды и при повышенных температурах они непосредственно реагируют со многими металлами, также образуя соли, что вызывает коррозию металлической аппаратуры. При этом легче всего они разрушают свинец, цинк, медь, в меньшей степени — железо, менее же всего — алюминий. Ясно, что по этой причине все нефтяные кислоты (жирные, нафтенновые и высшие) являются вредными примесями и подлежат удалению из нефтепродуктов в процессе их очистки. Нафтенновые и высшие кислоты содержатся во всех нефтях, но количество их, как правило, незначительно. Так, в самотлорской нефти — 0,011%. Наиболее богаты кислотами (до 1,0—1,9%) нефти Азербайджанской ССР, а также грозненские и бориславские. Распределение кислот по фракциям нефти неодинаково. В бензиновых фракциях их, как правило, нет. В керосиновых дистиллятах они уже присутствуют, но в меньших количествах, чем в легких масляных фракциях.

Щелочные соли нефтяных кислот обладают хорошими моющими свойствами. Поэтому отходы щелочной очистки — так на-

зывается мыло нафт — используются при изготовлении моющих средств для текстильного производства.

Технические нефтяные кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и легких масляных дистиллятов, имеют разнообразное применение: в качестве растворителей смол, каучука и анилиновых красителей; для пропитки шпал; для смачивания шерсти при валянии; при изготовлении цветных лаков; в качестве антисептика в текстильном производстве и т. п. Не меньшее значение имеют и различные соли наftenовых кислот. Кальциевые, бариевые, свинцовые и алюминиевые соли используются в качестве загустителей при изготовлении консистентных смазок. Бариевые, цинковые, оловянные, алюминиевые, кобальтовые и никелевые соли являются присадками к смазочным маслам. Наftenат хрома — хорошее клеящее вещество. Наftenат марганца — известный катализатор в процессах окисления парафина.

Сернистые соединения. О количестве сернистых соединений в нефтях судят по результатам определения общего содержания серы, выраженного в процентах. Это определение не дает точного представления о содержании сернистых соединений, если не известна их средняя молекулярная масса. Ориентировочно можно принять, что количество сернистых соединений в нефти в 10—12 раз превышает количество серы, найденной по анализу. Конечно, для низкомолекулярных фракций этот коэффициент ниже, а для высокомолекулярных остатков может достигать до 15.

Ниже представлены данные о содержании серы в нефтях некоторых месторождений СССР (в %):

<i>Малосернистые нефти</i>		<i>Сернистые нефти</i>	
Месторождение		Месторождение	
Сураханское (Баку)	0,02—0,08	Мухомовское (Куйбышевская область)	0,67
Доссорское (Эмба) . .	0,11—0,15	Самотлорское	0,96
Бориславское (УССР)	0,24	Бавлинское (Татарская АССР)	1,22
Узеньское (Мангышлак)	0,25	Ухтинское .	1,12—1,24
Котур-Тепе (Туркменская ССР) . .	0,27	Туймазинское (Башкирская АССР)	1,47
Речицкое (БССР)	0,32	Ромашкинское (Татарская АССР) . .	1,61
Сахалинское	0,33—0,5	Усть-Ильинское (Западная Сибирь)	1,77
<i>Высокосернистые нефти</i>			
Месторождение			
Покровское (Оренбургская область)			2,2
Арланское (Башкирская АССР) .			2,9
Могутовское (Оренбургская область)			3,0

Как видно из приведенных данных, нефти наиболее перспективных месторождений Волжско-Уральского нефтяного района и Сибири содержат значительное количество серы.

Основная масса сернистых соединений нефти имеет большую молекулярную массу и высокую температуру кипения. Поэтому от 70 до 90% всех сернистых соединений концентрируется в мазуте и гудроне.

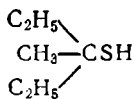
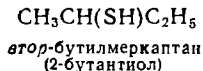
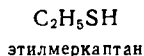
Во многих нефтях, например в месторождениях Куйбышевской области, обнаружена элементарная сера. В нефти она находится в растворенном состоянии и при перегонке частично переходит в дистиллятные продукты. Элементарная сера — очень агрессивный агент по отношению к цветным металлам и особенно к меди и ее сплавам.

В некоторых нефтях находится в растворенном состоянии и сероводород. Однако в дистиллятах наличие его чаще всего является следствием термического разложения других сернистых соединений. Сероводород очень токсичен, вызывает коррозию. Главная масса серы входит в состав различных органических соединений — производных углеводородов и смолистых веществ.

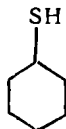
В различных нефтях обнаружены сернистые соединения следующих типов: меркаптаны или тиоспирты (тиолы); алифатические сульфиды или тиоэфиры (тиоалканы); моноциклические сульфиды или полиметиленсульфиды; тиофен и его производные; полициклические сернистые соединения.

Меркаптаны (тиолы). Имеют строение RSH . Метилмеркаптан (метантиол) — газ с т. кип. $5,9^\circ\text{C}$. Этилмеркаптан и более высокомолекулярные гомологи — жидкости, нерастворимые в воде. Температура кипения меркаптанов $\text{C}_2\text{—C}_8$ $35\text{—}140^\circ\text{C}$. Меркаптаны обладают очень неприятным запахом. У низших представителей этот запах настолько интенсивен, что обнаруживается в ничтожных концентрациях ($0,6 \cdot 10^{-4} \div 2 \cdot 10^{-6}\%$ для $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$). Это свойство их используется в практике газоснабжения городов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве одоранта*. Содержание меркаптанов в нефтях невелико. Так, в башкирских и татарских нефтях оно колеблется от 0,1 до 15,1% от общего содержания сернистых соединений. Исключением является марковская нефть (Восточная Сибирь). Почти все сернистые соединения (общее содержание серы 0,89%) представлены меркаптанами и концентрируются в бензиновой фракции.

Меркаптаны нефти хорошо изучены. Из советских и зарубежных нефтей выделено много индивидуальных соединений этого класса, включая первичные, вторичные, третичные и моноциклические меркаптаны с числом углеродных атомов от C_1 до C_8 . Например:



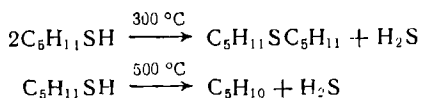
трет-гексилмеркаптан
(3-метилпептантиол-3)



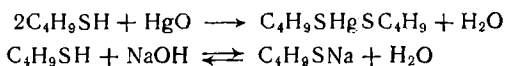
циклогексантиол

* Одоранты — вещества, сообщающие запах.

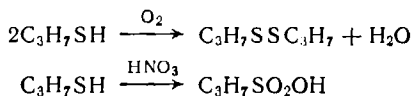
При нагревании до 300 °С меркаптаны образуют сульфиды с выделением сероводорода, а при более высокой температуре разлагаются на сероводород и соответствующий непредельный углеводород:



По химическим свойствам меркаптаны напоминают спирты. Со щелочами и окислами тяжелых металлов они образуют меркаптиты. Чем выше молекулярная масса меркаптанов, тем легче их меркаптиты гидролизуются водой, что затрудняет их удаление при щелочной очистке:



Слабые окислители и даже воздух окисляют меркаптаны до дисульфидов, а сильные — до сульфокислот:



Меркаптаны являются очень вредной примесью к товарным продуктам, так как вызывают коррозию, особенно цветных металлов, способствуют смолообразованию в крекинг-бензинах и придают нефтепродуктам отвратительный запах.

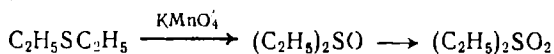
Элементарная сера, сероводород и меркаптаны как весьма агрессивные вещества являются наиболее нежелательной составной частью нефти. Их необходимо полностью удалять в процессах очистки и строго контролировать их наличие в товарных продуктах.

Алифатические сульфиды имеют строение RSR' . Это жидкие вещества с неприятным запахом. Сульфиды C_2 — C_7 имеют низкие температуры кипения (37—150 °С) и при перегонке нефти попадают в бензиновый дистиллят.

Сульфиды составляют основную часть сернистых соединений, попадающих при разгонке в светлые дистилляты. Их содержание в бензинах, керосинах, дизельном топливе колеблется от 50 до 80% от суммы сернистых соединений в этих фракциях. Как и меркаптаны, сульфиды нефти хорошо изучены. Около 180 индивидуальных представителей меркаптанов и сульфидов выделены или идентифицированы во многих нефтях.

По химическим свойствам сульфиды — нейтральные вещества, не реагирующие со щелочами, хорошо растворяющиеся в серной кислоте. Характерной особенностью их является способность давать устойчивые комплексные соединения со многими веществами, такими, как хлорная ртуть, фтористый водород, фтористый бор, сернистый ангидрид и др.

Сильные окислители окисляют сульфиды до сульфонов (через сульфоксиды):



При 400 °С и выше сульфиды разлагаются на сероводород и непредельные углеводороды:



В некоторых нефтях в небольших количествах найдены также дисульфиды RSSR. При нагревании они выделяют серу, сероводород и меркаптаны.

Моноциклические сульфиды, найденные в нефтях, представляют собой насыщенные пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы:



тиофан или
тетраметилсульфид



пентаметилсульфид
(циклогексилсульфид)

Тиофан — жидкость с т. кип. 121,12 °С, с неприятным запахом. Пентаметилсульфид кипит при 141,8 °С. Циклические сульфиды с металлами не реагируют, термически они более устойчивы, чем сульфиды с открытой цепью. Из различных нефтей выделено около 20 индивидуальных представителей моноциклических сульфидов, в основном метильных и полиметильных производных тиофана.

Тиофен был открыт в 1882 г. в каменноугольной смоле

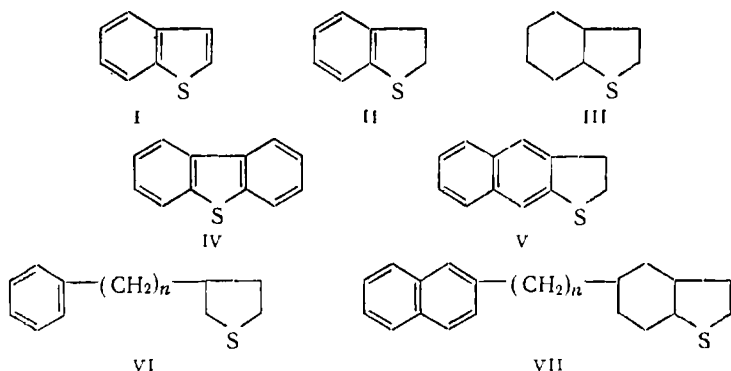


В дальнейшем тиофен и его гомологи были обнаружены в продуктах высокотемпературной переработки нефти, а в последнее время и во фракциях первичной перегонки.

Тиофен и его гомологи представляют собой жидкости с характерным запахом, близкие по физическим и химическим свойствам к ароматическим углеводородам. В серной кислоте тиофен хорошо растворяется, на чем основана очистка от него каменноугольного бензола.

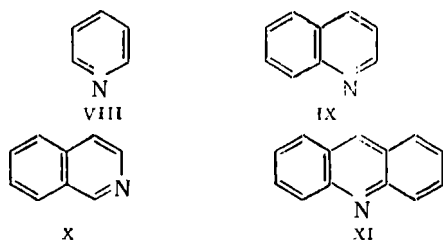
Полициклические сернистые соединения попадают при разгонке в керосиновые и масляные фракции. Выделение из нефти индивидуальных высокомолекулярных сернистых соединений представляет собой исключительно трудную задачу. Многие исследователи считают, что наиболее вероятными типами высокомолекулярных сернистых соединений являются такие, в которых основные структурные элементы представлены следующими соединениями: бензтиофеном (I), бензтиофаном (II), тионафеном (III),

дибензтиофеном (IV), нафтотиофеном (V), неконденсированными системами (VI, VII) и им подобными:



Азотистые соединения. Органических азотистых соединений в нефтях в среднем не более 2—3% и максимально (в высокосмолистых нефтях) до 10%. Большая часть азота концентрируется в тяжелых фракциях и в остаточных продуктах. Азотистые соединения нефти принято делить на основные и нейтральные.

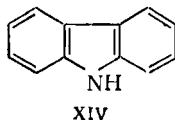
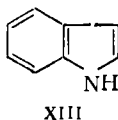
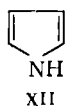
Вещества основного характера могут быть отделены от нефти обработкой слабой серной кислотой. Количество азотистых оснований составляет в среднем 30% от суммы всех соединений азота. При перегонке они попадают в дистиллятные продукты. Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном из колец, с общим числом колец от одного до трех. В основном они являются гомологами пиридина (VIII), хинолина (IX), изохинолина (X), а также в меньшей степени акридина (XI):



В настоящее время установлено строение многих выделенных из нефти ближайших гомологов азотистых оснований этих классов. Пиридин и его гомологи — жидкости с резким запахом. Пиридин кипит при 115,26°C, является хорошим растворителем. Хинолин и изохинолин имеют т. кип. около 240°C. Изохинолин плавится при 25°C. Акридин — кристаллическое вещество с т. пл. 107°C.

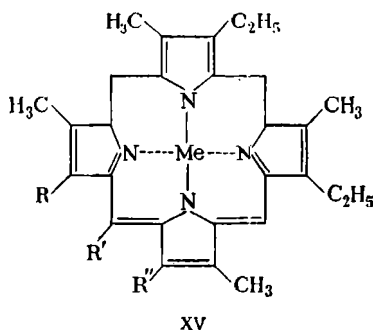
Нейтральные вещества составляют большую часть (до 80%) азотистых соединений нефти и концентрируются в ее высокомолекулярной части. Строение и свойства их изучены мало. Можно

считать доказанным наличие в некоторых нефтях гомологов пиррола (XII), индола (XIII), карбазола (XIV):



Азотистые соединения — как основные, так и нейтральные — достаточно термически стабильны, особенно в отсутствие кислорода, и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Однако отмечено, что при хранении дизельных топлив и мазутов некоторые азотистые соединения вызывают усиленное смолообразование.

Особое место среди азотистых соединений нефти принадлежит порфиринам (XV), которые обнаружены во многих нефтях и в свободном состоянии, но чаще в виде комплексов с ванадием, никелем или железом:



Их молекулярная масса колеблется от 420 до 560 ($C_{27}N_4$ — $C_{33}N_4$). По своему строению они близки хлорофиллу растений и красящему веществу крови — гемину.

§ 8. СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Наиболее высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, в состав которых одновременно входят углерод, водород, кислород, сера, а часто азот и металлы, называются смолисто-асфальтеновыми веществами. Летучесть их невелика, поэтому при разгонке нефти они концентрируются в основном в остаточных нефтепродуктах. В бензиновый дистиллят они не попадают. Чем выше пределы перегонки фракций, тем больше с ними персгоняется смол. Но доля их во всех дистиллятах не превышает 15% от общего количества в нефти.

Смолистые вещества термически и химически неустойчивы и сравнительно легко окисляются, конденсируются, а при нагревании расщепляются. Как правило, смолистые вещества нейтральны. Их разделение на индивидуальные компоненты — пока совер-

шенно невыполнимая задача. Поэтому изучение их идет по линии упрощения состава, т. е. концентрирования и выделения более узких фракций, имеющих общие свойства. По химическим признакам из всей массы смол можно выделить только незначительное количество веществ кислого характера — так называемые асфальтогеновые кислоты. В природных асфальтах их содержание доходит до 6—7%. По внешнему виду это вязкие темные смолы. Они растворимы в спирте, бензоле и хлороформе. Плотность их выше единицы. Изучены асфальтогеновые кислоты слабо. Они реагируют со щелочами, но по многим свойствам отличаются от нафтенных кислот.

В основу классификации нейтральных смолистых веществ положено их отношение к различным растворителям. По этому признаку принято различать следующие группы: 1) нейтральные смолы, растворимые в легком бензине (петролейном эфире), пентане, гексане; 2) асфальтены, нерастворимые в петролейном эфире, но растворимые в горячем бензоле; 3) карбены, частично растворимые только в пиридине и сероуглероде; 4) карбоиды — вещества, практически ни в чем нерастворимые.

Основная масса всех гетероорганических высокомолекулярных веществ относится к нейтральным смолам. Асфальтенов в нефтях значительно меньше, чем нейтральных смол. Карбенов и карбоидов в сырых нефтях почти нет, они характерны для остаточных продуктов термokatалитической переработки нефтяных фракций. Общее содержание смолисто-асфальтеновых веществ в различных нефтях колеблется в широких пределах от 1—2 до 40—45%. В настоящее время в мировой добыче нефти резко возросла доля высокосмолистых нефтей.

Ниже приведено содержание асфальтенов (I) и смол (II) в нефтях СССР, в % (масс.):

	I	II
Месторождение		
Кулсарское (Эмба) .	Следы	1,0
Бенойское (Грозный)	0	2,0
Сураханское (Баку) .	0	4,0
Майкопское, легкая нефть . . .	0,4	4,0
Марковское (Восточная Сибирь)	0	4,7
Котур-Тепе (Туркменская ССР)	0,7	6,4
Речицкое (БССР)	0,1	7,0
Самотлорское (Западная Сибирь) .	1,36	10
Туймазинское (Башкирская АССР)	3,9	10,9
Ромашкинское (Татарская АССР)	4,2	11,6
Долинское (УССР)	0,6	14,3
Ставропольское (Куйбышевская область)	2,5	14,4
Усть-Балыкское (Западная Сибирь)	2,6	15,4
Арланское (Башкирская АССР)	5,8	16,6
Охинское (Сахалин)	1,3	17,2
Узеньское (Мангышлак)	0,2	17,5
Тархановское (Оренбургская область)	4,1	17,6
Судово-Вишенское (УССР)	24,7	18,6
Кохаповское (УССР)	17,3	27,1
Уч-Кизыльское (Узбекская ССР) . . .	3,9	34,8
Кзыл-Тумшукское (Узбекская ССР)	5,7	38,7

Нейтральные смолы хорошо растворяются в легком бензине, в нефтяных маслах, а также в бензоле, эфире и хлороформе. Смолы, выделенные из дистиллятов нефти, имеют жидкую и полужидкую консистенцию; выделенные же из гудронов представляют собой почти твердые, но обладающие значительной пластичностью вещества (с мол. массой от 500 до 1200). Относительная плотность от 0,99 до 1,08. Содержание гетероатомов (O, S, N) колеблется от 3 до 12%.

Смолы обладают сильной красящей способностью. Темная окраска дистиллятов, как и сырой нефти, обусловлена в основном присутствием в них нейтральных смол. Характерная особенность нейтральных смол — их способность уплотняться в асфальтены под воздействием таких факторов, как нагревание, обработка адсорбентами или серной кислотой. Особенно легко этот процесс протекает при нагревании и одновременном продувании воздуха.

Асфальтены — это наиболее высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти. По внешнему виду асфальтены — порошкообразные вещества бурого или черного цвета. Относительная плотность их выше единицы; мол. масса около 2000. По элементному составу асфальтены отличаются от нейтральных смол меньшим содержанием водорода (на 1—2%) и соответственно большим содержанием углерода и гетероатомов. Асфальтены растворяются в бензоле, сероуглероде, хлороформе, четыреххлористом углероде, в высокомолекулярных ароматических углеводородах и смолах, но не растворяются в легком бензине, спирте и этиловом эфире. Асфальтены являются лиофильными коллоидами по отношению к бензолу, смолам и т. п. и лиофобными по отношению к легкому бензину и спирту. Поэтому они хорошо растворяются с набуханием в веществах первой группы и осаждаются из растворов веществами второй группы. Из этого следует, что асфальтены в нефтях находятся в виде коллоидных систем.

При нагревании асфальтены размягчаются, но не плавятся. При температурах выше 300 °C они образуют кокс и газ. Под воздействием серной кислоты, при нагревании гудронов с продувкой воздуха или в присутствии серы асфальтены способны уплотняться в еще более высокомолекулярные вещества, обогащенные углеродом и кислородом, — карбены.

Резюмируя имеющиеся сведения о смолисто-асфальтеновых веществах нефти, можно сказать, что как нейтральные смолы, так и асфальтены представляют собой очень сложные смеси высокомолекулярных гетероатомных соединений. Они различаются между собой (и порой весьма значительно) по молекулярной массе, элементному составу и степени ненасыщенности. В общей формуле (без гетероатомов) C_nH_{2n-x} значение x в нейтральных смолах колеблется в пределах 10—34, а для асфальтенов может достигать 100—120.

Все смолистые вещества и особенно асфальтены, карбены и карбоиды весьма отрицательно влияют на качество смазочных

масел. Они ухудшают цвет масла, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую способность и т. д. Поэтому при очистке масляных дистиллятов одна из главных задач — удаление смолисто-асфальтеновых веществ. Наряду с этим смолистые вещества обладают рядом ценных технических свойств и, входя в состав нефтяных битумов, придают им качества, позволяющие широко использовать остаточные продукты для разнообразного применения в народном хозяйстве. Главные направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные материалы в строительном деле, производство кровельных изделий.

§ 9. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Плотность. В практике нефтепереработки принято иметь дело с относительной плотностью. Относительная плотность — это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта при температуре определения к массе чистой воды при 4°C, взятой в том же объеме. В отличие от плотности относительным удельным весом называется отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу чистой воды при 4°C в том же объеме. При одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны, так как вес вещества пропорционален его массе. В СССР принято определять плотность ρ при 20°C. Так как зависимость плотности нефтепродуктов от температуры имеет линейный характер, то, зная плотность при температуре t , можно найти ρ_4^{20} по формуле:

$$\rho_4^{20} = \rho_t' + \gamma(t - 20)$$

где γ — средняя температурная поправка к плотности на 1°C. Она зависит как от значения плотности, так и от углеводородного состава испытуемого нефтепродукта. В обычной практике γ находят по таблицам в зависимости только от плотности.

Определение плотности ведется нефтенденсиметрами (ареометрами), гидростатическими весами Мора — Вестфала или наиболее точным пикнометрическим методом.

Плотность большинства нефтей в среднем колеблется от 0,80 до 0,90. Высоковязкие смолистые нефти имеют плотность близкую к единице. На величину плотности нефти оказывает существенное влияние наличие растворенных газов, фракционный состав нефти и количество смолистых веществ в ней. Плотности последовательных фракции нефти плавно увеличиваются. Плотность узких фракций нефти зависит также от химического состава. Для углеводородов средних фракций нефти с одинаковым числом углеродных атомов плотность возрастает для представителей разных классов в следующем порядке:

нормальные алканы → нормальные алкены → изоалканы →
→ изоалкены → алкилциклопентаны → алкилциклогексаны →
→ алкилбензолы → алкилнафталины

Для бензиновых фракций плотность заметно увеличивается с увеличением количества бензола и его гомологов. Знание плотности нефти и нефтепродуктов необходимо для всевозможных расчетов, связанных с выражением их количества в массовых единицах. Для некоторых нефтепродуктов плотность является нормируемым показателем качества, она входит также составной частью в различные комбинированные константы и расчетные формулы.

Относительный удельный вес нефтяных и природных газов определяется как отношение веса газа к весу такого же объема воздуха при одинаковых условиях.

Молекулярная масса. Молекулярная масса нефти и нефтепродуктов имеет лишь усредненное значение и зависит от состава и количественного соотношения компонентов смеси. Первый представитель жидких углеводородов нефти пентан имеет мол. массу 72. У смолистых веществ нефти она может достигать 1500—2000. Для многих нефтей средняя молекулярная масса находится в пределах 250—300. По мере увеличения пределов кипения нефтяных фракций молекулярная масса их ($M_{ср}$) плавно увеличивается от 90 (для фракций 50—100 °С) до 480 (для фракций 550—600 °С). Для упрощенных расчетов можно пользоваться формулой Войнова:

$$M_{ср} = 60 + 0,3t_{ср} + 0,001t_{ср}^2$$

где $t_{ср}$ — средняя температура кипения, определяемая по данным стандартной разгонки.

Однако эта формула применима в основном только для фракций, богатых алканами.

Зная помимо $t_{ср}$ также значения плотности ρ_4^{20} и показателя преломления n_D^{20} , можно с большей точностью высчитать $M_{ср}$ по следующей формуле:

$$\lg M_{ср} = 1,9778 + 0,00192t_{ср} + \lg (n_D^{20} - \rho_4^{20})$$

Для практических технологических расчетов пользуются различными графиками зависимости $M_{ср}$ от средней температуры кипения, от плотности, характеризующего фактора.

Молекулярные массы отдельных нефтяных фракций обладают свойством аддитивности. Поэтому для смесей нефтепродуктов можно рассчитать среднюю молекулярную массу, зная молекулярную массу отдельных компонентов и их содержание в смеси.

Вязкость. Вязкость или внутреннее трение нефти и нефтепродуктов зависит от химического и фракционного состава. Напомним, что различают динамическую и кинематическую вязкость.

Кинематическая вязкость нефтей различных месторождений изменяется в довольно широких пределах от 2 до 300 мм²/с при 20 °С. Однако в среднем вязкость (ν_{20}) большинства нефтей редко превышает 40—60 мм²/с. Кинематическая вязкость — основная физико-механическая характеристика нефтяных смазочных масел. Именно от вязкости зависит способность смазочного масла при рабочей температуре осуществлять гидродинамический режим смаз-

ки, т. е. обеспечивать замену сухого трения жидкостным и тем самым предотвращать износ материала. Поэтому для смазочных масел, предназначенных для определенного вида машин и механизмов, вязкость (ν_{50} или ν_{100}) является нормируемым показателем.

Определение динамической и кинематической вязкости проводится в стеклянных вискозиметрах специальной конструкции, снабженных калиброванными капиллярами. Для многих нефтепродуктов нормируется так называемая *условная вязкость*, определяемая в металлических вискозиметрах.

Условной вязкостью называется отношение времени истечения из вискозиметра 200 мл испытуемого нефтепродукта при температуре испытания ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С. Условная вязкость — величина относительная (следовательно, безразмерная) и выражается в условных градусах (°ВУ). Точность определения вязкости в условных градусах недостаточна.

Между величинами условной (ВУ) и кинематической вязкости выведена эмпирическая зависимость:
для ν от 1 до 120 мм²/с

$$\nu_t = \left(7,31 \text{ ВУ}_t - \frac{6,31}{\text{ВУ}_t} \right)$$

для $\nu > 120$ мм²/с

$$\nu_t = 7,4 \text{ ВУ}_t \quad \text{или} \quad \text{ВУ}_t = 0,135 \nu_t$$

Для нефтяных фракций по мере увеличения их молекулярной массы и температуры кипения вязкость значительно возрастает. Так, если вязкость бензинов при 20 °С около 0,6 мм²/с, то тяжелые остаточные масла характеризуются ν_{20} порядка 300—400 мм²/с. Из отдельных компонентов нефти наибольшей вязкостью обладают смолистые вещества; из углеводородов наименьшая вязкость отмечается у алканов нормального строения (в том числе, и у расплавленных парафинов).

В практике изготовления смазочных масел часто необходимо знать вязкость смесей различных фракций. Так как вязкость масел не обладает свойством аддитивности, то вязкость смеси нельзя подсчитывать как средневзвешенную величину. Для определения вязкости смесей по данным для отдельных компонентов необходимо пользоваться номограммой, приведенной в конце книги. По этой же номограмме можно установить, в каких соотношениях следует смешать компоненты для получения масел с заданной вязкостью.

На величину вязкости большое влияние оказывает температура. При низких температурах, особенно близких к температуре застывания, вязкость большинства нефтепродуктов резко повышается. При повышенных температурах нефтепродукты разжижаются (рис. 1). Так как многие масла и другие нефтепродукты эксплуатируются в широком диапазоне температур, характер температурной кривой вязкости служит для них важной качественной

характеристикой. Чем более пологая эта кривая, тем качество масла выше.

Для выражения математической зависимости вязкости от температуры предложено много различных формул. Наибольшее распространение имеет формула Вальтера:

$$\lg \lg (v_t + 0,6) = A - B \lg T$$

где A и B — постоянные величины.

В таком виде эта формула позволяет изобразить зависимость вязкости от температуры на логарифмической сетке в виде пря-

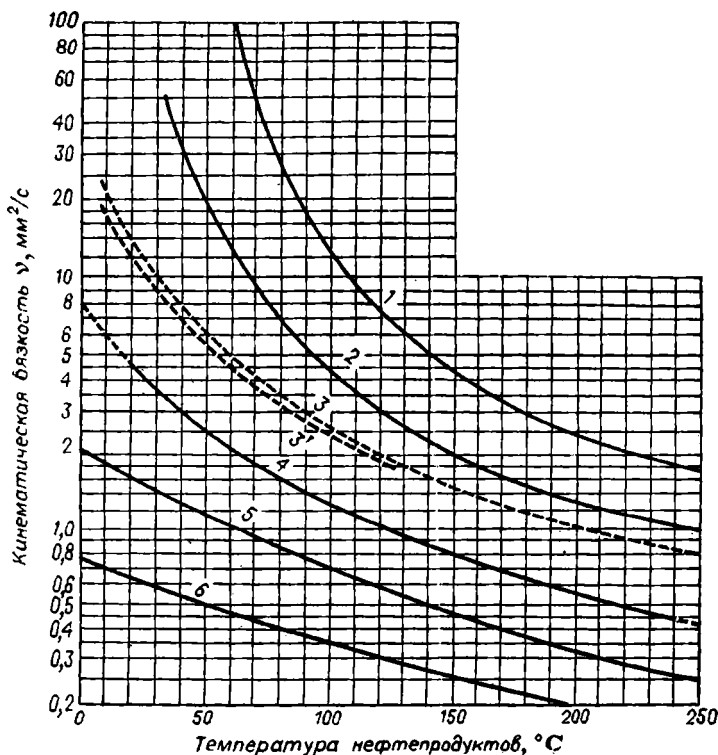


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости от температуры нефтепродуктов, полученных из парафиновой сернистой нефти: 1 — мазут, $\rho = 0,939$; 2 — вакуумный дистиллят, $\rho = 0,906$; 3 — обессоленная нефть, $\rho = 0,867$ ($P = 4$ МПа); 3' — то же ($P = 0,5$ МПа); 4 — дизельное топливо, $\rho = 0,838$; 5 — авиакеросин, $\rho = 0,789$ ($P = 2,5$ МПа); 6 — бензин, $\rho = 0,698$ ($P = 4$ МПа).

мых линий. Таким образом, зная вязкость при двух любых температурах, можно определить по диаграмме вязкость испытуемого продукта при любой температуре.

Для оценки вязкостно-температурных свойств нефтяных масел применяются следующие показатели:

- 1) отношение вязкости при 50°C к вязкости при 100°C ;

2) температурный коэффициент вязкости (ТКВ):

$$TKB_{0-100} = \frac{v_0 - v_{100}}{(100 - 0) v_{50}} \cdot 100$$

или

$$TKB_{20-100} = \frac{v_{20} - v_{100}}{(100 - 20) v_{50}} \cdot 100 = 1,25 \frac{v_{20} - v_{100}}{v_{50}}$$

3) *индекс вязкости* — условный показатель, представляющий собой сравнительную характеристику испытуемого масла и эталонных масел.

В настоящее время индекс вязкости подсчитывается по таблицам на основании значений кинематической вязкости при 50 и 100 °С. Следует помнить, что этот показатель имеет ограниченное применение, так как он не отражает поведения масел при температурах ниже 40 °С.

Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения. Пары всех горючих веществ в смеси с определенным количеством воздуха образуют взрывчатые смеси, вспыхивающие (взрывающиеся) при наличии постороннего источника огня. Различают нижний и верхний пределы взрываемости по концентрации паров горючей жидкости или газа.

Нижний предел взрываемости отвечает той минимальной концентрации паров горючего в смеси с воздухом, при которой происходит вспышка при поднесении пламени. Верхний предел взрываемости отвечает той максимальной концентрации паров горючего в смеси с воздухом, выше которой вспышки уже не происходит из-за недостатка кислорода воздуха. Чем уже пределы взрываемости, тем безопаснее данное горючее и, наоборот, чем шире — тем взрывоопаснее. У большинства углеводородов пределы взрываемости невелики. Самыми широкими пределами взрываемости обладают некоторые газы: водород (4,0—75%), ацетилен (2,0—81%) и окись углерода (12,5—75%).

Пожароопасность керосинов, масел, мазутов и других тяжелых нефтепродуктов оценивается температурами вспышки и воспламенения.

Температурой вспышки называется та температура, при которой пары нефтепродукта, нагреваемого в определенных стандартных условиях, образуют с окружающим воздухом взрывчатую смесь и вспыхивают при поднесении к ней пламени. Отметим, что при определении температуры вспышки бензинов и легких нефтей определяют верхний предел взрываемости, а для остальных нефтепродуктов — нижний.

Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов. Чем ниже пределы перегонки нефтепродукта, тем ниже и температура вспышки. В среднем температура вспышки бензинов находится в пределах от — 30 до — 40 °С, керосинов 30—60 °С, дизельных топлив 30—90 °С и нефтяных масел 130—320 °С. По температуре вспышки судят и о наличии примесей нижекипящих

фракций в тех или иных товарных или промежуточных нефтепродуктах.

Температурой воспламенения называется та температура, при которой нагреваемый в определенных условиях нефтепродукт загорается при поднесении к нему пламени и горит не менее 5 с. Понятно, что температура воспламенения всегда выше температуры вспышки. Чем тяжелее нефтепродукт, тем разница эта больше и может в пределе достигать 50 °С. При наличии в маслах летучих примесей, наоборот, эти температуры сближаются.

Температурой самовоспламенения называется та температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно без внешнего источника пламени. Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит и от фракционного состава и от преобладания углеводородов того или иного класса. Чем ниже пределы кипения нефтяной фракции, т. е. чем она легче, тем она *менее опасна* с точки зрения самовоспламенения, так как температуры самовоспламенения уменьшаются с увеличением средней молекулярной массы нефтепродукта. Тяжелые нефтяные остатки самовоспламеняются при 300—350 °С, а бензины только при температуре выше 500 °С.

При появлении огня или искры, например в результате накопления статического электричества, положение резко меняется. Легкие нефтепродукты становятся пожаро- и взрывоопасными.

Углеводороды различного строения, но равной молекулярной массы сильно отличаются друг от друга по температурам самовоспламенения. Самые высокие температуры самовоспламенения характерны для ароматических углеводородов.

Температура застывания. Нефть и нефтепродукты не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое. При понижении температуры часть компонентов этой сложной смеси становится постепенно более вязкой и малоподвижной, а растворенные твердые углеводороды могут выделиться в виде осадков или кристаллов. Это явление весьма осложняет товарно-транспортные операции и эксплуатацию нефтепродуктов при низких температурах.

Для характеристики низкотемпературных свойств нефтепродуктов введены следующие чисто условные показатели: для нефти, дизельных и котельных топлив и нефтяных масел — *температура застывания*; для карбюраторных, реактивных и дизельных топлив — *температура помутнения*; для карбюраторных и реактивных топлив, содержащих ароматические углеводороды, — *температура начала кристаллизации*. Все эти определения проводятся в строго стандартных условиях и служат для оценки кондиционности товарных продуктов.

Температура застывания не является физической константой, но характеризует возможную потерю текучести нефтепродукта в зоне определенных низких температур. Основной фактор, повышающий температуру застывания нефтепродукта, — наличие в нем парафинов и церезинов. Чем больше содержание

парафинов, тем выше температура застывания. Остаточные высоковязкие продукты и в отсутствие твердых углеводов при пониженных температурах теряют подвижность, как бы застывают из-за резкого увеличения вязкости. Например, кинематическая вязкость образца остаточного авиамасла, при 50°C равная $200 \text{ мм}^2/\text{с}$, повышается при 0°C до $1,3 \cdot 10^4$, а при -25°C до $3,5 \cdot 10^5 \text{ мм}^2/\text{с}$. Ясно, что при такой высокой степени вязкости масло теряет подвижность и его невозможно прокачивать.

Температура помутнения указывает на склонность топлив поглощать при низких температурах влагу из воздуха. В дальнейшем при еще более низких температурах эта влага образует кристаллики льда, которые засоряют топливоподающую аппаратуру, что недопустимо при эксплуатации особенно авиационных двигателей.

Температура начала кристаллизации бензинов и реактивных топлив не должна превышать -60°C . При повышенном содержании бензола и некоторых других ароматических углеводов эти высокоплавкие соединения могут выпадать из топлива в виде кристаллов, что также приводит к засорению топливных фильтров.

Электрические свойства нефти. Безводные нефть и нефтепродукты являются диэлектриками. Значение относительной диэлектрической постоянной ϵ нефтепродуктов около 2, что в 3—4 раза меньше, чем у таких изоляторов, как стекло ($\epsilon = 7$), фарфор ($\epsilon = 5 \div 7$), мрамор ($\epsilon = 8 \div 9$). У безводных, чистых нефтепродуктов электропроводность совершенно ничтожна. Это свойство широко используется на практике. Так, твердые парафины применяются в электротехнической промышленности в качестве изолятора, а специальные нефтяные масла (трансформаторное, конденсаторное) — для заливки трансформаторов, конденсаторов и другой аппаратуры в электро- и радиопромышленности. Высоковольтное изоляционное масло С-220 используется для наполнения кабелей высокого давления. Во всех перечисленных случаях нефтяные масла применяются для изоляции токонесущих частей и отчасти для отвода тепла.

Высокие диэлектрические свойства нефтепродуктов способствуют накоплению на их поверхности зарядов статического электричества. Их разряд может вызвать искру, а следовательно, загорание нефтепродуктов, что приводит к пожарам и взрывам. Образование статического электричества может произойти от ряда самых разнообразных причин. Например, при перекачке нефтепродуктов в результате трения о трубы или ударов жидкой струи возникают заряды, иногда очень высокого напряжения. Надежным методом борьбы с накоплением статического электричества является заземление всех металлических частей аппаратуры, насосов, трубопроводов и т. п.

Оптические свойства нефти. К оптическим свойствам нефти относят цвет, флуоресценцию и оптическую активность. Углеводороды нефти бесцветны. Тот или иной цвет нефтям придают

содержащиеся в них смолисто-асфальтеновые и, вероятно, сернистые соединения. Поэтому, чем тяжелее нефть, чем больше она содержит смолисто-асфальтеновых веществ, тем цвет ее темнее. В результате глубокой очистки нефтяных дистиллятов можно получить бесцветные нефтепродукты, даже такие высокомолекулярные, как масла и парафин.

Флуоресценцией называется свечение в отраженном свете. Это явление характерно для сырых нефтей и нефтепродуктов. Всем известно, как переливаются цветами спектра нефтяные загрязнения, плавающие в водоемах, или какой специфический синеватый оттенок на свету имеет керосин. Причины флуоресценции нефти точно неизвестны. Однако известны индивидуальные вещества, способные к флуоресценции и вызывающие свечение при добавлении их к нефти. Это различные полициклические ароматические углеводороды. Глубокая очистка ликвидирует флуоресценцию. Практического значения флуоресценция не имеет, однако ее следует гасить, если фракция нефти применяется как рабочая жидкость в каких-либо приборах.

Под оптической деятельностью органических веществ понимают их способность вращать плоскость поляризации прямолинейно поляризованного светового луча. Большинство нефтей вращает плоскость поляризации вправо. Практического значения это явление не имеет.

При исследовании химического состава нефти часто используют физические константы, связанные с оптическими явлениями. К ним относятся показатель преломления n_D^{20} (индекс D означает, что показатель преломления определен на солнечном свете, что соответствует длине волны желтой линии спектра паров натрия, $\lambda = 589$ нм) и комплексные константы: *удельная рефракция, рефрактометрическая разность, удельная дисперсия*.

Удельная рефракция r определяется формулой Л. Лоренца и Г. Лорентца

$$r = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{1}{\rho}$$

или формулой Гладстона и Дейля

$$r = \frac{n_D - 1}{\rho}$$

В обеих формулах n_D и ρ — для одной и той же температуры.

Рефрактометрическая разность (интерцепт рефракции) R_i также объединяет плотность и показатель преломления:

$$R_i = n_D^{20} - \frac{\rho_4^{20}}{2}.$$

Эта константа имеет постоянное или близкое к нему значение для отдельных классов углеводородов: алканы — 1,0461; моноцик-

лические нафты — 1,0400; полициклические нафты — 1,0285 и моноциклические ароматические — 1,0627.

Удельной дисперсией δ называется отношение разности показателей преломления для двух различных частей спектра к плотности:

$$\delta = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4$$

где n_F — показатель преломления для голубой линии водорода ($\lambda = 4861$ нм); n_C — показатель преломления для красной линии водорода ($\lambda = 6563$ нм).

Следует отметить, что между плотностью и показателем преломления для технических нефтепродуктов существует определенная зависимость. По данным ВНИИ НП, зная показатель преломления, можно рассчитать плотность в широком температурном интервале по следующей формуле:

$$\rho = 1,357 \left(\frac{n_D^2 - 1}{n_D + 0,4} \right)$$

Растворяющая способность и растворимость нефти и углеводородов. Нефть и жидкие углеводороды хорошо растворяют иод, серу, сернистые соединения, различные смолы, растительные и животные жиры. Это свойство широко используется в технике. Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает специальные бензиновые фракции в качестве растворителей для резиновой, маслостойкой, лакокрасочной и других отраслей промышленности.

В нефти растворяются также различные газы: воздух, окись и двуокись углерода, сероводород, газообразные алканы и др.

В воде ни нефть, ни углеводороды практически не растворяются. Их взаимная растворимость ничтожна и не превышает сотых долей процента. В тех случаях когда при эксплуатации нефтепродуктов присутствие воды недопустимо даже в самых малых количествах, содержание ее контролируется специальными методами анализа. Из углеводородов худшая растворимость в воде у алканов, в несколько большей степени растворяются ароматические.

Для технологии разделения углеводородных смесей, а также очистки нефтяных масел большое практическое значение получили так называемые селективные (избирательные) растворители. С их помощью можно выделять из смеси определенные компоненты, например смолы или ароматические углеводороды.

Решающее значение при применении селективных растворителей имеет температура. Любая система — растворитель — растворимое вещество характеризуется температурой, при которой и выше которой наступает полное растворение, т. е. так называемой *критической температурой растворения* (КТР). Очевидно, если в смеси находятся вещества, растворяющиеся в данном растворителе

при разных температурах, то появляется возможность их количественного разделения. В этом и состоит принцип применения селективных растворителей для очистки масел.

§ 10. ОСНОВНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ И НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Теплопроводность, теплоемкость и другие теплофизические константы углеводородов зависят от их молекулярного состава,

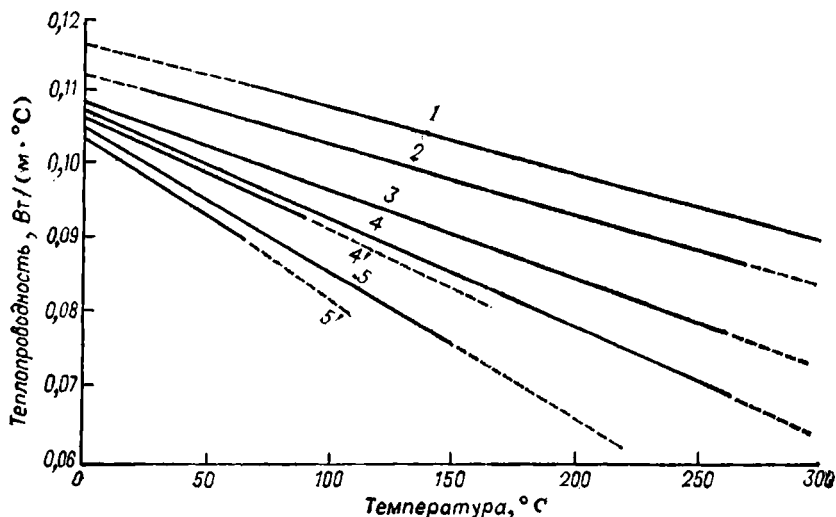


Рис. 2. Зависимость теплопроводности продуктов прямой гонки парафинистой сернистой нефти от температуры:

1 — мазут, $\rho = 0,939$; 2 — вакуумный дистиллят, $\rho = 0,9096$; 3 — дизельное топливо, $\rho = 0,838$; 4 — авиакеросин, $\rho = 0,789$ ($P = 2,5$ МПа); 4' — то же ($P = 0,15$ МПа); 5 — бензин, $\rho = 0,688$ ($P = 4$ МПа); 5' — то же ($P = 0,15$ МПа).

строения молекул и внешних условий (температуры и давления). Теплофизические константы смесей углеводородов нефти и ее фракций зависят от соответствующих свойств входящих компонентов и тесно увязаны с плотностью, молекулярной массой средней температурой кипения исследуемого продукта.

Влияние химического состава на физические и тепловые свойства нефтяных фракций учитывается величиной так называемого характеризующего фактора K :

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{T_{\text{ср. мол}}}}{\rho_4^{20} + 0,0092}$$

где $T_{\text{ср. мол}}$ — средняя мольная температура кипения, К.

Значение K меняется от 10 до 13. Так как плотность ароматических углеводородов наибольшая, то K для ароматизованных фракций имеет наименьшее значение.

Теплопроводность. Теплопроводность характеризует процесс распространения тепла в неподвижном веществе вследствие движения молекул, т. е. за счет теплопередачи. Теплопроводность λ зависит в большой степени от температуры. Для газов и паров λ

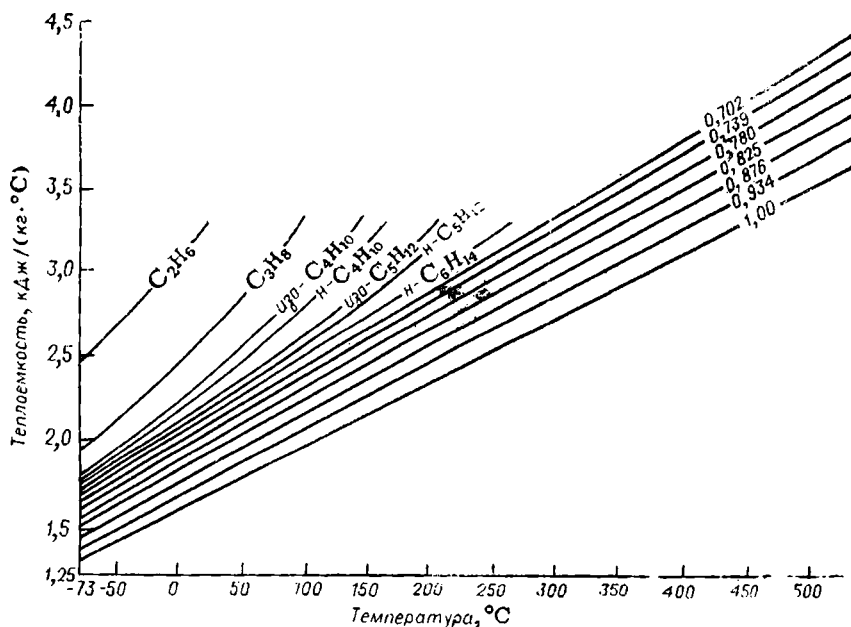


Рис. 3. Зависимость теплоемкости углеводородов и нефтяных фракций при атмосферном давлении от температуры.

увеличивается, а для жидкостей уменьшается с увеличением температуры (рис. 2). Наибольшая теплопроводность характерна для алканов, би- и трициклических структур с длинными боковыми цепями.

Теплоемкость. Теплоемкость нефтепродуктов зависит от плотности и температуры. На рис. 3 показана эта зависимость для алканов от этана до гексана и нефтяных фракций с плотностью от 0,702 до 1,00. В некоторой степени на теплоемкость оказывает влияние также химический состав нефтяных фракций. Наибольшая теплоемкость у алканов, наименьшая у ароматических углеводородов.

Физический смысл теплоемкости таков, что если подводить теплоту с одинаковой скоростью к нефтепродуктам с разной теплоемкостью, то тот продукт, который обладает меньшей теплоемкостью, нагреется до более высокой температуры.

Энтальпия (теплосодержание). Различают энтальпию для жидкостей и для паров. *Энтальпией жидкости i* называется количество теплоты в килоджоулях, которое необходимо сообщить 1 кг данной жидкости, чтобы нагреть ее от 0 °С до данной температуры. На энтальпию нефтяных фракций влияет их плотность и химический состав.

Энтальпией паров I называется количество теплоты, которое необходимо для нагрева жидкого продукта до данной темпера-

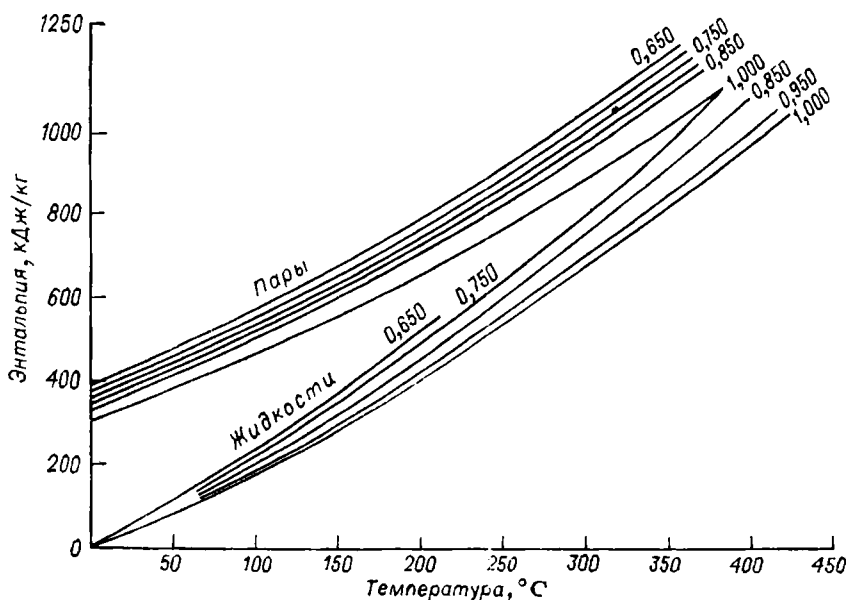


Рис. 4. Зависимость энтальпии нефтяных фракций различной плотности от температуры.

туры, испарения его при этой температуре и наконец для перегрева паров. Очевидно, что эта величина связана с теплотой испарения, кроме того, она зависит от химического состава и от давления, которое в свою очередь влияет на теплоту испарения. Чем давление выше, тем теплота испарения ниже. График для определения энтальпии жидких продуктов и нефтяных паров приведен на рис. 4. Из определения энтальпии для паров и жидкости вытекает, что теплота испарения (или конденсации — они равны) может быть высчитана по разности значений энтальпий для паров и жидкости при данной температуре.

Теплота сгорания. Теплотой сгорания (теплотворной способностью) горючих материалов называется количество теплоты (в кДж), которое выделяется при полном сгорании 1 м³ газа или 1 кг жидкого или твердого топлива. Различают высшую и низшую теплоту сгорания. Высшая теплота сгорания Q_v отличается

от Q_n на количество теплоты, которое выделяется при конденсации образовавшихся при сгорании водяных паров в воду. Чаще имеют дело с Q_n , так как при сжигании топлива образовавшиеся водяные пары не конденсируются, а уносятся вместе с дымовыми газами. Теплота сгорания является важной теплотехнической характеристикой отопительных газов, реактивных и котельных топлив. Теплота сгорания нефти, реактивных и котельных топлив составляет 41 000—42 400 кДж/кг. Значения теплот сгорания Q_n некоторых газов (в кДж/м³) приведены ниже:

Водород	11 083	Этан	63 924
Метан	35 948	Пропан	91 682
Ацетилен	55 893	Бутан	118 955

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕФТИ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

§ 11. СПОСОБЫ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ

Основной принцип исследования химического состава нефти заключается в том, что, комбинируя разнообразные методы разделения веществ, достигают вначале постепенного упрощения состава отдельных фракций исходной нефти. Химическая природа и молекулярное строение отдельных компонентов нефти при этом не должны изменяться. Полученные фракции затем анализируются химическими, хроматографическими, спектральными и другими методами. В результате такого исследования в зависимости от молекулярной массы и сложности смеси в выделенных фракциях удастся установить либо содержание отдельных индивидуальных веществ (при анализе газов и легких фракций до 150°C), либо содержание отдельных групп углеводородов или других компонентов нефти, либо относительное распределение структурных элементов в гибридных молекулах (в тяжелых фракциях нефти).

Для разделения нефти на более или менее однородные группы и фракции применяются самые разнообразные методы. К ним относятся: перегонка, ректификация, адсорбция-десорбция, термодиффузия, экстракция, кристаллизация, получение твердых комплексов и некоторые другие.

Ниже дается краткая характеристика способов разделения.

Перегонка. Простая перегонка не может дать удовлетворительного разделения жидкостей с близкими температурами кипения. Поэтому она применяется только для грубого разделения на широкие фракции. Так, при химическом групповом анализе бензины и керосины разделяются на стандартные фракции 60—95, 95—122, 122—150°C и другие перегонкой с дефлегматором. Перегонка при температурах выше 200°C проводится под вакуумом во избежание термического разложения высокомолекулярных углеводородов.

Ректификация. Перегонка с ректификацией проводится на лабораторных ректификационных колонках насадочного типа. Их четкость погоноразделения зависит от многих факторов. Большое значение имеют материал и форма насадки, которая должна обладать сильноразвитой поверхностью, на ней и происходит соприкосновение паров с флегмой. Чем лучше качество насадки, тем меньше высота, эквивалентная одной теоретической тарелке

(ВЭТТ). С этой величиной связана и высота колонки. Не менее важное значение имеет правильно выбранное флегмовое число, т. е. отношение объема флегмы к объему отбора за одинаковый промежуток времени, а также скорость отбора дистиллята.

Четкость ректификации зависит, кроме того, от диаметра колонки и других конструктивных особенностей, а также от соблюдения адиабатичности по всей высоте колонки, т. е. от тщательности тепловой изоляции.

Эффективность лабораторных колонок принято оценивать числом теоретических тарелок в рабочих условиях (ЧТТ). В зависимости от состава перегоняемых смесей на практике используются колонки с ЧТТ от 20 до 150 и выше.

При лабораторной ректификации многокомпонентных смесей отбор фракции можно проводить через любые интервалы температур, вплоть до $0,5^{\circ}\text{C}$ и получать таким образом узкие фракции с небольшим числом компонентов.

Молекулярная перегонка, или перегонка в глубоком вакууме. Этот вид перегонки предназначен для разделения наиболее высокомолекулярных веществ, которые при обычной вакуумной перегонке даже под разрежением до 13,3 Па разлагаются. Молекулярная перегонка проводится под очень низким давлением (0,133—0,0133 Па). В таких условиях, т. е. почти в полной пустоте, молекулы исходной жидкости свободно испаряются с поверхности при температурах ниже их температуры кипения. Средняя длина пробега молекулы до столкновения ее с другими молекулами при таком вакууме достигает 1—5 см. Следовательно, если в приборе для перегонки расстояние между испарителем и конденсатором не будет превышать это значение, то возможен последовательный отбор конденсата.

Разделение высокомолекулярных нефтяных веществ на фракции при молекулярной перегонке происходит не по температурам кипения, а по молекулярной массе, так как давление их упругости паров пропорционально молекулярной массе. Разделительная способность этого метода фракционирования зависит от относительных скоростей испарения молекул, находящихся в исходном продукте.

Адсорбция. Метод адсорбции-десорбции в последние 15—20 лет стал наряду с ректификацией доминирующим приемом при исследовании состава нефти и ее отдельных узких и широких фракций. Сущность метода заключается в том, что отдельные компоненты смеси могут избирательно последовательно и с различной энергией сорбироваться на том или ином сорбенте и таким путем отделяться от общей смеси. В дальнейшем при десорбции эти компоненты выделяются в неизменном состоянии в виде отдельных фракций и могут исследоваться отдельно. Очевидно, что десорбция происходит в порядке, обратном адсорбции. Легче всего удаляются с поверхности адсорбента компоненты, обладающие наименьшей адсорбционной способностью. Современные адсорбционные приемы исследования и разделения базируются на

хроматографическом методе, предложенном еще в 1903 г. русским ботаником М. С. Цветом.

Хроматография. Цвет установил, что при пропускании через столбик адсорбента экстрактов хлорофилла наблюдается образование окрашенных зон на адсорбенте, и показал возможность разделения смесей органических веществ. Поэтому свой метод Цвет и назвал *адсорбционной хроматографией*, т. е. разделением веществ на твердых адсорбентах по окраске. В настоящее время этот метод применяется при разделении самых разнообразных смесей, и чаще всего неокрашенных, но термин хроматография все же сохранился.

Существует много разновидностей хроматографического метода. Для разделения компонентов нефти применяется в основном *жидкостная адсорбционная хроматография*. По этому методу разделение жидких смесей на фракции ведется в колонках, заполненных адсорбентом, чаще всего силикагелем. Исследуемую жидкость вводят в колонку. Вязкие продукты предварительно растворяют в пентане или другом растворителе. Для ускорения прохождения по колонке пробы и десорбентов применяют давление инертного газа. В процессе адсорбции выделяется тепло. Под влиянием этого тепла и каталитического воздействия самого адсорбента возможно развитие таких химических реакций с адсорбированными веществами, как окисление и полимеризация. Во избежание этого колонку следует охлаждать.

По типу десорбции различают две модификации метода: вытеснительную и элюентную хроматографию.

При *вытеснительной хроматографии* десорбция осуществляется промывкой адсорбционной колонки каким-либо органическим растворителем, адсорбционная способность которого значительно выше, чем у любого компонента исследуемой смеси. В качестве таких вытеснителей применяют спирты, кетоны, эфиры, хлорорганические растворители, бензол, толуол и др. Возможно и последовательное применение различных десорбентов, особенно при хроматографировании высокомолекулярных продуктов. Так как проявитель (вытеснитель) обладает большей адсорбционной способностью, то он вытесняет с поверхности адсорбента последовательно все компоненты исследуемой смеси в порядке, обратном их энергии адсорбции.

При *элюентной хроматографии* десорбция проводится промывкой колонки большим количеством растворителя с низкой адсорбционной способностью. В качестве таких промывателей применяются: пентан, гексан, гептан, петролейный эфир. При промывке происходит постепенное передвижение адсорбционных слоев сверху вниз по колонке. Естественно, что в первую очередь вместе с растворителем будет вытеснен из колонки компонент, адсорбированный в нижних зонах, т. е. обладающий наименьшим адсорбционным сродством к адсорбенту, а затем уже все остальные. Итак, при обоих методах десорбции на выходе из колонки можно отбирать определенные порции жидкости. Отбор

ведут либо по объему, либо через определенные промежутки времени. Контроль за свойствами, а следовательно, и составом отбираемых фракций ведут чаще всего по показателю преломления. Для более четкого разделения десорбируемых групп углеводородов применяют также флуоресцентные индикаторы, вводимые вместе с пробой, которые позволяют по окраске видеть прямо в колонке границы адсорбционных зон.

В результате многочисленных работ можно считать установленным, что при адсорбции на силикагеле отдельные группы компонентов нефти и нефтепродуктов адсорбируются в следующем порядке, начиная с наиболее поверхностно-активных веществ: смолистые вещества; соединения, содержащие серу, кислород и азот; ароматические углеводороды, начиная с полициклических и кончая моноциклическими; диолефины; циклоолефины; моноолефины; нафтены; парафины.

Конечно, четкого разделения всех этих классов веществ друг от друга не происходит, одновременно с ароматическими углеводородами чаще всего сорбируются и сернистые соединения с тем же числом циклов.

Для аналитических целей и при исследовании компонентного состава газов и жидких нефтяных смесей широко применяются методы газоадсорбционной и газожидкостной хроматографии*.

Термическая диффузия. Этот сравнительно новый метод позволяет разделять циклопарафиновые углеводороды по степени их цикличности. Сущность метода заключается в том, что в кольцевом зазоре колонки типа «труба в трубе» создается температурный градиент. Это достигается нагреванием до 100—170 °С одной стенки и охлаждением до 4—20 °С другой. Разность температур двух стенок, ограничивающих кольцевой зазор, вызывает конвекционный поток вверх вдоль горячей трубы и вниз вдоль холодной. Молекулы исходной смеси непрерывно движутся и разделяются по своим физическим свойствам, в основном по плотности и вязкости. В результате термодиффузии одни типы молекул удаляются от горячей стенки и стекают по холодной стенке вниз, а другие, наоборот, участвуют в восходящем потоке по горячей стенке и концентрируются наверху. Если при достижении равновесия отбирать порции по высоте колонки, то можно получить фракции различного состава. Обычно по высоте колонки имеется 10 кранов. Для термодиффузии применяются колонки высотой 1700 мм, зазором 0,2—0,25 мм, объемом кольцевого пространства 28 мл. Продолжительность разделения одной пробы около 200 ч.

Экстракция. При исследовании высокомолекулярных погонов нефти большую пользу приносит метод дробной экстракции. Сущность его заключается в том, что в одном и том же растворителе,

* См. Белянин Б. В., Эрих В. Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Изд. 3-е. Л., «Химия», 1975. 336 с.

например в ацетоне или жидком пропане, при разной температуре растворяются вещества с различной критической температурой растворения. Следовательно, если осуществлять дробную экстракцию, т. е. отбирать экстракты последовательно при разных температурах, начиная с низких и кончая оптимальной для данного растворителя, то после отгонки растворителя можно получить ряд фракций. В каждой из отобранных фракций сконцентрируются вещества с близкими критическими температурами растворения. Очевидно, что таким путем будут сгруппированы вещества более или менее одинакового строения и их будет легче исследовать другими методами.

Кристаллизация. Этот метод применяется для отделения веществ с высокими температурами плавления, т. е. твердых углеводородов, растворенных в нефти. Наилучшие результаты получаются при работе с узкими фракциями и при значительной концентрации твердых веществ. Кристаллизацию проводят путем вымораживания из растворов в подходящем растворителе. Растворитель по возможности должен являться одновременно и осадителем для отделяемых кристаллизацией веществ. Во всяком случае, он должен растворять высокоплавкие компоненты значительно хуже, чем низкоплавкие. Применение растворителя снижает вязкость продукта, которая при низких температурах может оказаться настолько большой, что это будет препятствовать кристаллизации. В качестве растворителей применяются жидкий пропан, хлорпроизводные углеводородов, этиловый эфир, смесь спирта и эфира, смесь этилового и изоамилового спирта, ацетон-толуольная смесь и др. Путем многократной перекристаллизации из растворителя удается достичь высокой степени чистоты твердых веществ.

При исследовании парафинов и церезинов применяется *дробная кристаллизация*. При дробной кристаллизации из одной и той же порции исследуемого твердого нефтепродукта отбираются фильтрованием фракции при постепенно понижающейся температуре (через 10°C). Этим методом группируют твердые углеводороды с близкими температурами плавления.

Образование комплексов с мочевиной. Мочевина $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, или карбамид, обладает способностью образовывать твердые молекулярные соединения с алканами (и их производными) нормального строения. При образовании комплекса мочевины кристаллизуется в виде гексагональной призмы с диаметром внутреннего канала 0,5—0,6 нм. При смешении мочевины или ее метанольного раствора с продуктами, содержащими нормальные алканы, молекулы последних благодаря своим малым поперечным размерам внедряются в эти каналы.

Образующиеся кристаллические соединения получили название комплексов включения, или аддуктов. Аддукты нормальных алканов с мочевиной легко разлагаются при обработке водой, избытком растворителя и при нагревании. Следовательно, мочевины могут быть регенерированы, а алканы выделены в чистом виде.

Этот способ отделения нормальных алканов в настоящее время широко используется как в целях анализа, так и при промышленной депарафинизации средних фракций нефти.

§ 12. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВЕТЛЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Задачей группового анализа светлых дистиллятов является последовательное количественное определение углеводородов различных классов и групп. В продуктах прямой перегонки или получаемых в процессах, идущих под давлением водорода, присутствуют углеводороды трех классов: алканы, цикланы и ароматические. В продуктах крекинга и пиролиза наряду с этими углеводородами могут содержаться и ненасыщенные соединения; моноолефины, диолефины, циклоолефины и ароматические углеводороды с ненасыщенными боковыми цепями (типа стирола). При детализированном исследовании состава светлых нефтяных фракций задачей анализа уже является количественное определение или качественная идентификация (доказательство наличия) отдельных индивидуальных углеводородов или гетероатомных веществ, находящихся в исследуемом образце.

Успешному разрешению этой весьма трудной задачи в последнее время способствовал значительный прогресс в создании сложной и автоматизированной аппаратуры для проведения газожидкостной хроматографии* и спектральных методов исследования. Именно эти аналитические приемы позволяют расшифровать состав многокомпонентных нефтяных смесей не только узкого, но и широкого фракционного состава. Так, сочетание газожидкостной хроматографии и масс-спектропии дает возможность устанавливать индивидуальный состав бензинов с пределами кипения 35—180 °С.

Среди спектроскопических методов для исследования химического состава нефти наибольшее значение получили анализы по спектрам комбинационного рассеяния света, по спектрам поглощения в инфракрасной и ультрафиолетовой области, масс-спектрокопия, а в последнее время и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия).

Комбинационное рассеяние света заключается в том, что при пропускании света определенной длины волны через вещество молекулы этого вещества частично поглощают электромагнитные колебания и тем самым возбуждаются, а затем испускают их, но уже с другой длиной волны. Наоборот, ранее возбужденные молекулы могут отдать часть своей энергии излучаемому свету. Таким образом, в спектре рассеянного света, помимо линии, частота которой совпадает с частотой источника света, появляются по обе стороны от нее дополнительные линии слабой интенсивности,

* См. Белянин Б. В., Эрих В. Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Изд. 3-е. Л., «Химия», 1975. 336 с.

расположенные симметрично от центральной линии. Частоты и интенсивности этих дополнительных линий характерны для данного рассеивающего вещества. В настоящее время имеются подробные атласы спектров комбинационного рассеяния света очень многих индивидуальных углеводов, что и дает возможность применять этот метод для идентификации, а иногда и для оценки количественного содержания тех или иных углеводов в исследуемых узких фракциях.

Инфракрасные спектры поглощения. Любое соединение в той или иной степени поглощает падающие на него инфракрасные лучи в определенной области длин волн. Это проявляется в виде полос поглощения в инфракрасном спектре данного соединения. В зависимости от сложности молекул число полос поглощения колеблется от 2—3 до нескольких десятков. Полосы поглощения определяют молекулу в целом, а некоторые из них характерны для отдельных атомных группировок и структурных особенностей молекулы (например, для групп CH_2 , CH_3 , двойной связи). Спектр смесей представляет собой наложение спектров отдельных соединений. Следовательно, изучая инфракрасные спектры поглощения, можно качественно расшифровать состав углеводородной смеси, а по интенсивности полос в отдельных случаях определять и количественный состав последней. Идентификация ароматических углеводов хорошо проводится также и по спектрам поглощения в ультрафиолетовой части спектра.

Масс-спектрометрия. Масс-спектральный метод анализа основан на ионизации потоком электронов в паровой фазе под глубоким вакуумом исследуемой углеводородной смеси. Образующийся при этом поток ионов в магнитном поле делится на группы в зависимости от их масс. Ионизацию ведут таким путем, что происходит не только ионизация, но и распад молекул углеводов с образованием осколочных ионов. Между структурой соединения и его масс-спектром существуют определенные зависимости, которые и положены в основу количественного анализа этим физическим методом. Для каждого класса углеводов характерно образование определенного ряда осколочных ионов. В магнитном поле, в зависимости от массы и заряда, полученные ионы движутся по различным траекториям. В конечном итоге ионы направляются на фотопластинку, и на ней получается масс-спектр. Каждый углеводород дает на масс-спектрограмме свои характерные полосы, по которым ведется в дальнейшем расшифровка спектрограмм.

ЯМР-спектрометрия основана на поглощении веществом, помещенным в сильное однородное магнитное поле, энергии радиочастотного излучения. Сущность этого физического метода исследования молекулярных структур излагается в специальных руководствах.

Определение содержания непредельных углеводов. Все химические методы количественного определения непредельных углеводов основаны на реакции присоединения по месту кратной связи. В качестве реагентов применяются галогены и их сое-

динения, серная кислота, полухлористая сера, водород, уксусно-кислая ртуть, окислы азота и другие вещества, способные количественно присоединяться к непредельным углеводородам. Наиболее простые и самые распространенные — методы определения бромных или иодных чисел.

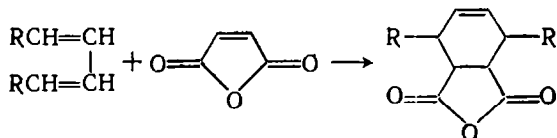
Бромным или **иодным числом** называется количество граммов брома (иода), присоединившееся к 100 г исследуемого вещества. Определение бромного (иодного) числа в общем виде заключается в проведении реакции галогенирования с последующим титрованием тиосульфатом натрия не вошедшего в реакцию галогена. Параллельно в холостом опыте оттитровывается взятое в реакцию количество галогена. Таким образом, по разности между холостым и целевым опытами узнается количество вошедшего в реакцию галогена.

Для подсчета иодного числа это количество относится к навеске продукта и умножается на 100. Зная среднюю молекулярную массу продукта M , по значению бромного или иодного числа подсчитывают количество непредельных углеводородов N , в % (масс.):

$$N = \frac{\text{бромное число} \cdot M}{160} = \frac{\text{иодное число} \cdot M}{254}$$

где 160 и 254 — молекулярные массы брома и иода.

Для количественного определения и отделения диеновых углеводородов применяется обработка малеиновым ангидридом:



Получающиеся кристаллические производные тетрагидрофталевого ангидрида легко отделяются от жидкой углеводородной смеси. Легче всего с малеиновым ангидридом реагируют циклопентадиен и его ближайшие гомологи и алифатические диолефины с конъюгированными двойными связями.

Определение содержания ароматических углеводородов. Физические константы ароматических углеводородов значительно отличаются по абсолютной величине от констант предельных углеводородов. Это положено в основу многих методов определения количественного содержания ароматических углеводородов в бензиновых и керосиновых фракциях, не содержащих непредельных углеводородов.

Наибольшее распространение имеет метод определения критических температур растворения в анилине (метод анилиновых точек).

Ароматические углеводороды имеют самые низкие анилиновые точки по сравнению с насыщенными углеводородами. Следовательно, удаление ароматических углеводородов из смеси вызывает

повышение анилиновой точки пропорционально их количественному содержанию. Это дает возможность подсчитать содержание ароматических углеводородов A , в % (масс.):

$$A = K_A (T_2 - T_1)$$

где T_1 и T_2 — анилиновые точки исходной и деароматизированной фракции, °C; K_A — коэффициент, показывающий, какое количество ароматических углеводородов данной фракции соответствует понижению анилиновой точки смеси предельных углеводородов на 1 °C, % (масс.).

Коэффициент K_A зависит от природы и молекулярной массы ароматических углеводородов и их относительного содержания в смеси. Поэтому при химическом групповом анализе бензинов принято предварительно разгонять бензин на бензольную (60—95 °C), толуольную (95—122 °C), ксилольную (122—150 °C) и остаточные фракции.

Ароматические углеводороды удаляют, пропуская фракции через колонку с силикагелем. Ароматические углеводороды легче всего адсорбируются, и первые 3 мл продукта, необходимые для определения второй анилиновой точки, получаются полностью деароматизованными.

Для определения количественного содержания ароматических углеводородов получили также распространение дисперсионметрический и криоскопический методы анализа *.

Определение содержания нафтеновых углеводородов. После удаления из смеси непредельных и ароматических соединений в так называемом предельном остатке можно определить содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов. Для этого используют различие их физических констант. Примерно с одинаковым успехом, с точки зрения точности анализа, применяют данные по плотностям, анилиновым точкам, показателям преломления и удельным рефракциям. Так как все эти величины для нафтенопарафиновых смесей подчиняются правилу аддитивности, то содержание нафтеновых углеводородов H_1 , в % (об.), в предельном остатке легко подсчитать по общей формуле:

$$H_1 = \frac{a - a_1}{a_2 - a_1} \cdot 100$$

где a , a_1 , a_2 — соответственно значения констант для исследуемой смеси, для парафиновых и нафтеновых углеводородов данной фракции.

При использовании удельной рефракции результаты получают в % (масс.). Как видно из формулы, кроме экспериментального определения физической константы смеси a необходимо также знать a_1 и a_2 для исследуемой фракции. На основании анализа работ по исследованию химического состава бензиновых фракций из 77 нефтей рекомендованы средневзвешенные величины a_1 и a_2 для стандартных бензиновых фракций (табл. 1).

* См. Эрих В. Н. Химия нефти и газа. Изд. 2-е. Л., «Химия», 1969. 284 с.

Средние значения физических констант метановых и нафтеновых углеводородов стандартных фракций бензинов прямойгонки

(по Иоффе и Баталину)

Фракция, °C	Углеводороды	Физические константы			
		ρ_4^{20}	n_D^{20}	$AT, ^\circ C$	$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$
40—60	Метановые	0,6575	1,3729	75,0	0,3464
	Циклопентан	0,7454	1,4065	32,6	0,3299
60—95	Метановые	0,6700	1,3800	71,3	0,3457
	Циклопентановые	0,7492	1,4106	42,5	0,3311
95—122	Циклогексан	0,7786	1,4262	29,58	0,3292
	Нафтеновые	0,7581	1,4153	38,0	0,3305
	Метановые	0,6960	1,3935	72,3	0,3433
	Циклопентановые	0,7585	1,4161	54,6	0,3309
122—150	Циклогексановые	0,7728	1,4250	45,4	0,3309
	Нафтеновые	0,7690	1,4225	46,7	0,3309
	Метановые	0,7100	1,4010	73,5	0,3422
	Циклопентановые	0,7779	1,4258	57,4	0,3292
150—175	Циклогексановые	0,7812	1,4302	51,1	0,3308
	Нафтеновые	0,7795	1,4280	54,2	0,3300
	Метановые	0,7320	1,4125	77,8	0,3403
	Циклопентановые	0,7842	1,4315	61,5	0,3304
175—200	Циклогексановые	0,8012	1,4402	55,0	0,3291
	транс-Гидриндан	0,8627	1,4636	32,2	0,3196
	Нафтеновые	0,7960	1,4370	57,0	0,3291
	Метановые	0,7410	1,4173	80,6	0,3396
	Циклопентановые	0,8000	1,4374	64,4	0,3278
	Циклогексановые	0,8087	1,4459	58,0	0,3297
	транс-Декалин	0,8697	1,4693	37,7	0,3204
	Нафтеновые	0,8135	1,4450	58,1	0,3272

Содержание нафтеновых углеводородов в предельном остатке H_1 , в % (масс.), затем пересчитывают на их содержание в исходной фракции H с учетом содержания непредельных N и ароматических A углеводородов, в % (масс.):

$$H = H_1 \frac{100 - (N + A)}{100}$$

В обычной лабораторной практике чаще всего применяется метод анилиновых точек. Для расчетов принимается анилиновая точка T_2 , определенная после удаления ароматических углеводородов:

$$H_{\% \text{ (об.)}} = \frac{AT_{\text{мет}} - T_2}{AT_{\text{мет}} - AT_{\text{нафт}}} \cdot 100$$

где T_2 — анилиновая точка предельного остатка.

Для перевода объемных процентов в массовые надо определить плотность предельного остатка, воспользоваться данными табл. I по средним плотностям нафтенов и произвести подсчет по

формуле

$$H_1 = H_{\% \text{ (об.)}} \frac{\rho_{\text{нафт}}}{\rho_{\text{см}}}$$

Указанные физические методы дают возможность судить о суммарном количестве нафтенов с циклопентановыми и циклогексановыми кольцами.

Для их раздельного определения весьма плодотворным оказался метод *каталитической дегидрогенизации* по Зелинскому. При дегидрогенизации предельного остатка бензиновых и керосиновых фракций на специальном катализаторе (палладий на активированном угле) при 300 °С шестичленные нафтенны количественно превращаются в ароматические углеводороды с выделением водорода. Эта реакция очень подробно изучена и с успехом применяется при исследовании советских нефтей. Количество образовавшихся ароматических углеводородов определяется описанными выше методами. По разности между общим содержанием нафтеннов и содержанием только циклогексановых судят о количестве циклопентановых нафтеннов. Содержание последних можно установить и прямым анализом физическими методами после дегидрогенизации и выделения образовавшихся ароматических углеводородов. Значения a_2 из табл. 1 в этом случае надо брать для циклопентановых углеводородов. При детализированных исследованиях предельные остатки подвергаются четкой ректификации и в узких фракциях нафтенновые углеводороды идентифицируются спектральными методами и по физическим константам.

Определение содержания парафиновых углеводородов. Суммарное содержание парафиновых углеводородов Π , в % (масс), при групповом анализе определяется по разности

$$\Pi = 100 - (N + A + H)$$

Во фракциях выше 300 °С содержание твердых парафинов определяется непосредственно методом вымораживания.

Для количественного определения содержания нормальных алканов в бензинах применяют молекулярные сита типа 0,5 нм (см. стр. 220). Анализ проводится в колонке, снабженной электрообогревателем (рис. 5). О количестве алканов судят по привесу колонки после их поглощения молекулярными ситами. Освобождение пор адсорбента для следующего анализа (регенерация) проводится в токе абсолютно сухого водорода при 375 °С в течение 1 ч. Пробу в количестве 0,2—1,5 см³ вводят шприцем в предварительно взвешенную колонку, после чего колонку с пробой вновь взвешивают. Поглощение алканов осуществляется в токе водорода (один пузырек в 2 с) при температуре на 10—20 °С превышающей температуру конца кипения исследуемой фракции. Следовательно, поглощение происходит в паровой фазе. Нагревание колонки регулируют так, чтобы время от начала опыта до достижения рабочей температуры составляло 15—20 мин. При рабочей температуре колонку выдерживают 5 мин, после охлаждения ее снова взвешивают.

вают. Во время взвешивания верхний конец колонки и конец пароотводящей трубки 9 закрывают резиновыми колпачками.

Если необходимо далее исследовать выделенные нормальные алканы, то их можно вытеснить из колонки с помощью паров воды. Их собирают в отдельную ловушку и затем расшифровывают состав хроматографическим методом.

Групповой химический анализ бензиновых и керосиновых фракций. На основе методов, разработанных для определения отдельных классов и групп углеводородов, применяют различные схемы группового химического анализа фракций, перегоняющихся до 300 °С. Необходимой подготовительной операцией является разделение исходного продукта на следующие фракции: 60—95, 95—122, 122—150, 150—175, 175—200, 200—250, 250—300 °С. При фракционировании учитывается количественный выход фракций, в % (масс.). Все дальнейшие анализы проводятся с каждой фракцией отдельно.

Анализ фракций, не содержащих непредельных углеводородов. В наиболее простом случае анализ сводится к последовательному определению ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов методом анилиновых точек, хотя для отдельного определения этих классов углеводородов вполне возможно применение и других физических методов. Во всех случаях удаление ароматических углеводородов для получения предельного остатка рекомендуется проводить фильтрованием через колонку с силикагелем.

Более сложная схема анализа предусматривает раздельное определение шестичленных и пятичленных нафтен, а также нормальных и разветвленных парафиновых углеводородов.

Анализ фракций, содержащих непредельные углеводороды. Обычная схема анализа предусматривает определение непредельных углеводородов по бромному или иодному числу, а суммы непредельных и ароматических — сернокислотным или криоскопическим методом. По разности узнается содержание ароматических углеводородов. В предельном остатке нафтеновые и парафиновые углеводороды определяют любым физическим методом.

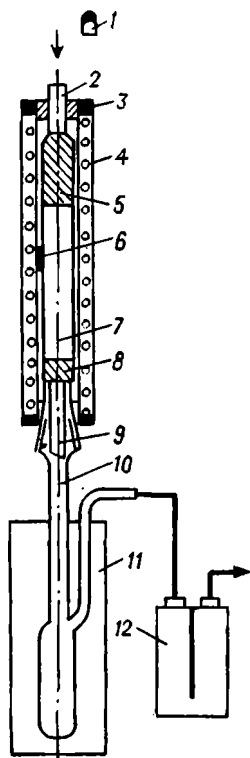


Рис. 5. Прибор для определения содержания алканов в бензиновых фракциях:

1—колпачок; 2—колонка; 3—тампон из асбеста; 4—обогриватель; 5—нихромовая насадка; 6—термометр; 7—молекулярные сита; 9—пароотводящая трубка; 10—ловушка; 11—охлаждающая баня; 12—склянка Тиссенко.

При анализе бензина, содержащего непредельные углеводороды, на индивидуальный углеводородный состав предложена следующая схема, сочетающая ректификацию и хроматографию.

1. Ректификация на фракции: н. к. — 100, 100—120, 120—150 °С.

2. Жидкостная флуоресцентная хроматография фракций 100—120 и 120—150 °С с выделением из каждой фракции парафино-нафтовой части, непредельных углеводородов и ароматических углеводородов.

Флуоресцентная хроматография заключается в адсорбционном разделении пробы на силикагеле в присутствии индикатора, состоящего из смеси флуоресцирующих красителей. Эти красители при ультрафиолетовом освещении показывают границы раздела зон в хроматографической колонке указанных групп углеводородов, что гарантирует их более четкое разделение.

3. Газожидкостная хроматография на капиллярных колонках высотой до 100 м фракции н. к. — 100 °С и всех групп углеводородов, выделенных из других двух фракций.

По этой схеме при анализе бензина каталитического крекинга удалось количественно определить более 240 индивидуальных углеводородов, относящихся к следующим структурным группам: нормальные алканы, изоалканы с одной и двумя метильными группами, пятичленные цикланы, шестичленные цикланы, нормальные алкены-1, нормальные алкены-2 и алкены-3, изоалкены-1 и изоалкены-2 и изоалкены-3 с одной и двумя метильными группами, циклоалкены, алкадиены, арены (бензолы и углеводороды).

§ 13. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОКИПЯЩИХ ФРАКЦИЙ И СЫРЫХ НЕФТЕЙ

Высококипящие фракции нефти

Химический состав фракций нефти, перегоняющейся выше 300 °С, очень сложен. Помимо высокомолекулярных (в основном, гибридных) углеводородов в масляных фракциях присутствуют кислородные, сернистые и смолистые вещества, а также твердые парафины. Комбинируя различные способы разделения, прежде всего отделяют твердые парафины и смолистые вещества. Дальнейшее разделение на более узкие фракции возможно путем вакуумной разгонки, адсорбции на различных сорбентах и другими методами. Полученные тем или иным путем узкие фракции подвергают затем детальному исследованию. Определяют их элементарный состав, молекулярную массу, плотность, показатель преломления, вязкость, анилиновую точку, температуру застывания. Рассчитывают удельную рефракцию и интерцепт рефракции. По молекулярной массе и элементному составу выводят эмпирические формулы углеводородных рядов.

По всем этим данным, а также путем сравнения с физическими константами синтезированных индивидуальных углеводородов в

ряде случаев удается установить типы молекул и примерные соотношения их в исследуемой фракции.

В последнее время для детального изучения масляных фракций стали применять также масс-спектроскопию и спектроскопию в ультрафиолетовой области спектра. Такие детализированные исследования весьма трудоемки. Более доступны групповой хроматографический и структурно-групповой анализы. Когда говорят о групповом составе масляных фракций, то имеют в виду лишь те группы органических веществ с более или менее общими свойствами, которые удается отделять друг от друга путем избирательной адсорбции на некоторых адсорбентах.

Хроматографический анализ высококипящих фракций. Для анализа высококипящих фракций применяется жидкостная адсорбционная хроматография. В качестве сорбентов используется силикагель марки АКС, активная окись алюминия и активированный уголь. На силикагеле метано-нафтенная часть хорошо отделяется от ароматических углеводородов, а последние — от смолистых веществ.

Фракция ароматических углеводородов названа так здесь и дальше лишь для краткости. На самом деле в эту группу попадают углеводороды, которые имеют хотя бы одно ароматическое кольцо. Конечно, в этой же группе находятся и чисто ароматические углеводороды рядов нафталина, антрацена и др. На окиси алюминия более четко удается разделить ароматические углеводороды различной цикличности. Сернистые соединения сорбируются в основном вместе с ароматическими фракциями. На активированном угле из метано-нафтенной фракции можно дополнительно отделить нормальные парафиновые углеводороды.

Десорбция отдельных групп компонентов масляных фракций проводится последовательно: 1) растворителем типа легкого деароматизованного бензина для отмывки метано-нафтенной фракции; 2) бензолом для десорбции ароматических углеводородов; 3) спирто-бензольной смесью или ацетоном для десорбции смолистых веществ.

Контроль за составом десорбируемых фракций ведется по показателям преломления. Адсорбцию на разных сорбентах обычно проводят последовательно. Вначале на силикагеле получают метано-нафтенную и суммарную ароматическую фракции. Затем ароматические углеводороды разделяют на фракции легких, средних и тяжелых (моно-, би- и трициклических) ароматических углеводородов на колонке с окисью алюминия. При необходимости метано-нафтенную фракцию хроматографируют на активированном угле для отделения нормальных алканов.

В общем виде методика хроматографического анализа заключается в следующем. В колонку высотой 2,5—3 м и диаметром 10—20 мм засыпают регенерированный или свежий силикагель марки АСК. Для полного смачивания силикагеля в колонку заливают растворитель — гептан, легкий бензин (к. к. 80 °С) или алкилатную фракцию 60—80 °С, а затем вводят раствор навески

анализируемого масла в том же растворителе. Количество масла не должно превышать 10—15% от массы силикагеля. Отношение навески масла к растворителю в зависимости от вязкости варьируют от 1 : 3 до 1 : 10. Когда весь раствор масла войдет в колонку, добавляют немного силикагеля, закрывают кран на выходе из колонки и оставляют раствор на 16—20 ч. На следующий день начинают отбор десорбируемых фракций. Вначале силикагель промывают тем же растворителем. Скорость отбора не должна превышать 2 мл/мин. При этом из колонки вытесняются углеводороды, практически не содержащие бензольных колец.

Отбор метано-нафтеновой фракции ведут до тех пор, пока показатель преломления раствора на выходе из колонки не станет равным показателю преломления чистого растворителя. После этого досыпают еще немного свежего силикагеля и заливают в колонку бензол. Снова отбирают фракции и проверяют показатель преломления. Отбор прекращают, когда из колонки будет вытекать чистый бензол. После этого в том же порядке десорбируют смолы ацетоном или спирто-бензольной смесью. Иногда для этого весь силикагель из колонки переносят в аппарат Сокслета, где и проводится экстракция смолистых веществ. От всех отобранных фракций отгоняют растворитель вначале под атмосферным давлением в токе инертного газа, а в конце под вакуумом, но при температуре не выше 100 °С. Все выделенные фракции взвешивают, и в них снова определяют показатели преломления.

По показателям преломления фракции группируют и по полученным данным строят хроматограмму. К метано-нафтеновой фракции относят все фракции с показателем преломления до 1,49, к моноциклическим (легкие ароматические) — от 1,49 до 1,51, к бициклическим (средние ароматические) — от 1,51 до 1,53 и, наконец, к трициклическим (высшие ароматические) с показателем преломления больше 1,53. Все полученные фракции можно затем анализировать другими методами, и в частности структурно-групповым.

Распределение фракций на группы часто проводят не по показателям преломления, а по величине удельной дисперсии δ :

$$\delta = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4$$

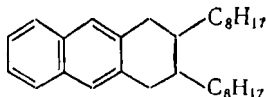
где n_F и n_C — показатели преломления для голубой и красной линии водорода.

Для указанных выше четырех фракций отбирают порции десорбируемых компонентов со значениями δ : 1) до 100; 2) от 102 до 125; 3) от 125 до 160 и 4) выше 160.

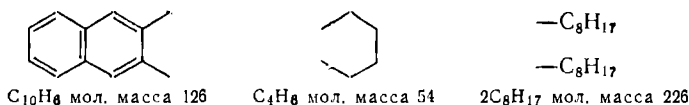
Применяются и другие модификации хроматографического анализа, например на колонках с двойным сорбентом.

Структурно-групповой анализ высококипящих фракций. Идея структурно-группового, или кольцевого, анализа состоит в том, что разнообразная смесь гибридных углеводородов исследуемой фракции представляется как бы в виде одной усредненной моле-

кулы, свойства которой определяются соотношением нафтенных и бензольных циклов и парафиновых цепей. Иначе говоря, на основании структурно-группового анализа можно судить лишь об относительном содержании отдельных структурных элементов (ароматических и нафтенных колец, парафиновых цепей), но не о количестве отдельных групп углеводородов в исследуемой фракции. Процентное содержание колец и парафиновых цепей выражают по количеству углеродных атомов, приходящихся на отдельные части молекулы. Покажем это на примере углеводорода известного строения. Например, молекула 2,3-диоктилтетрагидроантрацена (мол. масса 406)



состоит из двух ароматических колец, одного нафтенного кольца и двух боковых цепей или содержит следующие радикалы:



Разделив число углеродных атомов в радикале на число углеродных атомов в молекуле, определяем долю углерода (в %), приходящуюся на ароматическую C_A, нафтенную C_H и парафиновую C_П структуры. Для нашего примера:

$$C_A = \frac{10 \cdot 100}{30} = 33,3\%; \quad C_H = \frac{4 \cdot 100}{30} = 13,3\%;$$

$$C_{П} = \frac{16 \cdot 100}{30} = 53,4\%$$

В первоначальном варианте (так называемый *прямой метод*) для определения C_A предусматривался элементный анализ на содержание углерода и водорода исследуемой пробы до и после гидрирования ароматических колец до нафтенных. Расчет вели по формуле:

$$C_A = 1191 \frac{M'H' - MH}{M(100 - H)}$$

где *M*, *M'* — молекулярная масса до и после гидрирования; *H*, *H'* — содержание водорода до и после гидрирования, %.

Общее среднее число колец *K*_О после гидрирования (сумма ароматических и нафтенных циклов) подсчитывали по формуле:

$$K_O = 1 + \frac{M'(14,37 - H')}{172,6}$$

Для установления C_H необходимо было первоначально определить процентное содержание углерода, приходящееся на все циклы исследуемой усредненной молекулы после гидрирования C_к. Расчет велся по графикам зависимости C_к от молекулярной массы

M' и содержания водорода H' (в %). Эта зависимость имеет прямолинейный характер в координатах:

$$H' - \frac{1}{M'} \cdot 10^3$$

Далее C_H и C_L находили по разности

$$C_H = C_K - C_A \text{ и } C_L = 100 - C_K$$

Так как обе операции — гидрирование и элементный анализ — на практике очень трудоемки, то в дальнейшем от них отказались, заменив определением в исследуемой пробе различных физических констант и молекулярной массы. Однако в основе расчетов современных вариантов структурно-группового анализа лежат закономерности прямого метода.

В настоящее время распространен метод $n-d-M$. В основу метода * положена линейная зависимость между долей углерода в кольчатых структурах C_A , C_H , C_K (в %) и показателем преломления, плотностью и величиной, обратной молекулярной массе, согласно уравнению:

$$C = \frac{a}{M} = b \Delta d + c \Delta n$$

где M — молекулярная масса; Δd — разность между плотностью масла и гипотетического «предельного» парафина, т. е. парафинового углеводорода с цепью бесконечной длины, находящегося в жидком состоянии; Δn — то же для показателя преломления.

Для предельного парафина были взяты следующие физические константы: $n_D^{20} = 1,4750$; $n_D^{70} = 1,4600$; $d^{20} = 0,8510$; $d^{70} = 0,8280$. a , b , c — константы, высчитываемые на основании данных, полученных при изучении масляных фракций различных нефтей.

Для числа колец K_A , K_H , K_O выведено аналогичное уравнение:

$$K = a' + b'M \Delta d + c'M \Delta n$$

где a' , b' , c' — константы, имеющие числовые значения, отличающиеся от значений a , b , c .

На основании большой расчетной работы были составлены формулы для подсчетов результатов анализа (табл. 2). Так как определение физических констант для вязких масел при 20°C затруднительно, то все формулы дублируются и для констант, определенных при 70°C. Кроме того, оказалось, что в зависимости от значений C_A , K_A и других величин необходимо применять два ряда формул для низкого и высокого содержания того или иного структурного элемента. Для упрощения расчетов вначале необходимо подсчитывать факторы v , W , X и Y , а затем, в зависимости от их

* Теоретические основы этого метода и других вариантов структурно-группового анализа подробно изложены в книге К. Ван-Неса и Х. Ван-Вестена «Состав масляных фракций нефти и их анализ», М., ИЛ, 1954. 463 с.; там же приводится серия номограмм, значительно упрощающих расчеты.

значения, применять ту или иную формулу. При определении C_K вводится поправка на содержание серы S.

ТАБЛИЦА 2

Расчетные формулы для метода $n-d-M$

Вначале вычисляют:

$$v = 2,51 (n - 1,4750) - (d - 0,8510), \quad X = 2,42 (n - 1,4600) - (d - 0,8280) \\ W = (d - 0,8510) - 1,11 (n - 1,4750), \quad Y = (d - 0,8280) - 1,11 (n - 1,4600)$$

	При 20 °C	При 70 °C
C_A	Если $v > 0$ $C_A = 430v + 3660 \frac{1}{M}$ Если $v < 0$ $C_A = 670v + 3660 \frac{1}{M}$	Если $X > 0$ $C_A = 410X + 3660 \frac{1}{M}$ Если $X < 0$ $C_A = 720X + 3660 \frac{1}{M}$
C_K	Если $W > 0$ $C_K = 820W - 3S + 10\,000 \frac{1}{M}$ Если $W < 0$ $C_K = 1\,440W - 3S + 10\,600 \frac{1}{M}$	Если $Y > 0$ $C_K = 775Y - 3S + 11\,500 \frac{1}{M}$ Если $Y < 0$ $C_K = 1\,400Y - 3S + 12\,100 \frac{1}{M}$
C_H	$C_H = C_K - C_A$	$C_H = C_K - C_A$
C_{II}	$C_{II} = 100 - C_K$	$C_{II} = 100 - C_K$
K_A	Если $v > 0$ $K_A = 0,44 + 0,055Mv$ Если $v < 0$ $K_A = 0,44 + 0,080Mv$	Если $X > 0$ $K_A = 0,41 + 0,055MX$ Если $X < 0$ $K_A = 0,41 + 0,080MX$
K_O	Если $W > 0$ $K_O = 1,33 + 0,146M(W - 0,005S)$ Если $W < 0$ $K_O = 1,33 + 0,180M(W - 0,005S)$	Если $Y > 0$ $K_O = 1,55 + 0,146M(Y - 0,005S)$ Если $Y < 0$ $K_O = 1,55 + 0,180M(Y - 0,005S)$
K_H	$K_H = K_O - K_A$	$K_H = K_O - K_A$

Таким образом, для выполнения анализа необходимо экспериментально определить молекулярную массу, плотность и показатель преломления и проделать все расчеты или воспользоваться номограммами. Метод $n-d-M$ не рекомендуется применять для фракций, богатых ароматическими компонентами, а также содержащих серу в количестве более 2% и кислород более 0,5%.

Сырые нефти

Состав и свойства нефтей всех промышленных и вновь вводимых в эксплуатацию месторождений в Советском Союзе исследуются по обширной единой унифицированной программе.

Фактический материал, получаемый в результате всестороннего исследования сырой нефти и ее погонтов, дает возможность проводить проектно-производственную оценку нефти данного месторождения и заранее судить о качестве и эксплуатационных особенностях тех или иных нефтепродуктов, которые намечено получать из данной нефти. Материалы исследования вооружают также проектировщиков исходными данными для проектирования нефтеперерабатывающих заводов и установок.

Единая программа предусматривает проведение следующих определений, аналитических операций и углубленных исследований:

- выделение растворенных газов и низкокипящих углеводородов (до C_5) и анализ их с помощью хроматографического метода;

- определение физико-химических показателей по действующим ГОСТам (плотности, вязкости, температуры вспышки, температуры застывания, коксуемости, кислотности, золы, молекулярной массы);

- определение количественного содержания парафина, серы, нейтральных смол, асфальтенов, нафтеновых кислот и фенолов;
- определение состава золы;

- разгонка нефти в стандартном аппарате по ГОСТу;

- перегонка нефти на аппарате АРН-2, снабженном ректификационной колонкой эффективности в 22 теоретические тарелки;

- однократное испарение нефти при разных температурах;

- групповой анализ бензиновой фракции анилиновым методом;

- определение углеводородного состава бензиновой фракции методом газожидкостной хроматографии;

- определение содержания нормальных алканов в бензиновой фракции при помощи молекулярных сит;

- определение содержания индивидуальных ароматических углеводородов состава C_8 с помощью ультрафиолетовой спектроскопии;

- анализ фракций, выкипающих выше 200°C , методом жидкостной адсорбционной хроматографии;

- структурно-групповой анализ 50-градусных керосино-газойлевых и масляных фракций по методу $n-d-M$;

- определение потенциального содержания базовых дистиллятных и остаточных масел;

- углубленные исследования керосино-газойлевых и масляных фракций, а также отдельных групп углеводородов и их смесей, выделенных при адсорбционном разделении дистиллятных и остаточных фракций.

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ. ВАЖНЕЙШИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ И ИХ СВОЙСТВА

§ 14. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Нефти

Нефти различных месторождений и даже в пределах одного месторождения могут значительно отличаться друг от друга по физическим свойствам (плотность, вязкость) и фракционному составу, а также по содержанию серы, парафина, смол и групповому химическому составу.

В разное время предлагались различные химические, генетические, промышленные и товарные классификации нефтей. В настоящее время действует *технологическая классификация* нефтей СССР (ГОСТ 912—66). Согласно этой классификации все нефти оцениваются по следующим показателям: 1) содержание серы в нефтях и нефтепродуктах; 2) потенциальное содержание фракций, перегоняющихся до 350 °С; 3) потенциальное содержание и качество базовых масел; 4) содержание парафина и возможность получения реактивных, дизельных зимних или летних топлив и дистиллятных базовых масел с депарафинизацией или без нее.

По содержанию серы нефти делятся на три класса: I — мало-сернистые (не выше 0,5%); II — сернистые (от 0,51 до 2%); III — высокосернистые (выше 2%).

По содержанию фракций до 350 °С нефти делятся на три типа: T₁ — не менее 45%; T₂ — 30—44,9%; T₃ — менее 30%.

По потенциальному содержанию базовых масел все нефти делятся на четыре группы: M₁ — не менее 25% в расчете на нефть; M₂ — 15—25% в расчете на нефть и не менее 45% в расчете на мазут; M₃ — 15—25% в расчете на нефть и 30—45% в расчете на мазут; M₄ — менее 15% в расчете на нефть.

Кроме того, все нефти делятся по качеству базовых масел, оцениваемому индексом вязкости, еще на две подгруппы: И₁ — индекс вязкости выше 85; И₂ — индекс вязкости 40—85.

По содержанию парафина нефти делятся на три вида: П₁ — малопарафиновые (не выше 1,5%); П₂ — парафиновые (1,51—6,0%); П₃ — высокопарафиновые (более 6%).

Кроме того, указывается для каждого вида, какие продукты можно получать без депарафинизации или с применением депарафинизации. Так, из нефти, отнесенной к виду П₁, можно получать

реактивное топливо, дизельное зимнее топливо и дистиллятные базовые масла без депарафинизации. Используя эту классификацию, для любой промышленной нефти можно составить шифр. Например, самотлорская нефть получает шифр $ИТ_1М_2И_1П_2$, а жетыбайская с полуострова Мангышлак $ИТ_2М_3И_1П_3$.

По шифру нефти легко составить представление о наиболее рациональных путях ее переработки и о возможности замены ею ранее применявшейся нефти в данном технологическом процессе.

ТАБЛИЦА 3

Краткая характеристика некоторых нефтей СССР

Нефть	Содержание, % (масс.)				Коксуемость, % (масс.)	Выход фракций, % (об.)	
	парафинов	серы	смола (сплика-гелевых)	асфальтенов		до 200 °С	до 350 °С
Биби-Эйбатская (парафинистая)	2,09	0,26	11,0	0,19	2,24	14,2	46,4
Старогрозненская	9,6	0,13	3,27	0,58	1,02	34,8	66,0
Яринская	6,55	0,69	8,2	0,6	1,9	33,5	59,0
Западно-Тэбукская	3,8	0,7	13,7	1,5	3,7	26,0	50,0
Ромашкинская	5,1	1,61	10,24	4,0	5,3	24,0	49,0
Арланская (товарная нефть)	3,4	3,04	16,6	5,8	6,7	18,7	42,8
Смесь самотлорских	2,3	0,96	10,0	1,36	1,94	30,6	58,2
Озек-Суатская (смесь)	17,5	0,09	2,1	0,38	0,77	24,2	58,1
Долинская	10,0	0,2	14,3	0,64	2,05	28,6	53,2
Речицкая	9,51	0,32	7,04	0,11	2,6	27,9	53,7
Покровская	6,82	2,2	9,63	3,0	4,42	27,0	51,0
Котур-Тепеская	6,45	0,27	6,4	0,73	2,76	18,2	47,0
Жетыбайская	23,4	0,1	19,4	1,7	2,26	16,4	41,2

В табл. 3 приводится выборочный справочный материал, характеризующий некоторые промышленные нефти из различных районов добычи. Подробные сведения о составе и свойствах нефтей всех месторождений Советского Союза собраны в упоминавшемся уже справочнике «Нефти СССР».

Нефтепродукты

Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает более 500 различных нефтепродуктов.

Среди них прежде всего следует выделить основные группы, резко различающиеся по составу, свойствам и областям применения: I — жидкое топливо; II — смазочные и специальные масла; III — пластичные смазки; IV — парафины и церезины; V — битумы; VI — технический углерод (сажа); VII — нефтяной кокс; VIII — присадки к топливам и маслам; IX — прочие нефтепродукты различного назначения.

Остановимся вкратце на назначении и ассортименте нефтепродуктов этих групп.

I. Жидкое топливо. В эту большую группу нефтепродуктов входят: бензины (карбюраторное топливо), реактивное, дизельное, газотурбинное, котельное и печное топлива.

Бензины — авиационные и автомобильные сорта предназначены для двигателей с зажиганием от искры.

Авиационные бензины представляют собой смеси 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-70 (без ТЭС**). Их фракционный состав 40—180°C.

Автомобильные бензины — смеси бензиновых фракций прямой гонки, термического и каталитического крекинга, каталитического риформинга, алкилата и изомеризата пентано-гексановых фракций. Их маркировка: А-66, А-72, А-76, АИ-93, АИ-98. Для первых трех цифры обозначают октановые числа по моторному методу, а для остальных по исследовательскому. Бензин А-72 выпускается без добавки ТЭС, а в остальные ТЭС вводится в количестве от 0,41 до 0,82 г/кг бензина. Начало кипения этих бензинов не ниже 35°C, а конец кипения 205°C для А-66, для других 185—195°C.

Топливо для авиационных реактивных двигателей (авиакеросины) имеет в основном прямогонное происхождение. Его подразделяют на два сорта: топливо для самолетов с дозвуковой скоростью полета (марки Т-1, ТС-1, Т-2) и топливо для самолетов со сверхзвуковой скоростью полета (марки Т-6, Т-8, РТ). 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 — для двигателей с зажиганием от сжатия выпускается трех сортов: топливо для быстроходных

* В числителе октановое число, а в знаменателе — сортность — показатель детонационной стойкости на богатых смесях.

** Тетраэтилсвинец.

дизелей и судовых газовых турбин (марки ДА, ДЗ, ДЛ, ДС — арктическое, зимнее, летнее и специальное). Главное различие этих марок — по температурам застывания (от -60 до -10°C) и содержанию серы.

Топливо для автотракторных, тепловозных и судовых дизелей (марки А, С, З, Л) с температурой застывания от -55 до -10°C .

Топливо для среднеоборотных дизелей (марки ДТ, ДМ) с температурой застывания от -5 до $+10^{\circ}\text{C}$.

Газотурбинное топливо для локомотивных двигателей (получаемое из дистиллятов коксования и термического крекинга) с вязкостью условной при 50°C не более 3 и температурой вспышки не ниже 60°C .

В этих топливах нормируется содержание ванадия не более 0,0002—0,0007%, так как наличие ванадия ведет к коррозии турбинных лопаток. Для топлива высшей категории (ТГВК) нормируется и теплота сгорания не ниже 39800 кДж/кг, а также минимальное содержание натрия, калия и кальция.

Котельное топливо выпускается трех сортов: мазут флотский (марки Ф-5, Ф-12), мазут топочный (марки 40, 100, 200 и малозольные 40М, 100М) и мазут для мартеновских печей (марки МП и МПС). Они различаются главным образом по условной вязкости (от 5°ВУ при 50°C до $9,5^{\circ}\text{ВУ}$ при 100°C). Температура застывания топочных мазутов от 25 до 42°C .

Печное топливо (ТПБ) предназначено для бытовых целей. Его фракционный состав: 10% выкипает при 160°C , 96% — при 360°C . Нормируется температура вспышки не выше -15°C .

К группе топлив следует отнести также углеводородные сжиженные топливные газы для коммунально-бытового обслуживания. Имеется три марки: СПБТЗ — смесь пропана и бутана техническая зимняя с содержанием пропана — 75%, СПБТЛ — то же летняя с содержанием бутана 60% и БТ — бутан технический (60% бутана). В этих газах содержание сероводорода должно быть не более 5 г на 100 м^3 газа, а общее содержание серы до 0,015%.

К этой большой группе нефтепродуктов примыкают также осветительные керосины и растворители (бензины и сольвенты). Пределы выкипания осветительных керосинов примерно 180 — 300°C . Различные марки керосина (КО-30, КО-25, КО-22, КО-20) отличаются по высоте некоптящего пламени, по цвету и плотности.

II. Смазочные и специальные 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 нашедших разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности.

Смазочные масла подразделяются на индустриальные; турбинные, компрессорные и для паровых машин; моторные; трансмиссионные.

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 ($\nu_{50}=4\div 8,5$ мм²/с), средние ($\nu_{50}=12\div 50$ мм²/с) и тяжелые ($\nu_{100}=9\div 36$ мм²/с).

Для различных машин и механизмов выпускается более 40 марок индустриальных масел: велосит, вазелиновое масло, масло для холодильных машин (ХА, ХА-23, ХА-30, ХФ12-18, ХФ22-24, ХФ22с-16), веретенные и машинные (марки по вязкости при 50°C — 12, 20, 30, 45, 50), масла индустриальные селективной очистки (марки по вязкости при 50°C — ИС-12, ИС-20, ИС-30, ИС-45, ИС-50, при 100°C — ИСТ-11), сепараторные Л и Т, масла для прокатных станов, приборные масла и многие другие как широкого, так и узкоспециального назначения.

В последние годы было изготовлено много новых сортов и марок индустриальных масел на базе высокоиндексных масел и с добавлением разнообразных присадок. Эти масла были испытаны для замены высококачественных зарубежных масел и теперь успешно применяются. К ним относятся: масла серии ИГП для гидравлических систем станочного оборудования (11 марок вязкостью при 50°C от 4 до 182 мм²/с); серия ИСП для зубчатых передач, масла ИТП-200 и ИТП-300 для тяжело нагруженных червячных передач, серия масел ИЦП и др.

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 по вязкости при 50°C: Т₂₂, Т₃₀, Т₄₆, Т₅₇.

Компрессорные масла предназначены для смазки цилиндров, клапанов и других движущихся частей воздушных компрессоров и воздуходувок. Это высоковязкие остаточные масла, стабильные против окисления (марки К-12, К-19, где цифры — вязкости при 100°C, в мм²/с).

Масла для паровых машин (цилиндровые) выпускаются для смазки цилиндров паровых машин, работающих на насыщенном и перегретом паре. Масла цилиндрические с вязкостью при 100°C 11 и 24 мм²/с — цилиндрическое-2 и вискозин — для машин с насыщенным паром. Тяжелые цилиндрические 36 и 52 и вапор деасфальтизованный ($\nu_{100}=60\div 70$ мм²/с) — для машин с перегретым паром. Выпускаются также судовые масла для смазки подшипников в паровых машинах морских судов.

В подгруппу *моторных масел* включены многочисленные сорта и марки масел, применяемых для смазки двигателей внутреннего сгорания. Они подразделяются на авиационные, автомобильные,

автотракторные и дизельные. Обозначение различных марок моторных масел базируется на следующих принципах. Первая большая буква, в данном случае М, указывает на подгруппу, цифры обозначают кинематическую вязкость при 50 или 100 °С, буквы П — масло с отечественной присадкой, И — с иностранной. Буквы С и К указывают на селективную или кислотную очистку. Буквы Л, З, С — летнее, зимнее, северное масло. Одновременно внедряется и индексация масел по их назначению (табл. 4).

ТАБЛИЦА 4

Индексация моторных масел

Буквами А, Б, В, Г, Д и Е обозначены типы двигателей, для которых предназначены эти масла; А — для бензиновых четырехтактных двигателей; Б — для форсированных бензиновых четырехтактных двигателей или дизелей, работающих на топливе с содержанием серы до 0,5%; В — для V-образных бензиновых четырехтактных двигателей и форсированных дизелей, работающих на топливе с содержанием серы до 1,0%; Г — для высокофорсированных дизелей, работающих на топливе с содержанием серы до 1,0%; Д — то же, но с малым расходом масла; Е — для тихоходных высокофорсированных дизелей с лубрикаторной системой смазки и работающих на топливе с содержанием серы до 3%.

Вязкость при 100 °С, мм ² /с	Марки масел по группам					
	А	Б	В	Г	Д	Е
6±1,0	—	М6Б	М6В	—	—	—
8±1,0	—	М8Б	М8В	М8Г	—	—
10±2,0	М10А	М10Б	М10В	М10Г	—	—
12±1,0	—	М12Б	М12В	М12Г	М12Д	—
14±1,0	—	М14Б	М14В	М14Г	М14Д	М14Е
16±1,0	—	М16Б	М16В	М16Г	М16Д	М16Е
20±1,0	—	М20Б	М20В	М20Г	М20Д	М20Е

Выпускаются следующие моторные масла.

Авиационные, для поршневых двигателей — это, как правило, высоковязкие остаточные масла хорошей очистки; марки: МС-14, МС-20, МК-22 (цифры — вязкость при 100 °С).

Авиационные для турбореактивных двигателей. Для этих масел особенно важна термическая стабильность. Их готовят из отборных нефтей, либо на базе синтетических компонентов (сложных эфиров) с добавлением разнообразных присадок. Выпускаются марки: МК-8, МК-6, ВНИИ НП-50-1-4ф, 36/1, 36/1-к и др.

Авиационные для турбовинтовых двигателей и для вертолетов — высоковязкие смеси различных масел и присадок.

Автомобильные — высококачественные масла селективной очистки с различными присадками; марки АС-6 (М6Б), АС-8 (М8Б), АС-10 (М10Б) и другие, где цифры — вязкость при 100 °С. Новыми марками являются: масло М8В (ТУ 38-1-01-529—75), обеспечивающее нормальную эксплуатацию двигателя при смене масла через 10 тыс. км пробега; М8Г, М12Г, М6з/10Г по ТУ 38-1-01-415—73 (зимнее, летнее и всесезонное с индексом вязкости 100, 95 и 125 соответственно М6Вз для эксплуатации в условиях Севера,

Автотракторные (автолы) — в основном дистиллятные масла селективной очистки с присадками; марки АСп-6 (М6Б), АСп-10 (М10Б), АКЗп (М6Б), АКЗп-10 (М10Б), АКп-10 (М10Б), АК-15 (тракторное).

Дизельные — большая разнообразная подгруппа моторных масел, включающая более 50 марок, предназначенная для малофорсированных и быстроходных дизелей различного назначения. 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.

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

Специальные (несмазочные) масла. Эта подгруппа включает 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 очистки, и в 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. Эти смазки представляют собой нефтяные масла, загущенные мылами, твердыми углеводородами и другими загустителями. Эти мазе- и пастообразные нефтепродукты предназначены для смазки закрытых, как правило, тяжело нагруженных, механизмов и для предохранения различных изделий от воздействия условий внешней среды. Кроме того, некоторые сорта используются для уплотнения (герметизации) различных систем. Это очень обширная группа нефтепродуктов, имеющая свою внутреннюю классификацию и систему обозначения (ГОСТ 3127—46). Все смазки делятся на два класса: универсальные (У) и специальные. Для обозначения разнообразных свойств универсальных смазок в их названиях к букве У добавляются буквы, указывающие на эти свойства: Н — низкотемпературные, с температурой каплепадения до 65°С; С — среднетемпературные, с температурой каплепадения до 100°С; Т — тугоплавкие, с температурой каплепадения выше 100°С; М — морозостойкие, не застывающие.

щие при -30°C ; З — защитные (от коррозии); К — кислотоупорные; В — водостойкие; А — активированные; Р — не растворяющие резины.

Специальные смазки обозначаются буквами в соответствии с областями применения. Например: автотракторные — А, для предметов вооружения — В, железнодорожные — Ж, морские — М и т. п.

По своему назначению все смазки делятся на: 1) антифрикционные, служащие для предотвращения износа (универсальные — солидолы и констаины и специальные — всего более 40 сортов); 2) консервационные или защитные — пластичные и жидкие смазки для предохранения металлических и кожаных изделий; 3) уплотнительные — для герметизации различных систем.

IV. Парафины и церезины. Вырабатываются как жидкие, так и твердые парафины.

Жидкие парафиновые углеводороды, получаемые при карбамидной и адсорбционной депарафинизации нефтяных дистиллятов, являются сырьем для получения белково-витаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностно-активных веществ.

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 (Н_с), неочищенный высокоплавкий (Н_в), а также парафин для пищевой промышленности (марки П-1, П-2, П-3). Последний сорт парафина отличается полным отсутствием бензпирена, кислот, щелочей, сульфатов, хлоридов, воды и механических примесей.

Выпускаются также различные марки церезина, восковые и пропиточные составы.

V. Битумы. Битумы изготавливаются из тяжелых нефтяных остатков путем их окисления и предназначены для дорожного строительства, для получения кровельных материалов, для гидроизоляции, электроизоляции, приготовления асфальтовых лаков и полиграфических красок.

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

VI. Технический углерод (сажа). Это мелкодисперсный сыпучий продукт, получаемый на специальных заводах. Основной потребитель — резиновая промышленность, где сажа используется как усилитель и наполнитель каучука. Специальные сорта технического углерода используются в качестве пигмента для изготовления типографских красок.

VII. Нефтяной кокс. Выпускается четырех марок с содержанием золы от 0,6 до 0,3% и серы от 0,4 до 1,5%. Используется в

основном для производства анодной массы для выплавки алюминия и графитированных электродов.

VIII. Присадки к топливам и маслам. Присадками называются вещества, добавляемые в небольших количествах с целью значительного улучшения эксплуатационных свойств топлив и масел.

IX. Прочие нефтепродукты различного назначения. К этой группе можно отнести:

ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин);

смазочно-охлаждающие нефтепродукты (эмульсолы, пасты, сульфозел, 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 и пасты и некоторые другие товарные продукты.

§ 15. КАРБЮРАТОРНЫЕ ТОПЛИВА

Авиационные и автомобильные поршневые двигатели внутреннего сгорания с принудительным воспламенением от искры работают по четырехтактному циклу.

В первом такте (всасывание) топливно-воздушная рабочая смесь заполняет цилиндр двигателя и нагревается к концу такта в двигателях, работающих на бензине, до 80—130 °C и до 140—205 °C — в работающих на керосине.

Во втором такте (сжатие) давление смеси возрастает до 1,0—1,2 МПа, а температура до 150—350 °C. В конце хода 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—5 МПа в автомобильных двигателях и до 8 МПа в авиационных.

В третьем такте (рабочий ход) реализуется энергия сжатых продуктов сгорания, и во время четвертого такта цилиндр двигателя освобождается от продуктов сгорания.

В поршневых авиационных и автомобильных двигателях в качестве топлива применяются бензины. Важнейшее эксплуатационное требование к ним — обеспечение нормального бездетонационного сгорания в двигателях, для которых они предназначены.

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 — 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 зависит возникновение и интенсивность детонации, является химический состав топлива, так как известно, 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 однокцилиндровых 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 содержанию, в % (об.), изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытываемому топливу при стандартных условиях испытания.

Октановое число изооктана принято равным 100, а гептана — 0. Следовательно, если испытываемый бензин оказался эквивалентным в стандартных условиях испытания смеси, состоящей, например, из 70% изооктана и 30% гептана, то его октановое число равно 70. Октановое число — нормируемый показатель детонационной стойкости автомобильных бензинов, а также авиационных бензинов при работе на бедных смесях и без применения наддува.

Для оценки ДС авиационных бензинов при работе двигателя на богатых смесях и с применением наддува нормируемым показателем служит *сортность топлива*.

Сортность топлива на богатой смеси — это характеристика, показывающая величину мощности двигателя (в процентах) при работе на испытываемом топливе по сравнению с мощностью, полученной на эталонном изооктане, сортность которого принимается за 100.

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.

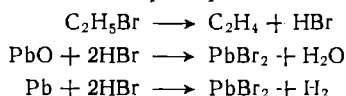
Условия испытания по исследовательскому методу мягче (частота вращения 600 об/мин, рабочая смесь перед карбюратором не подогревается). Этим методом оцениваются высокооктановые компоненты и топлива, предназначенные для высокофорсированных двигателей с верхним расположением клапанов. Октановые числа, определенные по исследовательскому методу, всегда несколько выше, чем по моторному. Эта разница получила название «чувствительности» 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.

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.

Достаточно эффективным, применяемым во всех странах, антидетонатором является тетраэтилсвинец (ТЭС) $Pb(C_2H_5)_4$. ТЭС

уже при 200—250 °С легко распадается на свинец и свободные радикалы (этил), присутствие которых в топливно-воздушной среде замедляет образование перекисей в предпламенный период. Это приводит к снижению их концентрации перед фронтом пламени, и, следовательно, переход нормального сгорания в детонационное затрудняется. В свою очередь, и атомарный свинец уже при более высоких температурах, т. е. на более поздней стадии процесса горения, дезактивирует различные частицы, образующиеся при бурном распаде перекисей. Это также приводит к ослаблению детонации.

В чистом виде ТЭС применять нельзя, так как на клапанах, свечах и стенках цилиндра накапливаются свинец и окись свинца, что конечно нарушает работу двигателя. Для удаления свинцовистого нагара к ТЭС добавляют так называемые выносители свинца — различные галогеналкилы. При термическом разложении последние выделяют галогенводород или галоген. Они образуют со свинцом и окисью свинца соли, которые при высоких температурах двигателя находятся в парообразном состоянии:



Эти соли вместе с выхлопными газами благодаря своей летучести выводятся из цилиндра двигателя. В качестве выносителей применяются дибромэтан, бромистый этил, α -монохлорнафталин, дибромпропан. Смесь ТЭС, выносителей и красителя называется этиловой жидкостью.

ТЭС, а следовательно, и этиловая жидкость очень ядовиты: при обращении с ней и содержащими ее этилированными бензинами необходимо соблюдать специальные правила предосторожности. Чтобы отличать этилированные бензины, их подкрашивают: марку А-76 в зеленый цвет, АИ-93 в синий и АИ-98 в желтый. Добавляется этиловая жидкость к бензинам в количестве от 1,5 до 4 мл на 1 кг топлива. Добавление этиловой жидкости свыше 4 мл/кг уже не приводит к дальнейшему повышению октановых чисел, но вызывает усиленное отложение свинцовистого нагара.

Бензины различного химического состава по-разному относятся к добавке ТЭС, т. е. обладают, как говорят, *различной приемистостью к ТЭС*. Приемистость к ТЭС оценивается числом единиц, на которое увеличивается октановое число данного топлива или углеводорода при добавлении определенного количества ТЭС по сравнению с октановым числом этого топлива в чистом виде, т. е. без антидетонатора. Наибольшая приемистость к ТЭС у парафиновых углеводородов нормального строения, наименьшая — у непредельных и ароматических углеводородов.

В последнее время в целях охраны чистоты окружающей среды наметилась тенденция либо к полному запрещению применения ТЭС, особенно в крупных городах, либо к ограничению его количества, добавляемого к бензинам.

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.

Для отдельных групп углеводородов, входящих в состав бензинов, можно сделать следующие краткие выводы об их ДС.

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 (изопарафины). 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 метильными группами у одного углеродного атома (неогексан, триптан, эталонный изооктан), а также у других триметильных изомеров октана.

Благодаря высоким антидетонационным свойствам изопарафины C_5-C_8 — весьма желательные компоненты бензинов.

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

Цикланы (нафтеновые углеводороды). Первые представители ряда 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 цикланов.

Ароматические углеводороды. Почти все простейшие ароматические углеводороды ряда бензола имеют октановые части около 100 и выше. Ароматические углеводороды и ароматизованные бензины наряду с разветвленными алканами — лучшие компоненты высокосортных бензинов. Однако содержание ароматических углеводородов в бензинах следует ограничивать примерно до 40—50%. Чрезмерно ароматизованное 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.

Итак, основным качественным показателем карбюраторных топлив является их высокая детонационная стойкость. Лучшие

сорта автомобильных бензинов должны иметь октановые числа по исследовательскому методу 93—98 пунктов.

Помимо высокой ДС к карбюраторным топливам предъявляются следующие основные требования.

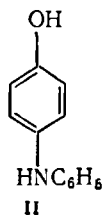
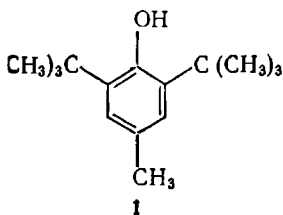
1. Фракционный состав топлива должен обеспечивать его хорошую испаряемость, легкий запуск двигателя даже при низких температурах, быстрый прогрев двигателя и хорошую его приемистость к перемене режима. Поэтому важнейшим техническим показателем бензинов и керосинов являются данные стандартной разгонки, при которой отмечают: температуру начала кипения; температуры, при которых отгоняются 10, 50, 90 и 97,5% (об.) от загрузки; остаток (в %) и иногда конец кипения. 10%-ная точка определяет пусковые свойства топлива, 50%-ная точка быструю прогреву двигателя, 90%- и 97,5%-ные точки и конец кипения характеризуют полноту испарения и равномерное распределение топлива по цилиндрам.

2. Топливо не должно образовывать газовых пробок в топливоподающей системе. Для обеспечения этого требования в бензинах контролируется давление насыщенных паров при 38 °С, которое не должно превышать 0,48 МПа для авиационных бензинов, 0,67 МПа для летних сортов и 0,93 МПа для зимних сортов автомобильных бензинов.

3. Топливо должно быть химически стабильным и не содержать смол. Бензины крекинга и коксования содержат непредельные углеводороды, склонные при хранении окисляться и полимеризоваться. Этот процесс получил название смолообразования. Выпадение смол резко ухудшает эксплуатационные свойства топлив, способствует отложению нагаров в цилиндрах двигателей и на клапанах. Для повышения химической стабильности топлив вторичного происхождения к ним добавляются антиокислительные присадки (ингибиторы). Применение антиокислителей позволяет значительно затормозить реакции окисления. Это имеет большое практическое значение, так как позволяет увеличить сроки хранения топлив.

В качестве антиокислителей предложено очень много разнообразных органических веществ. Среди них фенолы, полифенолы, алкилфенолы, аминфенолы и др.

Наиболее эффективными из них считаются хорошо растворимые в бензинах синтетические ионол—2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (I), ПОДФА—*n*-гидроксидифениламин (II) и др.. Все подобные присадки добавляются в тысячных и сотых долях процента.



Механизм действия антиокислителей в общем виде заключается в том, что молекулы присадки обрывают цепные реакции окисления.

О химической стабильности топлив судят либо по содержанию фактических смол (в мг на 100 мл), либо по длительности индукционного периода (в мин).

Индукционным периодом называется время (в мин), в течение которого бензин в условиях испытания в бомбе под давлением кислорода 0,7 МПа при 100 °С практически не поглощает кислорода. Об этом судят по кривой давления кислорода в бомбе во время испытания. По окончании индукционного периода скорость окисления резко возрастает, кислород начинает расходоваться, а давление в бомбе снижается. Нормами на автомобильные бензины длительность индукционного периода установлена для разных сортов от 450 до 900 мин.

4. Топливо не должно вызывать коррозии деталей двигателя. Это контролируют по следующим нормируемым показателям качества: кислотность, общее содержание серы, содержание водорастворимых кислот и щелочей (должны отсутствовать), присутствие активных сернистых соединений (испытание по изменению цвета поверхности медной пластинки).

5. Авиационные топлива не должны застывать и выделять кристаллы при температуре выше —60 °С.

§ 16. ТОПЛИВА ДЛЯ ВОЗДУШНО-РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Процесс сгорания топлива в турбокомпрессорных воздушно-реактивных двигателях (ТКВРД) происходит в газовоздушном потоке в камерах сгорания. Длительность испарения и горения топлива менее 0,01 с. Воздух в большом избытке (от 50 1 до 75 1) подается компрессором, который работает от газовой турбины. Скорость потока воздуха достигает 40—60 м/с. Часть воздуха подается в зону горения, а другая (большая) часть расходуется для охлаждения продуктов сгорания примерно до 900 °С перед лопатками газовой турбины. Топливо впрыскивается в сжатый воздух и поджигается электрической искрой.

В качестве топлива для реактивной авиации применяют керосиновые дистилляты прямой гонки, а также соответствующие фракции гидрокрекинга. Фракционный состав этих топлив диктуется назначением того или иного сорта топлива. Для самолетов с дозвуковой скоростью полета применяются облегченные керосины с пределами кипения порядка 130—280 °С, а для самолетов со сверхзвуковой скоростью полета — с более высоким началом кипения (165, 195 °С), так как к этим топливам предъявляется требование, чтобы они на высоте около 20 км не закипали бы в топливной системе и в двигателе.

Основные требования к реактивным топливам относятся к его энергетическим характеристикам: теплоте сгорания, полноте

сгорания, а также к плотности. Чем больше теплота сгорания, тем больше выделяется энергии с единицы массы или объема, скорость истечения газов из сопла будет больше, а следовательно, скорость полета и величина тяги увеличиваются. Что касается плотности, то ясно, что чем она выше, тем большее количество топлива можно загрузить одновременно в ограниченные объемы баков самолета, а следовательно, увеличить дальность полета.

Теплоту сгорания Q можно рассчитывать на единицу массы и на единицу объема. Ее значение зависит от содержания водорода и от соотношения углерод:водород в углеводородной молекуле.

При расчете теплоты сгорания на единицу массы наибольшие значения Q у алканов, близкие к ним величины у цикланов и наиболее низкие у ароматических углеводородов. Если же вести расчет на единицу объема, то получается обратная зависимость. У ароматических углеводородов, вследствие их относительно более высокой плотности, теплота сгорания оказывается наибольшей. Приводим для сравнения усредненные данные по теплоте сгорания Q_v (в кДж/кг) некоторых углеводородов, выкипающих в пределах 80—300 °С:

Алканы	48 600—47 200
Цикланы	46 400
Ароматические углеводороды	
моноклические	42 000—44 750
бициклические	40 500

В стандартах на реактивное топливо теплота сгорания Q_n 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 ароматическими углеводородами 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 ароматических углеводородов на процесс сгорания, а также их пониженную Q на единицу массы, в стандартах на реактивное топливо не допускается их содержание, превышающее 20—22%.

Склонность реактивных топлив к нагарообразованию контролируется, кроме того, техническим показателем — высотой не коптящего пламени, которая должна быть не менее 20—25 мм.

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

По значению люминометрических чисел структурные группы углеводородов располагаются в следующий убывающий ряд: нормальные алканы, изоалканы, нафтенy, олефины, диолефины и ароматические углеводороды.

Люминометрические числа определяют в приборе люнометре путем измерения температуры над пламенем в условиях сгорания в фитильной горелке в стандартной камере. Так же как и октановые числа бензинов, люминометрические числа авиакеросинов определяются 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.

Другие важнейшие требования к реактивному топливу относятся к обеспечению бесперебойной подачи его в зону горения, термоокислительной стабильности и высоким антикоррозийным свойствам. Реактивное топливо не должно: выделять смол и других осадков, могущих засорить фильтры, клапаны и другую топливopодающую аппаратуру; создавать газовые пробки; терять текучесть при низких температурах; выделять кристаллы углеводов и льда. Топливо должно быть хорошо очищено и не содержать: коррозионно агрессивных сернистых и кислородных соединений; неопределенных углеводов; высших парафинов с высокой температурой застывания; а также механических примесей и воды.

В связи с развитием сверхзвуковой авиации к топливу теперь предъявляется также требование, чтобы оно обладало высокими противозносными (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 противозносных присадок, обладающих хорошими поверхностно-активными свойствами. В Советском Союзе к топливу РТ добавляется присадка ПМАМ-2. Хорошей хемосорбционной способностью по отношению к металлам обладает также отечественная присадка, условно обозначенная «присадка К». Ее эффективность при добавлении в количестве 0,003% была подтверждена длительными стендовыми испытаниями.

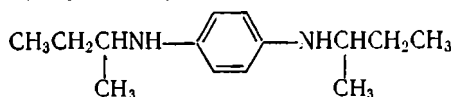
К реактивным топливам для улучшения их эксплуатационных свойств добавляются и другие присадки: против образования кристаллов льда, антиокислительные, антикоррозийные, биоцидные и антистатические.

Вследствие гигроскопичности реактивных топлив (и авиационных бензинов), особенно содержащих повышенное количество ароматических углеводов, 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

* Подробнее см. Белянин Б. В., Эрих В. Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Изд. 3-е, Л., «Химия», 1975. 336 с.

топливных фильтров и, следовательно, опасность аварии. Для предотвращения выпадения из топлива льда применяются присадки типа спиртов, гликолей и их метиловых и этиловых эфиров. В частности, для реактивных топлив рекомендуется метилцеллозольв (монометиловый эфир этиленгликоля) с примесью 0,4% глицерина.

В качестве антиокислительных присадок применяется ионол, ФДА (*N,N'*-ди-втор-бутил-*n*-фенилдиамин)



и другие производные фенола.

Антикоррозийные присадки или ингибиторы коррозии призваны создавать тонкую защитную пленку на металле, предохраняющую его от воздействия сернистых и других агрессивных компонентов топлива. В качестве такой присадки применяют димер линолевой кислоты (сантолен С).

Некоторые микроорганизмы хорошо развиваются в среде жидкого нефтяного топлива. В настоящее время известны уже сотни видов таких грибов и бактерий. Их жизнедеятельность основана на усваивании углеводов. Эти микроорганизмы вызывают различные неполадки при эксплуатации реактивных самолетов (забивка датчиков, фильтров, разрушение защитных покрытий, коррозия топливных баков и другие). Это стало серьезной опасностью. Одной из эффективных мер защиты от микроорганизмов является применение биоцидных присадок, которые парализуют активность микроорганизмов. В качестве присадок этого типа применяют химические соединения, обладающие антисептическими, бактерицидными свойствами: например, фенолы, аминфенолы, борные эфиры, гликольбораты и различные комбинированные патентованные присадки.

Отдельно надо отметить значение добавки к реактивным и другим нефтяным топливам антистатических присадок.

Вследствие весьма низкой электропроводности нефтяных топлив накопление в них зарядов статического электричества очень опасно. По этой причине неоднократно происходили взрывы и пожары. Заряды значительной силы возникают при перекачках и тому подобных операциях. Единственной защитой в этих случаях должно быть увеличение проводимости топлива, чтобы электрические заряды переходили на заземленные металлические части резервуаров или аппаратуры. Если электрическое сопротивление топлива удастся снизить с 10^{12} — 10^{14} до 10^{10} — 10^{11} Ом·см, то практически можно полностью избежать накопления электрических зарядов.

В Советском Союзе применяется антистатическая присадка «СИГБОЛ», представляющая собой композицию из 60% хромовых солей синтетических жирных кислот C_{17} — C_{20} и 40% присадки ПМAM. Эта композиция одновременно придает топливу и противозносные свойства.

§ 17. ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА

В двигателях внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия, называемых дизелями, четырехтактный рабочий процесс протекает несколько иначе, чем в двигателях с зажиганием от искры. В дизельном двигателе в первых двух тактах засасывается и сжимается чистый воздух. Температура воздуха в конце хода сжатия достигает $550\text{--}650^\circ\text{C}$, 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 важным 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 — происходит рабочее расширение газов и освобождение цилиндра двигателя от продуктов сгорания.

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 ароматические углеводороды имеют очень высокие температуры воспламенения ($500\text{--}600^\circ\text{C}$). Ясно, что сильноароматизованные продукты неприемлемы в качестве дизельного топлива. Наоборот, парафиновые углеводороды имеют 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 содержание, в % (об.), 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, а α -метилнафталина — 0. Определение цетановых чисел проводится на стандартной одноцилиндровой установке с дизельной головкой по так называемому методу совпадения в пьезок. Цетановые числа дизельных топлив нормируются в интервале 40—50 ед.

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 ароматических углеводородов, особенно бициклических. Цикланы и бицикланы 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.

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.

Особенно большое значение имеет температура застывания, варьирующая от -10°C для летних сортов до -60°C для арктического сорта, и содержание серы, которое не должно превышать 0,2—0,5% для разных марок.

§ 18. НЕФТЯНЫЕ МАСЛА. ПРИСАДКИ К МАСЛАМ

Основное назначение нефтяных масел заключается в снижении трения между твердыми поверхностями движущихся частей самых 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. Большинство нефтяных масел выпускается в качестве смазочных материалов, но некоторое количество масел предназначается для специальных технических целей. К этим несмазочным маслам предъявляются специфические требования, связанные с областью их применения.

Основной характеристикой всех нефтяных масел является их вязкость. В зависимости от удельной нагрузки, характера и скорости движения трущихся поверхностей, а также температуры в узле трения требования к вязкости смазочных масел весьма различны. 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.

Для масел, работающих в широком диапазоне температур (автомобильные, авиационные, масла для ТРД 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. Поскольку моторные масла в процессе очистки подвергаются деасфальтизации и депарафинизации, то их вязкостные свойства целиком зависят от строения и молекулярной массы полициклических нафтеновых, ароматических и гибридных парафино-нафто-ароматических углеводородов. Наиболее крутой вязкостно-температурной кривой обладают полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями, особенно если число 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. Вообще следует признать, что вязкостно-температурные свойства высокомолекулярных углеводородов нефти не соответствуют высоким требованиям, предъявляемым к современным моторным маслам. Особенно это относится к вязкостным свойствам при температурах ниже нуля. Поэтому начали получать распространение синтетические смазочные масла. Значительное улучшение вязкостных свойств смазочных масел достигается также путем применения присадок, повышающих вязкость дистиллятных масел.

В случаях, когда масло работает при больших нагрузках и малых скоростях, 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*. Этими терминами определяется способность масла создавать на металлической поверхности весьма прочный, но очень тонкий смазочный слой. Толщина этого слоя, по данным разных авторов, всего лишь 0,1—1 мк, т. е. не превышает 50—500 молекулярных слоев. Такой тип смазки получил название граничной смазки. Несмотря на ничтожную толщину такого слоя, износ материалов при граничной смазке уменьшается в тысячи раз по сравнению с сухим трением.

Масла для холодильных машин, приборные, моторные и некоторые другие должны по условиям эксплуатации не терять подвижности при температурах от -30 до -60°C . В технических нормах это качество масла контролируется определением его температуры застывания. Значение температуры застывания зависит от присутствия в маслах твердых парафинов и церезинов. При низких температурах они кристаллизуются. Создается кристаллическая сетка, в которой заключены жидкие углеводороды, и вся система теряет подвижность.

«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 и синтетических масел к ним добавляются специальные присадки, понижающие температуру застывания — *депрессаторы*.

Важнейший качественный показатель нефтяных масел — их химическая стабильность по отношению к кислороду воздуха. Это относится к моторным, турбинным, компрессорным, трансформаторным и некоторым другим маслам, которые эксплуатируются в условиях циркуляционной смазки, т. е. многократно прокачиваются через узлы трения.

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 температуры и контакта с кислородом воздуха и металлом. При этом говорят о термоокислительной стабильности масел.

Наилучший углеводородный групповой состав масла с точки зрения его химической стабильности отвечает смеси малоцикличес-

ных нафтенowych, ароматических и гибридных углеводов с длинными боковыми насыщенными цепями.

Накопление в масле различных продуктов окисления вызывает вредные последствия.

1. Низкомолекулярные кислоты интенсивно корродируют металлы, и особенно цветные (свинец, кадмий и др.).

2. Высокомолекулярные кислоты в присутствии кислорода и воды реагируют с образующейся в этих условиях гидроокисью железа (II):



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.

3. Накопление кислот, а также воды в трансформаторном масле крайне отрицательно отражается на его основной эксплуатационной характеристике — пробивном напряжении, так как при этом растет его электропроводность.

4. Высокомолекулярные продукты реакций (смолы, асфальтены, карбены) отлагаются в маслоподающей системе, засоряют ее и являются одной из причин нагарообразования в цилиндрах двигателей и компрессоров. Нагары в двигателях весьма осложняют их нормальную работу, а в компрессорах могут быть даже причиной взрыва. Накопление углистых отложений на стенках цилиндра, поршнях, кольцах, клапанах и т. д., возможно, происходит не только за счет продуктов окисления, но и в результате чисто термических превращений полициклических углеводов и смолистых веществ.

5. Оксикислоты и продукты их конденсации: лактиды, эстолиды и другие — 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. На менее горячих частях оксикислоты дают липкие отложения. Образование лаковых пленок — результат окисления масел в тонком слое. Отложение лака вызывает пригорание поршневых колец и перегрев деталей, на которых образовались эти отложения. Все это приводит к уменьшению мощности двигателя, быстрейшему его износу и увеличивает расход масла.

Для предварительной оценки склонности масел к окислению и выделению осадков предложены различные методы. В основном они сводятся к ускоренному окислению масел воздухом или кислородом в бомбах или стеклянных приборах при 120—200 °С. После окисления определяют кислотное число и содержание осадка. Показатели химической стабильности по этим методам служат для оценки турбинных компрессорных, трансформаторных и некоторых других масел. Моторные свойства масла для двигателей

внутреннего сгорания определяются специальными методами, которые в какой-то мере отражают их поведение в двигателях.

Даже лучшие нефтяные масла после тщательной комбинированной очистки не обладают достаточной химической и термической стабильностью в условиях работы поршневых двигателей. Поэтому такое большое значение придается в настоящее время различным присадкам, способным улучшить многие качественные показатели и эксплуатационные свойства масел.

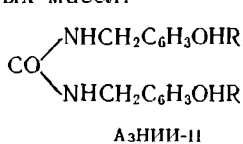
Их значение в современном производстве смазочных и специальных масел очень велико.

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

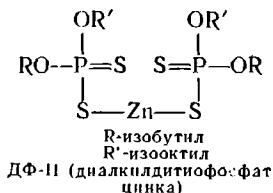
К маслам добавляются следующие типы присадок: 1) антиокислительные; 2) антикоррозионные; 3) депрессаторы; 4) вязкостные; 5) противоизносные; 6) моющие или антинагарные; 7) антипенные; 8) многофункциональные.

Антиокислительные присадки. Добавка антиокислительных присадок к маслам типа трансформаторного, турбинного и им подобным, подвергающимся окислению в объеме (в толстом слое), значительно увеличивает срок их беспрерывной работы. Присутствие антиокислителей в композиции присадок, добавляемой к моторным маслам, которые подвергаются окислению в тонком слое, увеличивает термоокислительную стабильность этих масел.

К маслам добавляются уже упоминавшиеся выше (§ 15) ПОДФА, ионол, а также многие другие синтетические вещества. В качестве примера приводим химическое строение присадок АзНИИ-11 для трансформаторных и турбинных масел и ДФ-11 для дизельных масел:



АзНИИ-11

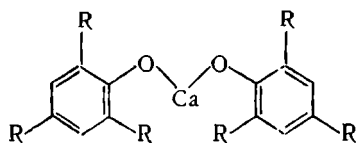


Антикоррозионные присадки. В моторных маслах могут находиться и накапливаться примеси, корродирующие маслопроводы, насосы, цистерны и т. п. Особенно опасна коррозия вкладышей подшипников из цветных металлов, которая может вызываться продуктами окисления, сернистыми соединениями. Резко усиливается коррозия в присутствии влаги. В целях борьбы с коррозией и 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.

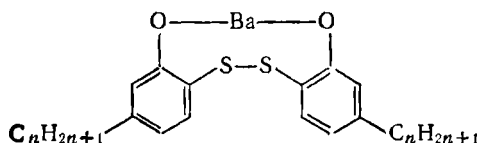
В качестве антикоррозионных присадок к маслам добавляют: осерненные масла, осерненные эфиры рициполсвой и олеиновой кислот, сульфиды алкилфенолов, фосфиты (эфиры фосфористой кислоты), а также тиофосфорные присадки, содержащие одновременно серу и фосфор. Все эти вещества легко создают защитную пленку 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. Их производство началось около 45 лет назад. В настоящее время в СССР применяются депрессаторы АФК (I), АзНИИ-ЦИАТИМ-1 (II) и ПМА-Д:



АФК (алкилфенолят кальция)



АзНИИ-ЦИАТИМ-1

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

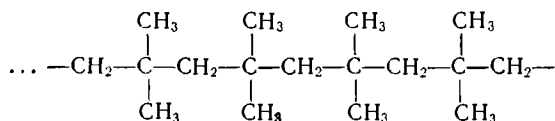
О механизме действия депрессаторов единого мнения не существует. Вероятно, препятствовать начальной кристаллизации парафинов они не в состоянии. Видимо, их воздействие в основном заключается в том, что они затрудняют рост кристаллов парафина, разрушают структуру кристаллических решеток и тем самым сдвигают температуру потери подвижности в область более низких температур.

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 мол. массу от 15 000 до 25 000. Причем чем выше молекулярная масса, тем полимеры имеют лучшую растворимость в маслах и большую термическую стабильность.

Строение присадки таково:

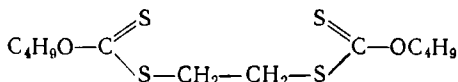


Наряду с полиизобутиленами хорошими вязкостными присадками служат и другие полимерные продукты, например полимеры эфиров метакриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$. Существует много разновидностей полимеров этого типа в зависимости от длины углеродной цепи спиртовой части молекулы R. В Советском Союзе выпускаются полиметакрилаты с мол. массой 2700—3700 (В-1) и 12 000—17 000 (В-2). Эти присадки являются одновременно и вязкостными и депрессорами. 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 др., естественные жиры и масла, осерненные масла, а также специальные синтетические присадки. К ним относятся, например, присадки ксантогенатного типа ЛЗ-6/9 — дибутилксантогенат этилена



и ЛЗ-23к — диизопропилксантогенат этилена.

Моющие, антинагарные или диспергирующие присадки. Масла для двигателей внутреннего сгорания эксплуатируются в условиях, способствующих их глубокому окислению и термическому разложению, что в конечном итоге приводит к отложениям различного рода осадков, нагаров и образованию лаковых пленок на деталях двигателей.

Многие поверхностно-активные вещества оказались хорошими присадками, снижающими отложения нагаров и лакообразование

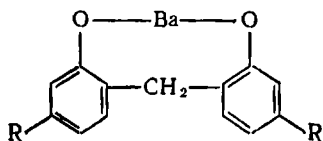
на поверхности поршней. Такие присадки получили название моющих, антинагарных, диспергирующих. Но ни один из этих терминов не отражает правильно действия присадок этого типа. Ни предотвратить накопление углистых частиц в масле, ни смыть их с металлических поверхностей или размельчить (диспергировать) присадки не могут. Однако поскольку внешний эффект их действия заключается в том, что поршни двигателей после эксплуатации на масле с моющей присадкой остаются чистыми и поршневые кольца вследствие этого не пригорают, в то время как эксплуатация двигателя на том же масле, но без присадки приводит к загрязнению поршней, образованию лаковых пленок и пригоранию колец, название *моющие* укоренилось за этими присадками. О механизме действия моющих присадок имеются различные представления. Одной из главных их функций является *диспергирующая* способность, состоящая в том, что они сохраняют образующиеся в масле углеродистые частички в мелкодисперсном состоянии. Видимо, укрупнению частичек нагара препятствует адсорбция молекул присадки на их поверхности. Таким образом, система масло — частички нагара представляет собой стабильную суспензию.

В качестве моющих присадок нашли применение следующие вещества:

1. Различные соли ароматических сульфокислот — сульфонаты, например, сульфонат бария $(\text{RSO}_2\text{O})_2\text{Ba}$, получаемый сульфированием дизельного масла (присадка СБ-3). Новые модификации сульфонатов ССК-1 и ССБ-4, обладающие высокими моющими свойствами, получены синтетическим путем и представляют собой кальциевые или бариевые соли диалкилнафталинсульфокислоты $(\text{R}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{SO}_2\text{O})_2\text{Me}$.

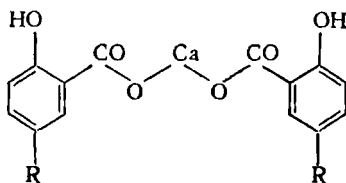
2. Алкилфеноляты бария и кальция, например $(\text{RC}_6\text{H}_4\text{O})_2\text{Ba}$ (присадка ВНИИ НП-350).

3. Бариевая соль продукта конденсации алкилфенола с формальдегидом (присадка БФК):



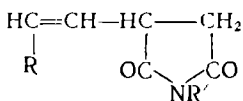
Во всех указанных присадках типа 1—3 алкильные цепи содержат 8—12 атомов углерода.

4. Алкилсалицилат кальция (присадка АСК):



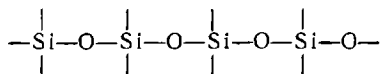
где R — боковая алкильная цепь C_{14} — C_{18} .

5. В последние годы завоевали признание новые беззольные сукцинимидные присадки. Это высокомолекулярные синтетические вещества — алкенилсукцинимиды типа:



где $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-$ остаток полиолефина различной молекулярной массы (от 300 до 3000), а R' — остаток полиэтиленполиамина.

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. Силиконы представляют собой соединения, в основе которых лежит силоксановая группировка



К свободным боковым связям кремния могут быть присоединены различные органические радикалы: чаще всего метил, этил, метилфенил и этилфенил.

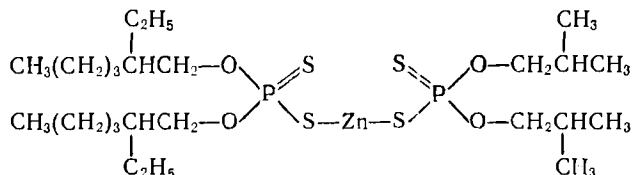
Многофункциональные присадки. Как видно из приведенного перечня присадок, для придания нефтяным маслам высоких эксплуатационных свойств к ним надо добавлять целые композиции присадок. Это дорого и неудобно, а кроме того, в ряде случаев действие одних присадок парализуется присутствием других. Поэтому 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.

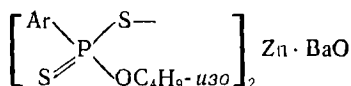
Многие из выше названных присадок относят также и к группе многофункциональных, учитывая их воздействие на различные эксплуатационные показатели работы тех или иных групп масел. В основном, это относится к моющим присадкам. Так, присадка СБ-3 не только моющая, но и противоизносная; БФК — антиокислительная и антикоррозионная; АСК — антиокислительная. Сук-

цинимидные присадки способны нейтрализовать накапливающиеся в масле кислые соединения, и, кроме того, они улучшают вязкостно-температурные показатели.

Депрессатор АзНИИ-ЦИАТИМ-1 является типичной многофункциональной присадкой, так как одновременно обладает и антикоррозионными и моющими свойствами. Нашли широкое применение также многофункциональные присадки ДФ-11 и ЭФО. Противоизносными, моющими, антиокислительными и антикоррозионными свойствами обладает присадка ДФ-11 — изобутил-2-этилгексилдифосфат цинка:



Присадка ЭФО имеет следующее строение



где Ar — остаток высших ароматических углеводородов из экстракта фенольной очистки.

Это соединение имеет противоизносные и антиокислительные свойства.

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

§ 19. ПОНЯТИЕ О ХИММОТОЛОГИИ И МЕТОДАХ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ТОПЛИВ И МАСЕЛ

Качество важнейших нефтепродуктов и прежде всего моторных топлив и смазочных материалов в настоящее время является ключевой проблемой в нефтеперерабатывающей промышленности. Как было показано в § 15—§ 18, проблема качества нефтепродуктов тесно увязана с условиями их применения и эксплуатации в двигателях и машинах.

Выявить и оценить качество того или иного нефтепродукта в его суммарном выражении можно только путем определения или измерения самых разнообразных физических, химических и эксплуатационных свойств, отражающих их пригодность и эффективность применения данного продукта в определенных конкретных условиях хранения, транспортировки и применения.

Изучение свойств, качества и способов рационального применения топлив, смазочных материалов и специальных жидкостей (ГСМ) выделилось недавно в новую молодую науку, названную химмотологией *

Все свойства ГСМ в химмотологии делят на физико-химические, эксплуатационные и экологические. Очевидно, что физико-химические свойства (плотность, вязкость, теплота сгорания, испаряемость, окисляемость, диэлектрическая постоянная и другие) характеризуют непосредственно сам нефтепродукт и его химическую природу.

Эксплуатационные свойства (детонационные, склонность к нагарообразованию, моющие, коррозионные, противоизносные, пусковые и другие) проявляются только при использовании продукта в двигателях, механизмах и в топливных, масляных и гидравлических системах.

Экологические свойства (токсичность, пожаро- и взрывоопасность, стабильность при хранении и транспортировке, способность влиять на загрязнение окружающей среды и другие) проявляются при контакте с живыми и растительными организмами, окружающей средой в условиях непосредственного контакта с различными механизмами, при хранении, перекачке и фильтровании ГСМ.

Для оценки качества ГСМ и определения их разнообразных свойств применяются многочисленные физико-химические методы, квалификационные испытания на модельных установках и наконец эксплуатационные испытания на полноразмерных двигателях и машинах.

Большинство физико-химических и некоторые квалификационные методы изучаются в курсе технического анализа нефтепродуктов и газа **. Эти методы используются для контроля качества ГСМ и для косвенной оценки их эксплуатационных свойств.

Квалификационные методы испытания, в которых моделируются реальные условия и обстановка использования нефтепродукта, позволяют изучать и фиксировать его поведение в этих условиях. С точки зрения химмотологии эти методы наиболее перспективны. В последнее время они усиленно разрабатываются и успешно применяются. С помощью этих методов теперь проводятся и комплексные испытания отдельных видов топлив, масел и смазок в целях полной оценки их качества. Заключительным этапом исследования возможности применения новых видов горючего или смазочного материала являются длительные эксплуатационные испытания в реальных условиях по специальной программе.

* От слов *chemia* (гр.) + *motor* (лат.) + *logos* (лат.).

** См. Белянин В. В., Эрих В. Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Изд. 3-е. Л., «Химия», 1975. 336 с.

ПОДГОТОВКА НЕФТИ К ПЕРЕРАБОТКЕ

§ 20. СБОР И ПОДГОТОВКА НЕФТИ НА ПРОМЫСЛАХ.
СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕФТИ

Нефть, добываемая из земных недр, содержит, как правило, газ, называемый попутным, пластовую воду, минеральные соли, различные механические примеси. На каждую тонну добытой нефти приходится 50—100 м³ попутного (нефтяного) газа, 200—300 кг воды, в которой растворены соли. Перед транспортировкой и подачей нефти на переработку газ должен быть отделен от нефти. Удаление газа из нефти проводится с помощью сепарации и стабилизации. Нефть также подвергается очистке от механических примесей, обезвоживанию и частичному обессоливанию.

Системы сбора и транспорта нефти. В условиях нефтяного пласта при высоком давлении газы растворены в нефти. При подъеме нефти на земную поверхность давление падает и растворенный газ выделяется. Важно в этот момент уловить его. Существуют различные системы промыслового сбора и транспорта нефти, отличающиеся условиями перемещения нефти и газа, схемой отделения газа от нефти.

На рис. 6, а приводится схема самотечной системы сбора нефти, применяющейся на восточных месторождениях.

Газо-нефтяная смесь из скважины поступает в индивидуальную замерно-сепарационную установку, состоящую из вертикальной емкости *С-1*, оборудованной устройствами для предотвращения уноса нефти с газом (трапа) и мерника *Е-1*. В трапе *С-1* осуществляется первая ступень сепарации нефти от газа. Газ по газосборным коллекторам передается для дальнейшей переработки на газоперерабатывающие (газобензиновые) заводы. К коллекторам подключается до ста и более скважин одного или нескольких близлежащих нефтяных месторождений.

Нефть и вода из мерника *Е-1* за счет разности уровней поступают на сборный пункт, где устанавливается два-три резервуара. Из резервуаров нефть и вода насосом перекачиваются на установки подготовки нефти для обессоливания и обезвоживания.

Описанная схема отличается простотой, но не обеспечивает полноты улавливания попутного газа. После одноступенчатой сепарации в нефти остается до 40—50% попутного газа. Этот газ, попадая вместе с нефтью в мерники *Е-1* и резервуары нефтесборных пунктов, в значительной степени улетучивается в атмосферу.

Более эффективны системы высокопапорного герметизированного нефтегазоводосбора с многоступенчатой сепарацией газа (рис. 6, б). Нефть, газ и вода, извлеченные из скважины, под соб-

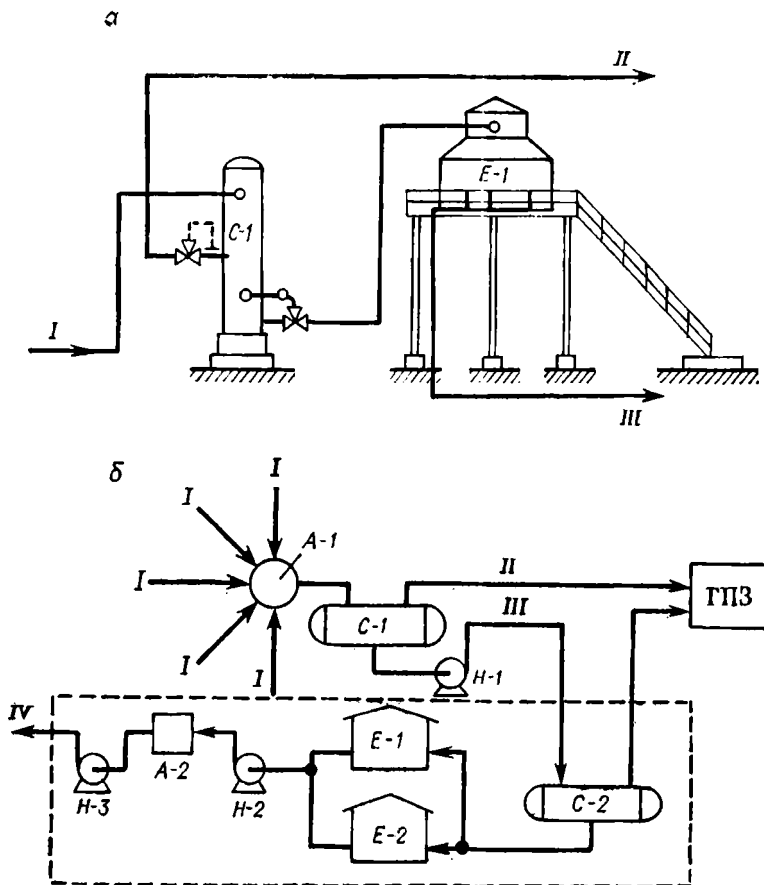


Рис. 6. Схемы самотечного (а) и герметизированного (б) сбора нефти и газа на нефтяных промыслах:

I — нефть из скважины; *II* — газ на ГПЗ; *III* — нефть на нефтесборные пункты;
IV — нефть на НПЗ;
C-1, *C-2* — сепараторы; *E-1*, *E-2* — резервуары; *A-1* — автоматизированная групповая замерная установка; *A-2* — автоматизированная установка сдачи товарной нефти; *H-1*, *H-2*, *H-3* — насосы.

ственным давлением направляются в групповую замерную установку *A-1*, а затем в сепараторы первой ступени *C-1*. Первая ступень отделения газа от нефти осуществляется при давлении 0,6—0,7 МПа, достаточном для бескомпрессорной подачи газа на газоперерабатывающий завод (ГПЗ). Из *C-1* нефть под собственным давлением или с помощью насосов *H-1* транспортируется до центрального сборного пункта или центральных промысловых сооружений.

Там за счет дальнейшего снижения давления проводится вторая (и третья, если требуется) ступень сепарации газа от нефти. Газ из сепараторов второй и третьей ступени подается на ГПЗ под собственным давлением или с помощью компрессоров, а нефть — в резервуары установок подготовки.

Преимущества многоступенчатой схемы сепарации — более полное отделение газа от нефти, сокращение уноса капель нефти с газом, уменьшение расхода электроэнергии на сжатие газа.

Стабилизация нефти. Даже после многоступенчатой промышленной сепарации в нефти остается весьма значительное количество углеводородов $C_1—C_4$. Большая часть этих углеводородов может быть потеряна при перекачках из резервуара в резервуар, при хранении и транспортировке нефти. Вместе с газами теряются ценные легкие бензиновые фракции.

Чтобы ликвидировать потери газов и легких бензиновых фракций, предотвратить загрязнение воздуха, уловить ценные газообразные компоненты, необходимо максимально извлечь углеводороды $C_1—C_4$ из нефти перед тем, как отправить ее на нефтеперерабатывающие заводы. Эта задача решается на установках стабилизации нефти, расположенных обычно в непосредственной близости от места ее добычи.

Схема стабилизационной установки приводится на рис. 7. Сырье, поступающее с промысловых установок подготовки, проходит через теплообменники $T-1$, где подогревается уже стабилизированной нефтью, и паровые подогреватели $T-2$. Подогретая нефть поступает в ректификационную колонну-стабилизатор $K-1$. Уходящие с верха стабилизатора легкие углеводороды конденсируются в конденсаторе-холодильнике $XK-1$ и поступают в емкость $E-1$. С верха стабилизатора уходят углеводороды от C_1 до C_5 включительно. В $XK-1$ конденсируется не весь продукт, уходящий с верха $K-1$, поэтому в $E-1$ происходит разделение смеси, поступившей из конденсатора, на газ и жидкость.

Газ из $E-1$ направляется в топливную сеть или на ГПЗ. Жидкий продукт — газовый конденсат частично возвращается в $K-1$ в качестве орошения, а балансовое количество* выводится со

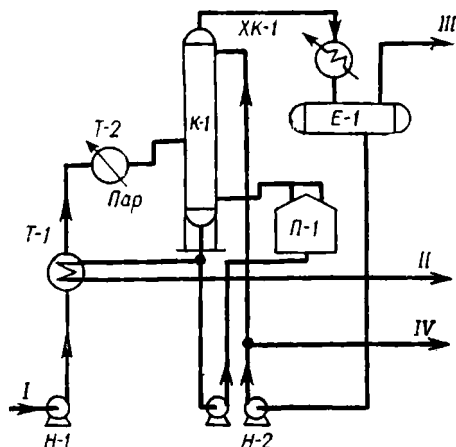


Рис. 7. Схема установки стабилизации нефти:

I — нестабильная нефть; II — стабильная нефть; III — несконденсировавшийся газ; IV — газовый конденсат.

* Балансовым называется то количество продуктов, которое образуется в соответствии с материальным балансом установки.

стабилизационной установки и передается на центральные газофракционирующие установки (ЦГФУ). ЦГФУ включаются в состав крупных нефтехимических комбинатов и предназначены для разделения газового конденсата нескольких стабилизационных установок на индивидуальные углеводороды.

С низа стабилизатора уходит стабильная нефть, которая отдает свое тепло поступающему сырью в теплообменнике *T-1* и доохлаждается в холодильнике. Необходимое для ректификации тепло подводится в нижнюю часть стабилизационной колонны через трубчатую печь. Содержание газа (углеводородов C_1-C_4) в стабильной нефти составляет 0,8—1,5%.

На наиболее крупных отечественных нефтяных месторождениях (Мухановском, Туймазинском, Ромашкинском и др.) сооружены комплексные установки по подготовке нефти, на которых производится обезвоживание, обессоливание и стабилизация нефти.

§ 21. ПЕРЕРАБОТКА ПОПУТНЫХ ГАЗОВ И ГАЗОКОНДЕНСАТА

В газах, отделяемых от нефти, и природных газах содержатся предельные углеводороды от метана до гексана включительно. С промыслов природные и попутные газы поступают на газоперерабатывающие (газобензиновые) заводы. Сюда же поступают газы и конденсат газоконденсатных месторождений.

На ГПЗ проводятся следующие операции по переработке газов и конденсата:

1) извлечение из газов так называемого нестабильного бензина — углеводородов от C_3 и выше (*отбензинивание газа*);

2) сжатие отбензиненного газа до давления, которое необходимо, чтобы перекачать этот газ потребителям;

3) разделение нестабильного бензина на индивидуальные углеводороды — пропан, изобутан, бутан и стабильный бензин.

На газоперерабатывающих заводах имеются также установки по осушке и очистке газа от сероводорода. На нефтяных промыслах сооружаются как стационарные, так и передвижные газопере-

ТАБЛИЦА 8

Состав сырья и продукции газоперерабатывающего завода
[в % (масс.)]

Наименование	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	изо-C ₄ H ₁₀	н-C ₄ H ₁₀	изо-C ₅ H ₁₂	н-C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄ и выше
Сырье—попутный газ	1,1	3,8	21,2	28,0	29,8	3,2	7,4	1,5	2,0	2,0
Сухой отбензиненный газ	2,2	7,6	35,9	32,6	17,2	1,2	2,5	0,4	0,4	—
Нестабильный газовый бензин	—	—	7,4	24,6	40,8	5,1	12,2	2,0	4,0	3,9

рабатывающие заводы. Передвижной ГПЗ имеет производительность 40—100 тыс. м³ газа в сутки, его аппаратура монтируется на салазках или платформах.

Примерная характеристика сырья и продукции газоперерабатывающего завода приводится в табл. 5.

§ 22. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ И ОБЕССОЛИВАНИЕ НЕФТИ

При добыче нефти ее почти всегда сопровождает пластовая вода. В пластовых (буровых) водах растворены различные соли, чаще всего хлориды и бикарбонаты натрия, кальция, магния, реже карбонаты и сульфаты. Содержание солей в этих водах колеблется в широких пределах, от незначительного до 30%.

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, снижается их производительность, расходуется излишнее тепло на подогрев и испарение воды.

Еще более отрицательным действием обладают хлориды. Они откладываются в трубах теплообменников и печей, что приводит к необходимости частой очистки труб, снижает коэффициент теплопередачи. Хлориды, в особенности кальция и магния, гидролизуются с образованием соляной кислоты даже при низких температурах. Под действием соляной кислоты происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок. Особенно быстро разъедается под действием гидролизовавшихся хлоридов конденсационно-холодильная аппаратура перегонных 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.

Воду и соли удаляют непосредственно после извлечения нефти из земных недр (на промыслах) и на нефтеперерабатывающих заводах. Существует два типа технологических процессов удаления воды и солей — обезвоживание и обессоливание. В основе обоих процессов лежит разрушение нефтяных эмульсий. Однако при обезвоживании разрушаются природные эмульсии, те, которые, образовались в результате интенсивного перемешивания нефти с буровой водой. Обезвоживание проводится на промыслах и является наряду с отделением газа от нефти первым этапом подготовки нефти к транспортировке и переработке.

При обессоливании обезвоженную нефть смешивают с пресной водой, создавая искусственную эмульсию, которая затем разрушается. Обессоливание нефти проводится на промыслах и нефтеперерабатывающих заводах.

Нефтяные эмульсии. Нефть и вода взаимно плохо растворимы. Поэтому отделение основной массы воды от нефти простым отстаиванием не представляет большого труда, если при добыче не образовалась водно-нефтяная эмульсия. Но чаще всего такая

эмульсия образуется. Перерабатывать обводненную эмульгированную нефть нельзя. Даже если эмульсия не образовалась, то незначительное количество воды все же остается в нефти в растворенном или во взвешенном состоянии. А вместе с водой в нефть попадают и минеральные соли, которые вызывают коррозию нефтеперегонной аппаратуры.

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 *дисперсной средой*, а вторая жидкость, распределенная в дисперсной среде, — *дисперсной фазой*.

При движении нефти по скважинам она весьма интенсивно перемешивается с пластовой водой.

В различных стадиях переработки, например при защелачивании, нефть и ее попоны также тесно соприкасаются с водой. В этих случаях часто и образуются стойкие нефтяные эмульсии. Расслаивание нефтяных эмульсий в естественных условиях иногда наступает по истечении весьма длительного времени. (Описаны эмульсии, не разрушавшиеся годами.) Однако чаще всего происходит частичное расслаивание, после которого между слоями воды и нефти остается промежуточный эмульсионный слой.

Стойкие эмульсии по внешнему виду представляют собой густые мазеобразные массы от светло-желтого до темного цвета. Эмульсии, образовавшиеся после водно-щелочной промывки нефтепродукта, иногда имеют почти сметанообразный вид. Вязкость эмульсий значительно выше вязкости воды и нефти.

Нефтяные эмульсии чаще всего представляют собой эмульсии типа вода в нефти, в которых дисперсной средой является нефть, а дисперсной фазой — вода. Такая эмульсия гидрофобна: в воде она всплывает, а в бензине или других растворителях равномерно распределяется.

Реже встречаются эмульсии типа нефть в воде, в которых дисперсной средой служит вода. Такая эмульсия гидрофильна: в воде она равномерно распределяется, а в бензине тонет.

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 погонам вызывает понижение их поверхностного натяжения на границе с водой. Это явление носит общий характер.

Иногда вещества при растворении даже в очень малых концентрациях существенно понижают поверхностное натяжение растворителя. Вещества, способные понижать поверхностное натяжение, называются поверхностно-активными. Характерная особенность этих

веществ в том, что в их состав входит, 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 понижать 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 десятными 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 дисперсной 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 нафтеновых кислот, а также различные неорганические примеси. Например, по данным Левченко, в состав

эмульгаторов арланской и ромашкинской нефти помимо смол и асфальтенов входит до 50% неорганических веществ. Исследования последних лет показали, что в образовании стойких эмульсий принимают участие также различные твердые углеводороды.

Микрорекристаллы парафинов, церезинов и смешанных парафино-нафтеновых углеводородов, адсорбируясь на поверхности эмульсионных глобул, образуют своеобразную броню.

Характер эмульсии зависит от свойств эмульгатора. В сырой нефти обыкновенно образуется гидрофобная эмульсия типа вода в нефти, так как эмульгаторами в этом случае 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 также хорошо растворимы в нефти и ее дистиллятах, поэтому они также способствуют образованию гидрофобных эмульсий. Наоборот, натриевые мыла нефтяных кислот (продукт реакции при щелочной очистке) хорошо растворимы в воде и хуже в углеводородах. Поэтому они адсорбируются в поверхностном слое со стороны водной фазы, обволакивают пленкой капельки нефти и таким образом 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.

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 процессы: 1) механические — фильтрование, обработка ультразвуком; 2) термические — подогрев и отстаивание нефти от воды, промывка горячей водой; 3) электрические — обработка в электрическом поле переменного и постоянного тока; 4) химические — обработка различными деэмульгаторами.

Перемешивание и воздействие электрического поля создают благоприятные условия для увеличения вероятности столкновения глобул воды. При попадании нефтяной эмульсии в переменное электрическое поле заряженные отрицательно 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.

Действием деэмульгаторов — специальных поверхностно-активных веществ — ослабляется структурно-механическая 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 неионогенные вещества.

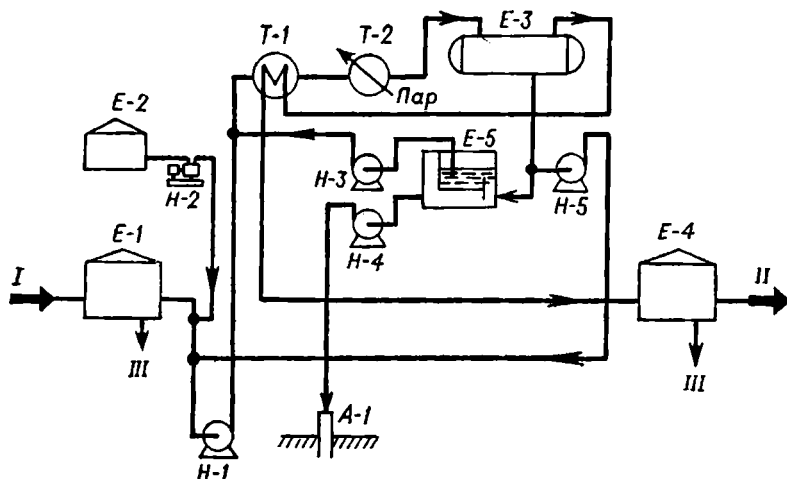


Рис. 8. Схема установки термохимического обезвреживания нефти под давлением:

деэмульгаторы — ОЖК (оксигетилированные жирные кислоты), ОП-10, проксамин, импортные — диссольван, прогалит и др. Преимуществом ОЖК по сравнению с другими деэмульгаторами является хорошая биологическая разлагаемость: при попадании в водоемы он на 50—75% распадается, в то время как другие деэмульгаторы этой способностью не обладают.

Эти недостатки устраняются при термохимическом отстаивании под давлением (рис. 8). Сырую нефть, освобожденную от газа, забирают из *E-1* насосом и прокачивают через теплообменник *T-1* и паровой подогреватель *T-2* в термоустойник *E-3*. Перед поступлением на насос в нефть вводится поступающий из *E-2*

деэмульгатор. В термоотстойнике под давлением около 1,5 МПа нефть находится в течение 1—3 ч. Обезвоженная нефть через теплообменник *T-1* направляется в резервуар *E-4*. В резервуаре нефть дополнительно отделяется от воды. Отстоявшаяся вода сбрасывается в нефтеловушку *E-5*, а затем закачивается в скважину *A-1*. Часть сточных вод, удаленных из термоотстойника, возвращается на прием сырьевого насоса с тем, чтобы повторно использовать содержащийся в сточной воде деэмульгатор. Нефть из ловушки вновь подается на обезвоживание.

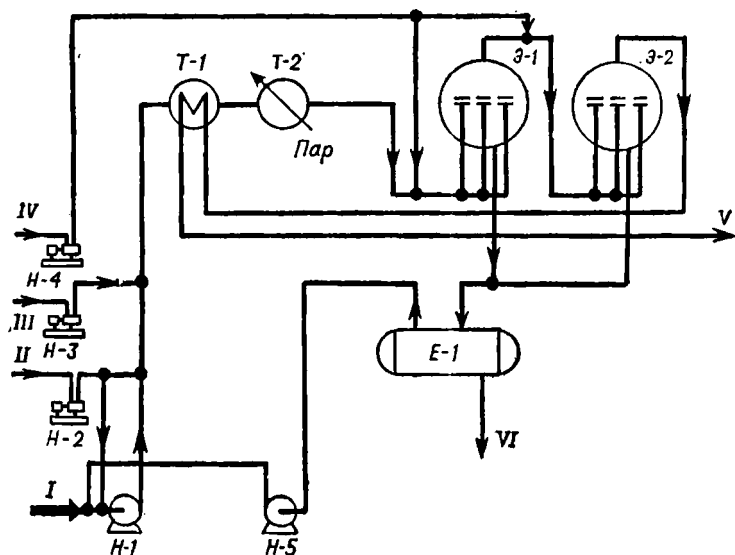


Рис. 9. Схема установки электрообессоливания нефти:

I—сырая нефть; *II*—деэмульгатор; *III*—щелочь; *IV*—свежая вода; *V*—обессоленная нефть; *VI*—вода в канализацию.

Обессоливание нефти. При обезвоживании на промышленных установках подготовка содержания воды в нефти снижается до 0,5—1,0%, одновременно происходит удаление значительной части солей. Однако большинство нефтей нуждается в дополнительном обессоливании, которое проводится на промыслах и нефтеперерабатывающих заводах. Для удаления солей из нефти применяется способ, сочетающий термохимическое отстаивание с обработкой эмульсии в электрическом поле. Установки носят название *электрообессоливающих (ЭЛОУ)*.

Технологическая схема установки электрообессоливания нефти приводится на рис. 9. Нефть, в которую введены промывная вода, деэмульгатор и щелочь, насосом *H-1* прокачивается через теплообменник *T-1* и пароподогреватель *T-2* в электродегидратор первой ступени *Э-1*. Здесь удаляется основная масса воды и солей (содержание их снижается в 8—10 раз). На некоторых установках ЭЛОУ перед *Э-1* находится термохимическая ступень.

Из Э-1 нефть поступает в электродегидратор второй ступени Э-2 для повторной обработки. Перед Э-2 в нефть вновь подается вода. Общий расход воды на обессоливание составляет 10% от обрабатываемой нефти. На некоторых установках свежая вода подается только на вторую ступень обессоливания, а перед первой ступенью с нефтью смешиваются промывные воды второй ступени. Так удается снизить расход воды на обессоливание вдвое.

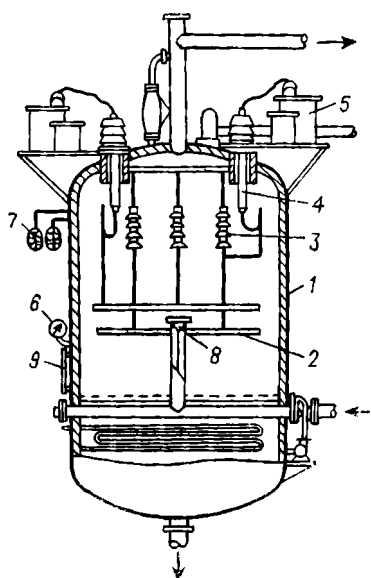


Рис. 10. Вертикальный электродегидратор:

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

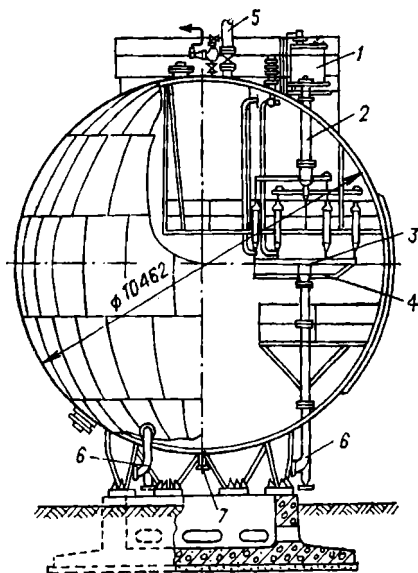


Рис. 11. Шаровой электродегидратор:

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

Обессоленная нефть из Э-2 проходит через теплообменник Т-1, холодильник и подается в резервуары обессоленной нефти. Вода, отделенная в электродегидраторах, направляется в нефтеотделитель Е-1 для дополнительного отстоя. Уловленная нефть возвращается на прием сырьевого насоса, а вода сбрасывается в промышленную канализацию и передается на очистку.

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. 10) 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

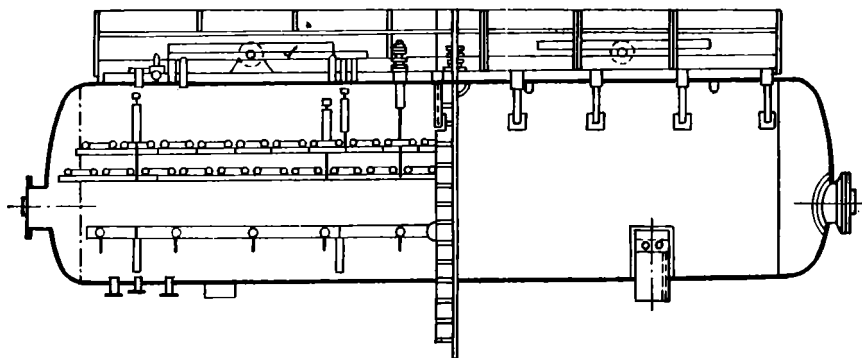


Рис. 12. Горизонтальный электродегидратор типа ЭГ.

днища электродегидратора, а отстоявшаяся вода — через нижнее днище.

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. 11) 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 °С. Горизонтальные электродегидраторы (рис. 12) имеют диаметр 3—3,4 м и объем 80 и 160 м³. Повышение расчетного давления и температуры позволяет проводить глубокое обессоливание трудно обессоливаемых нефтей.

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

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. Достоинством этой конструкции является 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.

Режим обессоливания. Температура и давление процесса обессоливания во многом обуславливаются конструкцией аппарата. Большое значение имеют свойства обессоливаемой нефти. Легкие нефти с низкой вязкостью, не образующие устойчивых эмульсий, обессоливаются при 80—100 °С, но для большинства нефтей, таких, например, как ромашкинская, арланская, мангышлакская, оптимальной считается температура 120—130 °С. 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 на НПЗ колеблется от 10 до 30 г/т и зависит от устойчивости образующейся эмульсии воды и нефти. Промышленность выпускает деэмульгаторы в виде растворов в органических растворителях, из которых перед применением приготавливают 1—5% водные растворы.

Иногда в нефть также подается щелочь, которая необходима для подавления коррозии в случае содержания в нефти свободного сероводорода, а также для нейтрализации неорганических кислот, попавших в нефть при кислотной обработке скважин. В качестве промывной воды применяется свежая речная вода, паровой конденсат и вода из систем оборотного водоснабжения. Перед подачей в нефть воду подогревают.

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 электродегидраторе 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 схемы 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 стремиться к тому, 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 водо-нефтяная эмульсия дополнительно стабилизируется и становится трудноразрушаемой, 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.

§ 23. 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, мангышлакские, 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 раздельную 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.

В ближайшее время на переработку начнут поступать искусственные сорта нефтей с заданным качеством, приготавливаемые в соответствии с определенной рецептурой. Смеси будут готовить таким образом, чтобы добавлением более высококачественных сортов компенсировать недостатки менее качественных нефтей. Например, смешением высокосернистых и сернистых нефтей Волго-Уральского района и Западной Сибири с бессернистой, но высокопарафинистой нефтью Мангышлакского полуострова будут получать смесь, близкую по качеству к татарской нефти типа ромашкинской. Благодаря такому приготовлению искусственной нефтесмеси, перерабатывающие предприятия будут получать стабильное сырье, заранее зная, какого выхода товарных продуктов следует ожидать.

ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

§ 24. НАЗНАЧЕНИЕ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ

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, перейдя 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 °С 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 °С и выше в то время как термическая стабильность углеводородов сохраняется только до 380—400 °С. 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 °С, может быть перегнана под вакуумом (остаточное давление 3—5 кПа) при 200—250 °С.

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 (рис. 13).

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 *эвaporационной*, так как в ней происходит *эвaporация* — однократное испарение нагретой в печи или тепло-

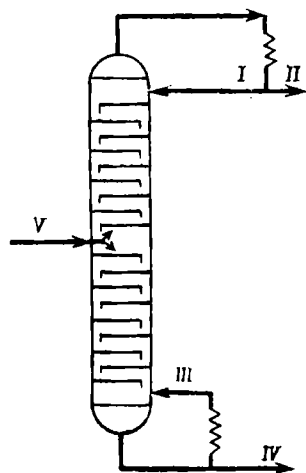


Рис. 13. Схема ректификационной колонны:

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

обменнике смеси на паровую и жидкую фазы. В некоторых случаях эвaporационная зона отделена от колонны, и эвaporация 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 по-

этому 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 подымались пары. Чтобы создать в колонне паровой поток, часть уходящего из колонны остатка подогревается, испаряется и возвращается обратно в колонну.

На рис. 13 изображена схема так называемой *простой колонны*, состоящей из концентрационной и отгонной частей и имеющей два выхода продуктов—с верха и низа. Существуют колонны, в которых имеется только концентрационная часть, когда сырье вводится под нижнюю тарелку колонны, или только отгонная, когда сырье подается на верхнюю тарелку.

На современных установках по переработке нефти наряду с простыми колонками широкое распространение получили *сложные колонны*, в которых как бы совмещается несколько простых колонн (рис. 14). Сырье в таких колоннах поступает в среднюю часть одной из секций (см. рис. 14, 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 концентрационные части простых колонн. Отгонные части этих колонн выделены в самостоятельные колонны, которые обычно именуются

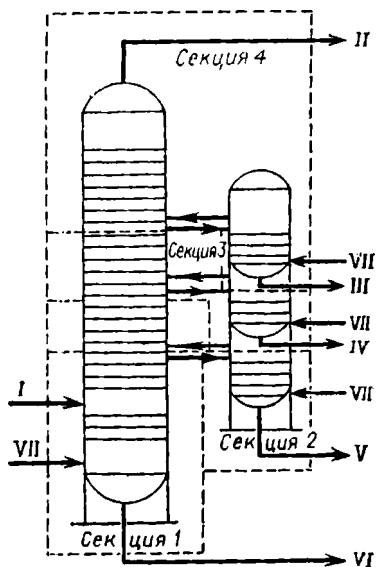


Рис. 14. Схема сложной ректификационной колонны с выносными отгонными секциями:

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

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.

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 выделяется один или два целевых компонента.

Перегонка нефти до мазута и гудрона. 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 °С. 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. Остатком от перегонки мазута является гудрон.

В зависимости от общей схемы НПЗ и свойств поступающей для переработки нефти сооружаются либо установки атмосферной перегонки, либо установки, сочетающие атмосферную и вакуумную перегонку, — *атмосферно-вакуумные трубчатые установки (АВТ)*. Различные варианты технологических схем НПЗ рассматриваются в § 86.

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 используются 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 °С. Используется в качестве компонента товарного автобензина, как сырье установок каталитического риформинга.

3. *Керосиновая фракция.* Перегоняется в пределах 120—315 °С. 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 °С. 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 (см. § 56).

5. *Мазут* — остаток, получаемый при атмосферной перегонке нефти. Температура начала кипения 330—350 °С. 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 дистиллятов затем подвергается очистке (см. гл. X), 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 °С 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 °С. Это — высоковязкий продукт, застывающий при 30—40 °С. Он используется как сырье установок термического крекинга, коксования, производства битума и высоковязких масел.

§ 25. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ УСТАНОВОК ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

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 рис. 15, а. 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 рис. 15, б. Нагретая в теплообменнике нефть подается в так на-

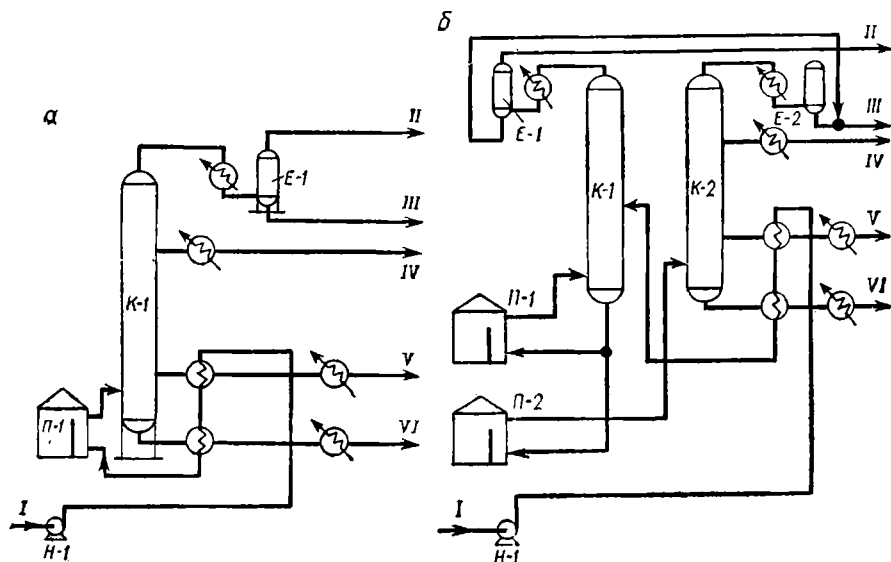


Рис. 15. Схема атмосферной перегонки с однократным (а) и двукратным (б) испарением нефти:

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

зываемую *отбензинивающую* колонну. В эвапорационном пространстве этой колонны происходит испарение нефти. Поскольку нефть нагрета только до 200—240 °С, 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 спо-

способствует более глубокому отделению тяжелых компонентов при относительно низких (300—325 °С) температурах подогрева нефти. Установки однократного испарения компактны, имеют малую протяженность трубопроводов, требуют меньше топлива, чем другие установки.

Недостатки схемы с однократным испарением следующие:

1) при перегонке нефтей с повышенным (выше 15%) содержанием бензиновых фракций значительно увеличивается давление в теплообменниках и трубах печного змеевика, что приводит к необходимости применять более прочную и металлоемкую аппаратуру, увеличивать давление в линии нагнетания сырьевого насоса;

2) 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;

3) 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.

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 °С). 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. 16). Наиболее распространены блоки с однократным испарением мазута (рис. 16, а). Они построены на большинстве отечественных НПЗ. Но, как показал опыт эксплуатации, на таких блоках не удается 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 °С.

Добиться улучшения четкости вакуумных дистиллятов можно за счет увеличения числа ректификационных тарелок. Однако такое решение не всегда приемлемо, поскольку при увеличении числа тарелок в колонне снижается вакуум, повышается температура

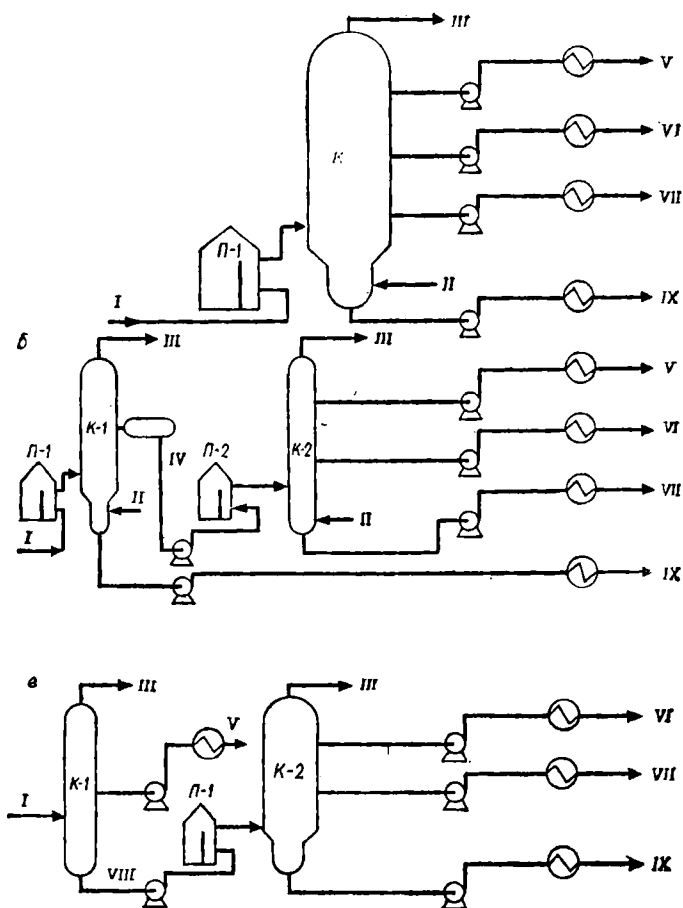


Рис. 16. Схемы вакуумной перегонки мазута с однократным (а) и двукратным (б, в) испарением:

I — мазут; II — водяной пар; III — пары с верха вакуумных колонн; IV — вакуумный дистиллят (фракция 350–500 °С); V, VI, VII — масляные погоны; VIII — полугудрон; IX — гудрон.

на нижних тарелках, может уменьшиться глубина отбора и ухудшиться качество дистиллятов. Более рациональный путь улучшения качества вакуумных дистиллятов — перегонка по схеме двукратного испарения (рис. 16, б, в).

Схема, приведенная на рис. 16, 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 рис. 16, 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, товарных масел компенсирует эти затраты. Среднее значение налегания температур выкипания снижается до 30—60 °С.

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

В 1947—1953 гг. в нашей стране строились АТ и АВТ мощностью 0,5—0,6 млн. т в год. В последующие годы были сооружены установки мощностью 1—3 млн. т. Начиная с 1967 г. вводят в эксплуатацию мощные установки по перегонке нефти, перерабатывающие 6—8 млн. т в год. На многих установках, построенных в последние 10—15 лет, атмосферно-вакуумную перегонку нефти комбинируют с обессоливанием сырья и вторичной перегонкой бензина.

На рис. 17 приводится технологическая схема комбинированной установки ЭЛОУ-АВТ производительностью 6 млн. т нефти в год, рассчитанной на переработку сернистых нефтей и построенной на ряде заводов.

Нефть, поступающая на установку, забирается насосом *Н-1* и двумя потоками проходит через сырьевые теплообменники, в которых нагревается до 130—140 °С. Первый поток нефти подогревается за счет теплообмена с первым (в *T-1*) и вторым (в *T-2*) циркулирующими орошениями колонны *K-2*. Второй поток проходит через теплообменники *T-3*, где подогревается фракцией 350—500 °С, и *T-4* — средним циркулирующим орошением вакуумной колонны *K-6*. Затем оба потока нефти смешиваются и поступают на блок обессоливания.

Обезвоженная и обессоленная нефть после электрообессоливания вновь делится на два потока и поступает в теплообменники. Первый поток нефти нагревается в *T-5* и *T-6* гудроном, второй — в *T-7* — нижним циркулирующим орошением *K-6* и в *T-8* — гудроном. Нагретая до 220—240 °С нефть поступает затем в отбензинивающую колонну *K-1*.

Верхний продукт *K-1* конденсируется и охлаждается в воздушном и водяном конденсаторах-холодильниках *ХК-1* и *ХК-2*, после

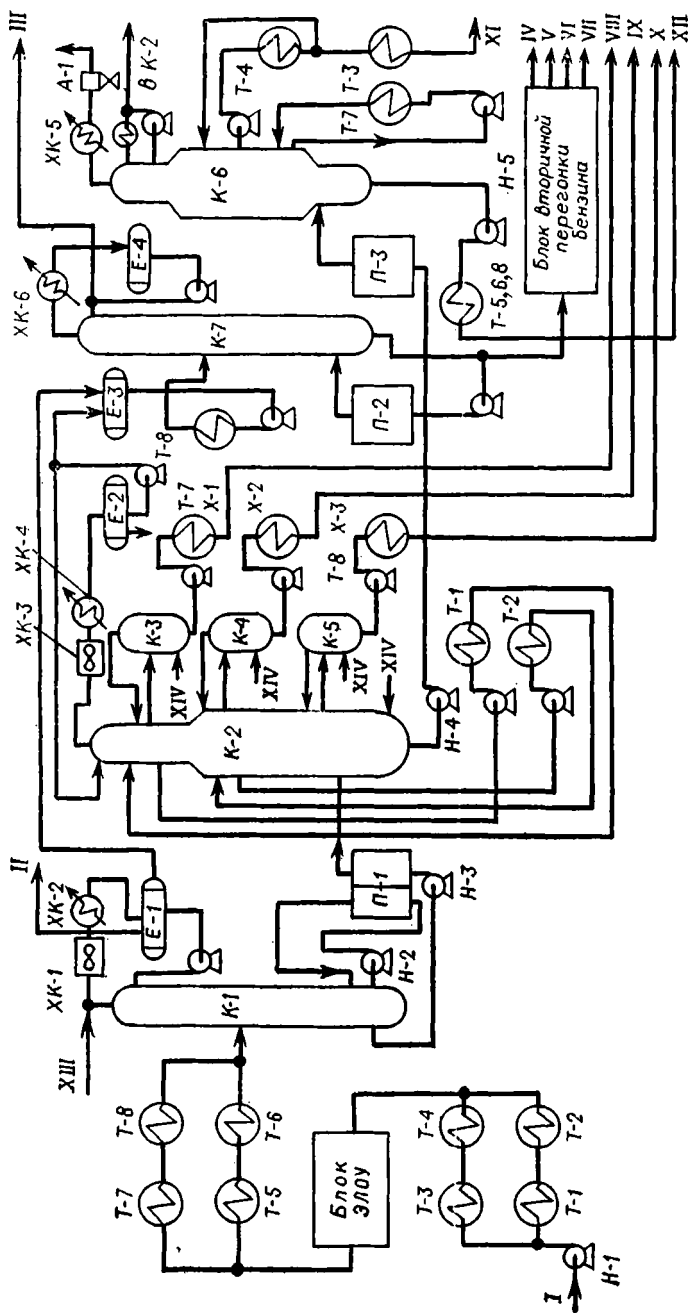


Рис. 17. Технологическая схема атмосферно-вакуумной трубчатой установки:

I — нефть; II — газ; III — головка стабилизации; IV, V, VI, VII — узкие бензиновые фракции; VIII — фракция 180–230 °С; IX — фракция 230–280 °С; X — фракция 280–350 °С; XI — фракция 350–500 °С; XII — гудрон (фракция выше 500 °С); XIII — ингибитор коррозии; XIV — водяной пар.

чего поступает в рефлюксную емкость *E-1*, из которой часть бензина возвращается насосом в *K-1* в качестве орошения (флегмы), а балансовое количество под собственным давлением поступает в емкость *E-3*.

Нижний продукт *K-1* — частично отбензиненная нефть забирается насосами *H-2* и *H-3* и направляется в трубчатую печь *П-1*. Из печи выходят два потока нагретой до 360 °С нефти, один из которых возвращается в колонну *K-1*, внося дополнительное количество теплоты, необходимой для ректификации.

Второй поток нагретой полуотбензиненной нефти поступает в атмосферную колонну *K-2*, где разделяется на несколько фракций. Температура нефти на выходе из печи *П-1* составляет 360 °С.

Для снижения температуры низа колонны и более полного извлечения из мазута светлых нефтепродуктов ректификация в *K-2* проводится в присутствии водяного пара. Пар подается в нижнюю часть колонны в количестве 1,5—2% на остаток.

С верха колонны *K-2* уходят пары бензиновой фракции с концом кипения 180 °С, а также водяной пар. Пары поступают в воздушный и водяной конденсаторы-холодильники *ХК-3* и *ХК-4*; после конденсации продукт попадает в емкость-водоотделитель *E-2*. Отстоявшийся от воды тяжелый бензин подается насосом в *E-3*. Часть бензина из *E-2* возвращается в *K-2* в качестве острого орошения.

Из колонны *K-2* выводятся также три боковых погона — фракции 180—230 °С, 230—280 °С, 280—350 °С. Эти погоны поступают первоначально в отпарные колонны *K-3*, *K-4*, *K-5*. В отпарных колоннах из боковых погонов в присутствии водяного пара удаляются легкие фракции. Освобожденные от легких фракций целевые продукты в жидком виде выводятся с установки, а пары легких фракций возвращаются в колонну *K-2*.

Фракция 180—230 °С перед выходом с установки проходит через теплообменник *T-7* и холодильник *Х-1*. Фракции 230—280 °С и 280—350 °С также охлаждаются в соответствующих теплообменниках и концевых холодильниках.

Для улучшения условий работы колонны *K-2* и съема избыточной теплоты в колонне предусмотрен вывод двух циркулирующих орошений: верхнее (с 11-й тарелки) проходит через теплообменник *T-1* и возвращается в *K-2* на 10-ю тарелку; нижнее (с 21-й тарелки) проходит через теплообменник *T-2* и возвращается на 20-ю тарелку.

Остаток из атмосферной колонны — мазут — насосом *H-4* подают в трубчатую печь *П-3*. Мазут, нагретый в печи до 410 °С, поступает в вакуумную колонну *K-6*. В колонне поддерживается остаточное давление 6,6 кПа. Для снижения температуры низа и облегчения условий испарения из гудрона легких компонентов в низ *K-6* вводят водяной пар.

С верха *K-6* выводят водяные пары, газы разложения, воздух и некоторое количество нефтепродукта (дизельной фракции), которые поступают в конденсатор *ХК-5*. Несконденсировавшиеся газы отсасываются многоступенчатым эжектором *A-1*.

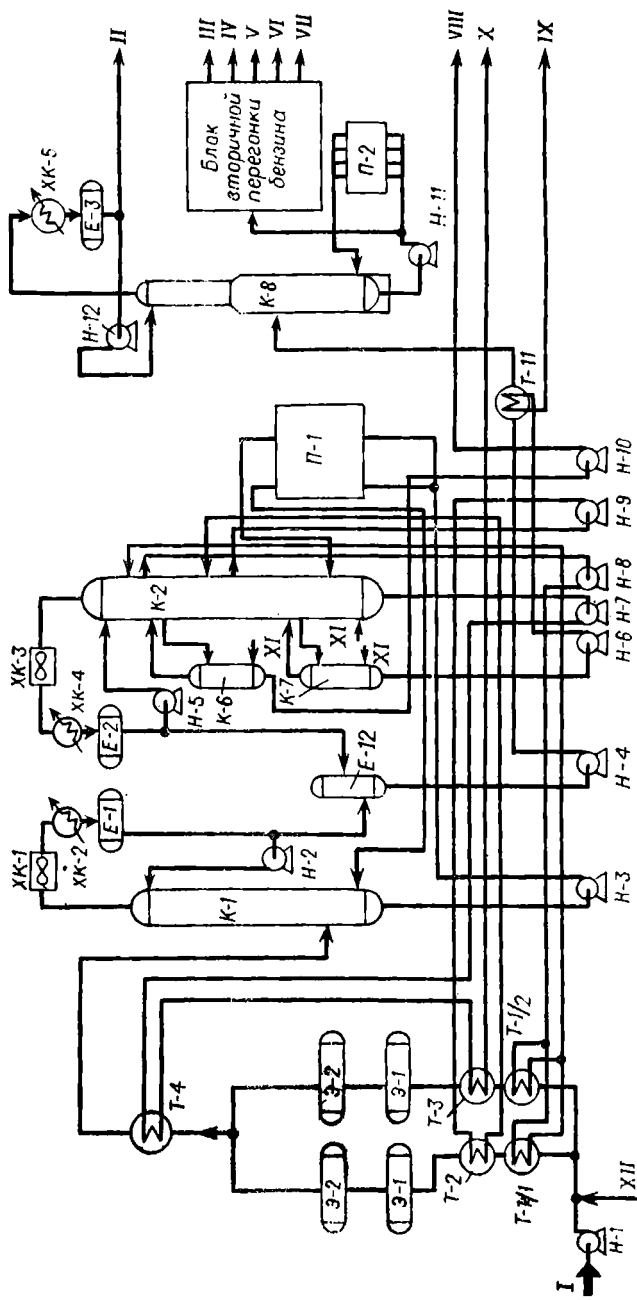


Рис. 18. Технологическая схема комбинированной установки первичной переработки нефти ЭЛОУ-АТ-6:

I — нефть; *II* — головка стабилизации; *III* — фракция 62–85 °С; *IV* — фракция 85–105 °С; *V* — фракция 105–140 °С; *VI* — фракция 140–180 °С; *VII* — фракция 180–230 °С; *IX* — фракция 230–350 °С; *X* — фракция выше 350 °С; *XI* — водяной пар; *XII* — де-эмульгатор.

В вакуумной колонне предусмотрен отбор трех боковых погонов — с 15-, 9-, 5-й тарелок. Часть этих погонов после охлаждения возвращается в колонну в качестве циркулирующего орошения, предназначенного для съема избыточного тепла и улучшения условий ректификации.

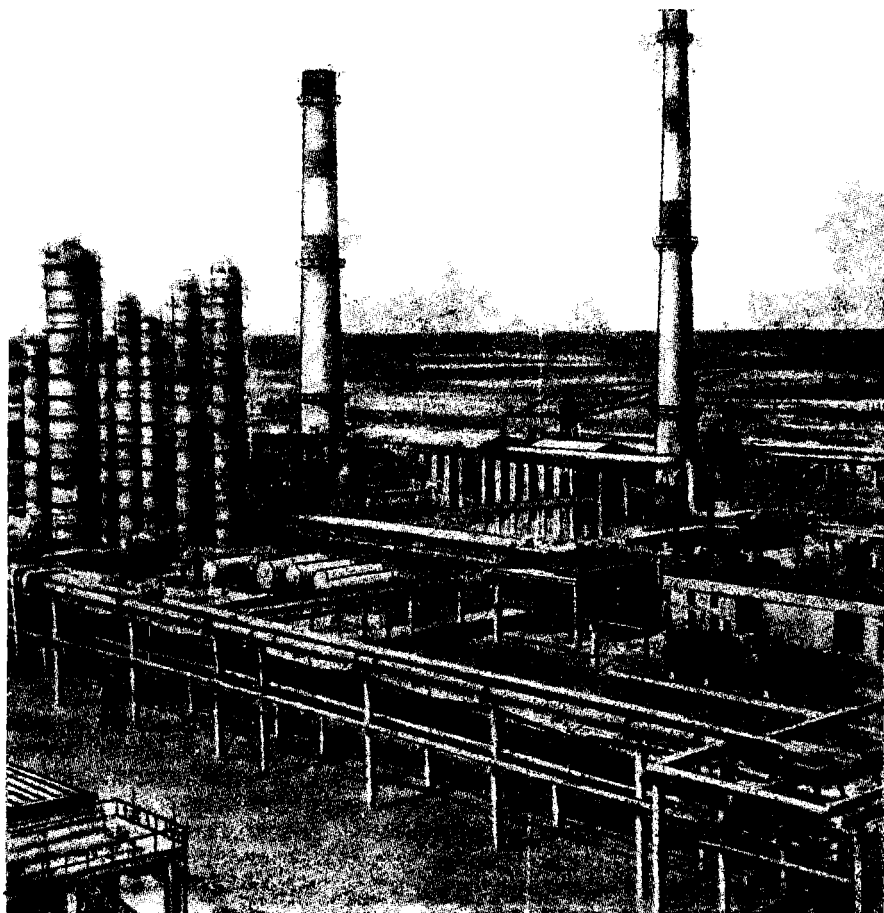


Рис. 19. Общий вид установки ЭЛОУ-АТ-6.

Установка предназначена для перегонки мазута по топливной схеме, поэтому в качестве товарного продукта из вакуумной колонны выводят только второй погон — фракцию $350\text{—}500^\circ\text{C}$; балансовые избытки первого и третьего погонов возвращаются в $K-2$. Остаток из вакуумной колонны — гудрон откачивается с установки насосом через теплообменники $T-5$, $T-6$, $T-8$.

Бензиновая фракция н. к. — 180°C из емкости $E-3$ насосом подается в теплообменник $T-8$, где подогревается фракцией

280—350 °С до 170 °С, а затем в стабилизатор *К-7*. С верха *К-7* пары головного погона — углеводороды $C_1—C_4$ отводятся в конденсатор-холодильник *ХК-6*, где охлаждаются до 40 °С. Из *ХК-6* конденсат поступает в *Е-4*. Из *Е-4* часть верхнего продукта *К-7*, часто называемого *головкой стабилизации*, возвращается в качестве орошения в *К-7*, а балансовое количество выводится с установки. Остаток — стабильная бензиновая фракция н. к. — 180 °С поступает в блок вторичной перегонки бензина, где разделяется на узкие фракции (см. § 33). Для поддержания необходимого теплового режима в *К-7* часть стабильной бензиновой фракции прокачивается насосом через печь *П-2*, где испаряется и в виде паровой фазы возвращается в *К-7*.

Близкую к описанной выше схеме имеют многие отечественные установки атмосферно-вакуумной перегонки. Схема установки атмосферной перегонки нефти мощностью 6 млн. т/год (ЭЛОУ-АТ-6) и общий вид этой установки приводятся на рис. 18 и 19.

§ 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:

Температура, °С	
нефти после сырьевых теплообменников	210—230
отбензиненной нефти после атмосферной печи	330—360
мазута после вакуумной печи	400—420
в отбензинивающей колонне	
верх	120—150
низ	230—240
в атмосферной колонне	
верх	120—140
низ	340—350
в отпарной колонне	
фракции 180—230 °С	180—200
» 230—280 °С	220—240
» 280—350 °С	290—300
в стабилизаторе	
верх	60—80
низ	180—200
в вакуумной колонне	
верх	90—110
низ	340—360
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

§ 27. 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 ромашкин- ский	Западно-сибир- ская нефть типа самотлорской
<i>Поступило</i>		
Нефть .	100,0	100,0
<i>Получено</i>		
Углеводородный газ .	1,0	1,1
Бензиновая фракция (н. 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 °С и на 20% больше дизельной фракции 240—350 °С. 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 °С, 350—500 °С и др. Это количество называется *потенциалом данной фракции*. При перегонке в промышленных условиях извлечь фракции из нефти полностью не удается. 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. Передовые коллективы установок 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 °С, 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 упомянувшегося показателя — отбора от потенциала, о качестве работы установок прямой перегонки судят по так называемому *налеганию фракций*, т. е. по разнице между концом кипения низкикипящей фракции и началом кипения высококипящей. Считается удовлетворительным, если налегание фракций в погонах атмосферной колонны не превышает 10—15 °С. Показателем работы перегонных установок является и содержание легких, дистиллятных фракций в остатке атмосферной колонны. На некоторых АТ и АВТ содержание дизельных фракций в мазуте не превышает 3—5%.

§ 28. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА УСТАНОВОК ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

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. 20) легко разбираются для чистки и могут быть использованы при любой разности температур теплообменивающихся сред. Они применяются на уста-

новках прямой перегонки для подогрева нефти остаточными продуктами — мазутом или гудроном.

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

Теплообменники с плавающей головкой (рис. 21) — основной вид теплообменного аппарата современного НПЗ. 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 (имеют 2, 4, 6 ходов по трубкам).

Для конденсации и охлаждения продуктов в поверхностных теплообменниках применяется вода. Качество воды на заводах,

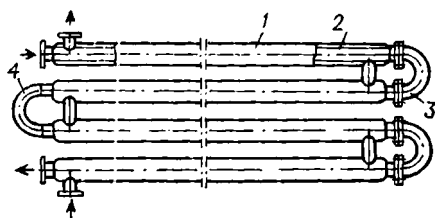


Рис. 20. Четырехходовой теплообменник типа «труба в трубе»:

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

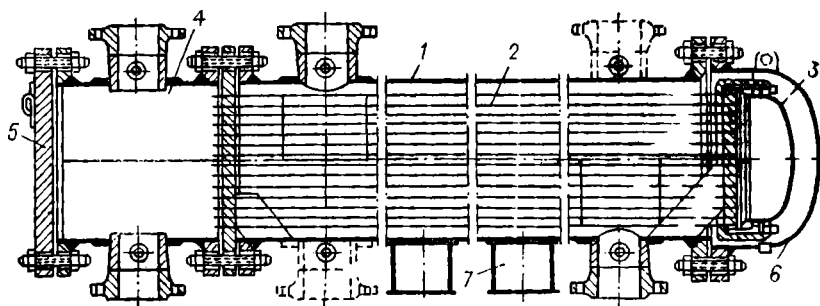


Рис. 21. Кожухотрубчатый теплообменник с плавающей головкой:

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

как правило, невысокое, в ней содержатся посторонние примеси, она сильно минерализована. Поэтому в трубках холодильников отлагается 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

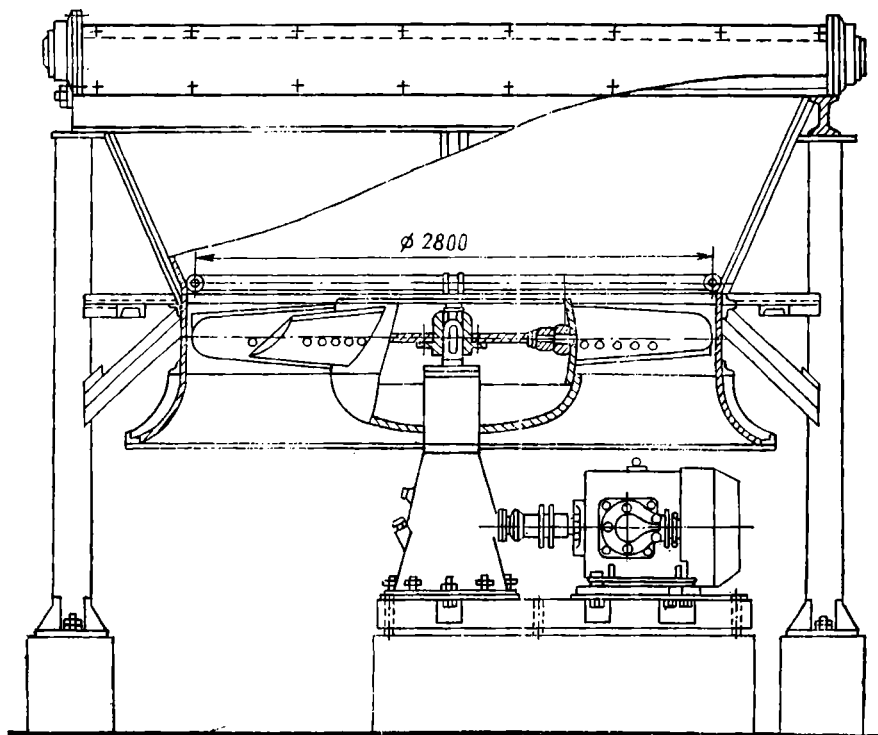


Рис. 22. Аппарат воздушного охлаждения горизонтального типа (АВГ).

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 различной конструкции, отличающиеся расположением трубных секций. Наиболее часто применяются горизонтальные (АВГ, рис. 22) и зигзагообразные (АВЗ, рис. 23) 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. 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.

Характеристики теплообменных аппаратов установок первичной перегонки нефти приводятся ниже:

	АВТ мощностью 2 млн. т/год	АВТ мощностью 6 млн. т/год
<i>Теплообменники подогрева нефти</i>		
Площадь поверхности теплообмена одного аппарата, м ²	160	630—800
Диаметр, мм	800	1200—1400
Длина трубок, м	6	9
Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² · °С)	100—130	110—140
<i>Конденсаторы-холодильники отбензинивающей и атмосферной колонн</i>		
Тип аппарата	Кожухотруб- чатый с пла- вающей головкой	АВЗ
Площадь поверхности теплообмена одного аппарата, м ²	160	5000 *
Коэффициент теплопередачи, Вт/(м ² · °С)	150—250	20—40

* Площадь оребренной поверхности.

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 риформинга, пиролиза и др.

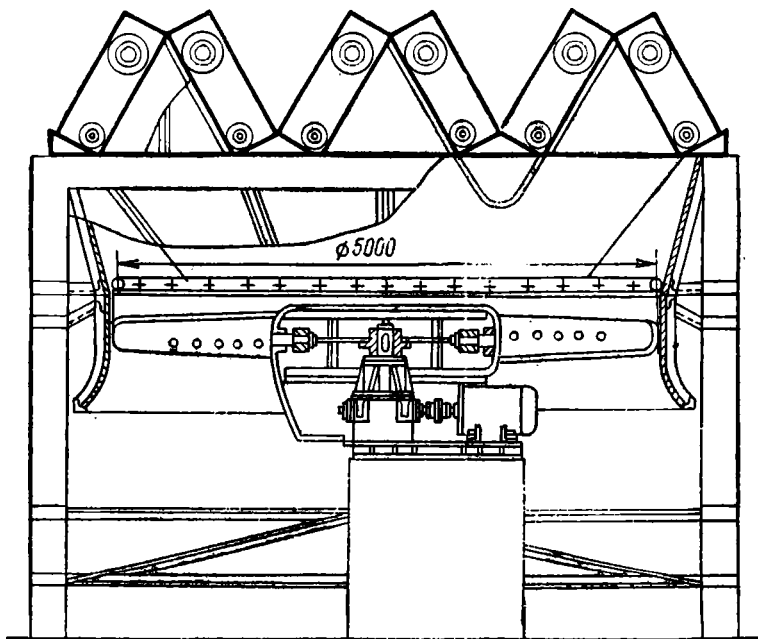


Рис. 23. Аппарат воздушного охлаждения зигзагообразного типа (АВЗ).

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 рис. 24.

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. До-

пустимая 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/м^2) при атмосферной перегонке нефти

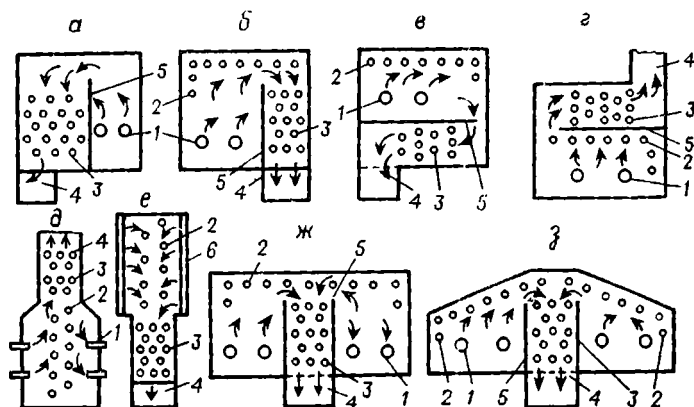


Рис. 24. Схемы основных типов трубчатых печей:

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 беспламенной горелки; 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.

30—60, при вакуумной перегонке мазута 25—35, при термическом крекинге 25—50, при каталитическом риформинге 30—35.

Коэффициентом полезного действия печи называется отношение полезно используемой теплоты к общему количеству теплоты, выделенной при сгорании топлива. Перед конструкторами печей стоит задача добиться повышения к. п. д. 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 к. п. д. — 80% и выше.

На НПЗ широко распространены одно- и двухскатные трубчатые печи шатрового типа. Схематический разрез двухскатной печи приведен на рис. 25. 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).

Шатровые печи, несмотря на их универсальность, простоту в эксплуатации, в настоящее время не сооружаются. Их основной

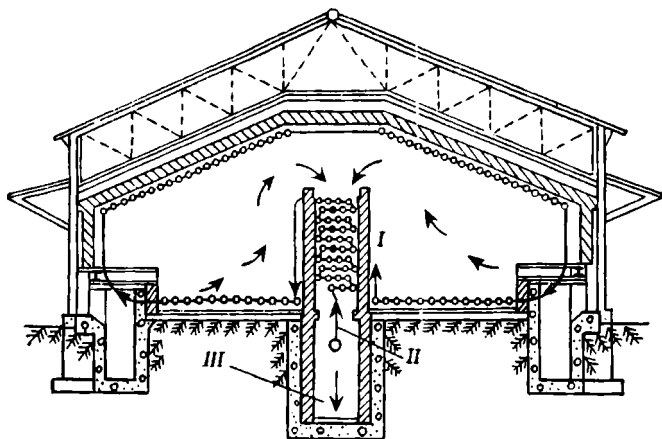


Рис. 25. Двухскатная трубчатая печь шатрового типа:
I — выходящий продукт; II — входящий продукт; III — газы в дымовую трубу.

недостаток — низкие технико-экономические показатели. Коэффициент полезного действия этих печей не превышает 50—60%, так как почти нигде не используется тепло дымовых газов. Эти печи работают с большим коэффициентом избытка воздуха, что также сказывается на к. п. д. печи. 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, разработанные институтом ВНИИнефтемаш, а также вертикальные трубчатые печи, сконструированные в институте Ленгипронефтехим.

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

имеют тепловую производительность от 2 до 15 МВт, а вертикальные секционные от 12 до 150 МВт. Устройство вертикальной секционной печи показано на рис. 26. Печи этого типа состоят из ряда секций одинаковой теплопроизводительности и размеров, причем число секций зависит от теплопроизводительности печи.

Каждая секция состоит из радиантной и конвекционной камер, причем радиантные части всех секций печи объединяются в общий металлический сварной футерованный изнутри корпус.

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 ошипованных 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.

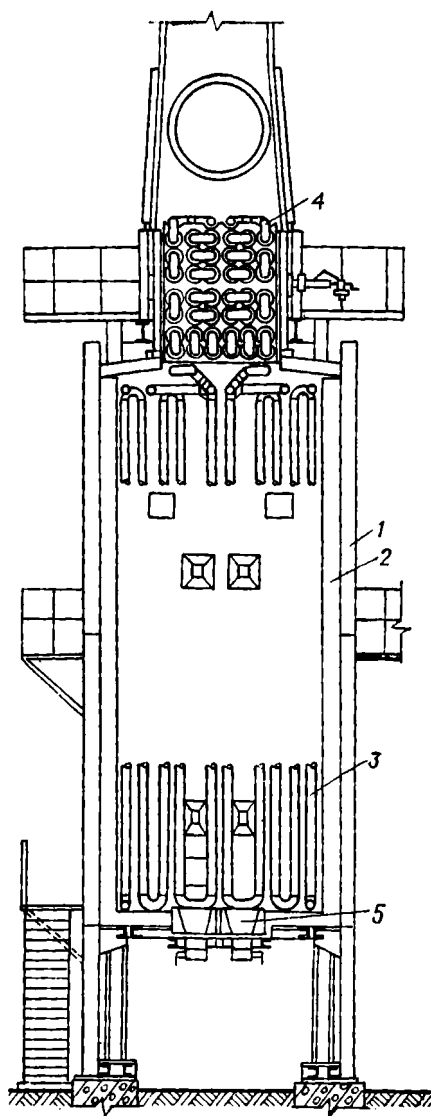


Рис. 26. Вертикально-секционная трубчатая печь:

1 — каркас-кожух; 2 — футеровка; 3 — радиантная часть змеевика; 4 — конвекционная часть змеевика; 5 — форсунка

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:

- 1) уменьшение расхода легированного металла на подвески и опоры труб змеевика, поскольку число креплений уменьшено и они вынесены за пределы обогреваемой зоны;

- 2) значительное уменьшение габаритов и площади, занимаемой печами;

- 3) повышение к. п. д. до 80—85% за счет утилизации теплоты и некоторого уменьшения потерь ее через наружные стены;

- 4) значительное снижение расхода футеровочного материала, благодаря применению легкого жаростойкого бетона.

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. 27), бесколпачковые, струйно-направленные и др.

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 клапанный типа.

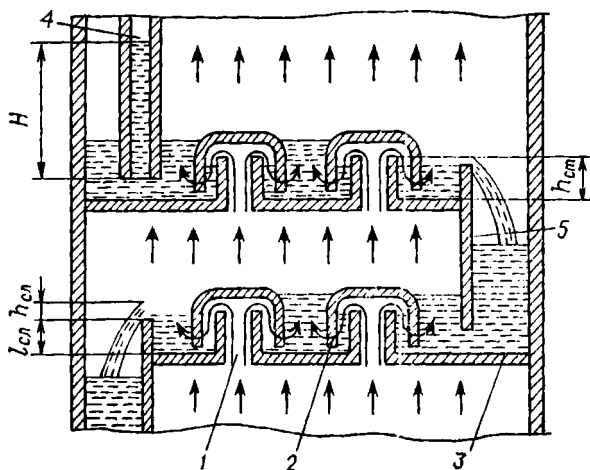


Рис. 27. Схема работы колпачковой тарелки:

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.

Желобчатые тарелки имеют простую конструкцию и весьма легко монтируются. Схема тарелки приводится на рис. 28. Основной недостаток желобчатых тарелок заключается в малой площади барботаж (до 30% от площади тарелки), что способствует увеличению скорости паров и уносу флегмы.

В отличие от желобчатых тарелок в тарелках с S-образными элементами (рис. 29) 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 устойчивая равномерная работа при изменении нагрузок. Производительность тарелок на 20% выше, чем желобчатых.

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 элементом такой тарелки — клапан

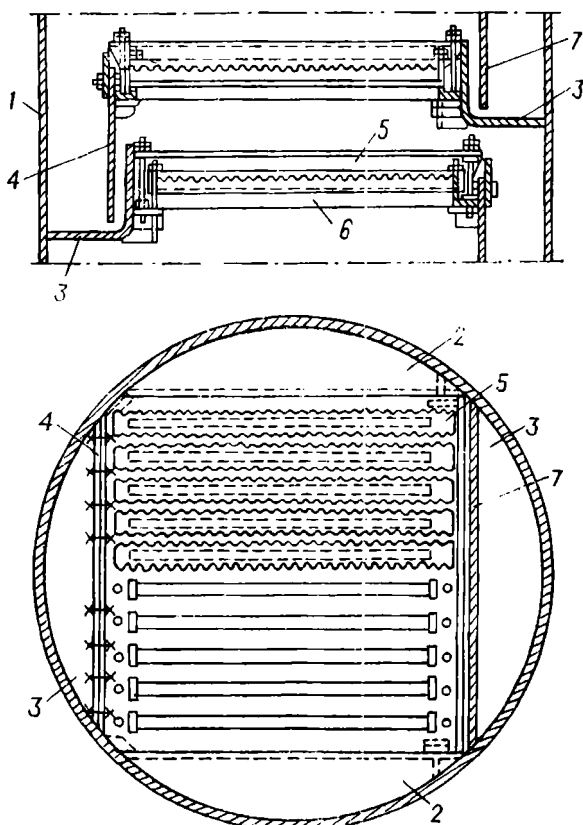


Рис. 28. Колпачковая тарелка желобчатого типа:
1—корпус колонны; 2—глухие сегменты; 3—карманы;
4, 7—сливные перегородки; 5—колпачок; 6—желоб.

(рис. 30), который под действием паров приподнимается над плотном тарелки на различную высоту. В отличие от прочих колпачковых тарелок, работающих в статическом режиме, для клапанных тарелок характерен динамический, переменный режим работы.

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.

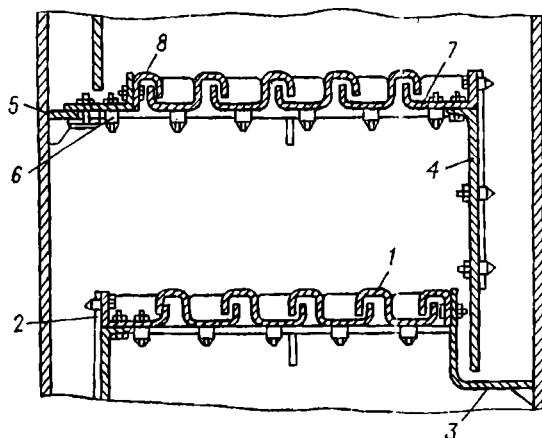


Рис. 29. Тарелка с S-образными элементами:

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

Основным показателем для тарелок с переливами является скорость паров в свободном сечении колонны. Скорость паров в колоннах установок первичной перегонки зависит от типа тарелки,

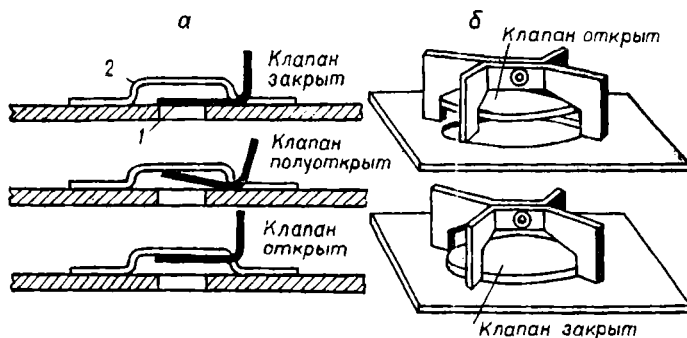


Рис. 30. Клапанные колпачки — прямоугольный (а) и круглый (б):

1—клапан; 2—удерживающая скоба.

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 перегонки 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
<i>Отбензинивающая колонна</i>		
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
<i>Атмосферная колонна</i>		
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
<i>Вакуумная колонна</i>		
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 рис. 31. Парциальный конденсатор представляет собой трубчатый теплообменный аппарат, устанавливаемый непосредственно на колонне. В трубки аппарата подается вода или холодное сырье. Конденсат, образующийся в межтрубном пространстве, стекает обратно в колонну в виде флегмы.

При сьеме 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.

Сравнивая различные методы создания орошения, следует отметить, что применение парциального конденсатора связано с большими неудобствами. При высокой производительности установок

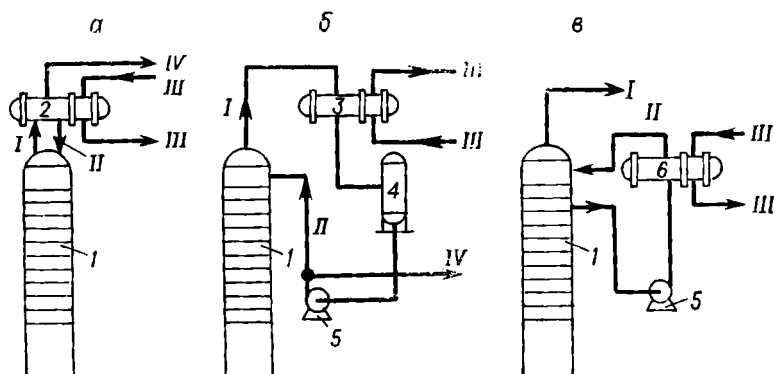


Рис. 31. Схемы орошения ректификационных колонн с применением парциального конденсатора (а), холодного (острого) орошения (б) и циркулирующего орошения (в):

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).

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

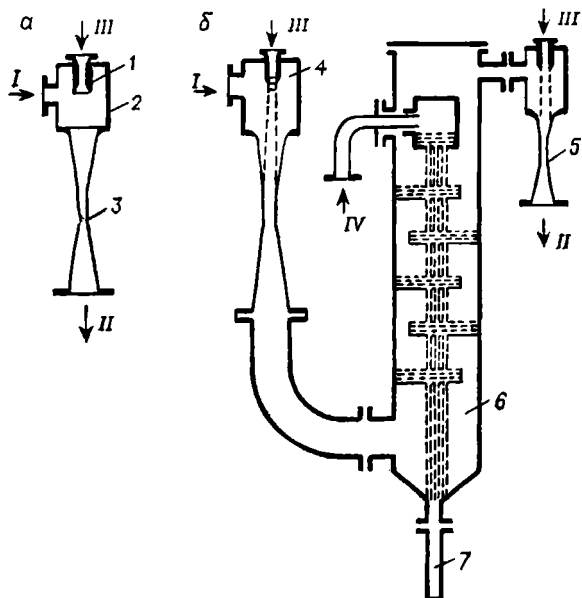


Рис. 32. Пароэжекторные агрегаты — одноступенчатые (а) и двухступенчатые (б):

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

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 погонов.

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. 32) — использование кинетической энергии водяного пара. Струя пара с большой скоростью вытекает из сопла, захватывает отсасываемую газожидкостную смесь и вместе с ней выбрасывается в атмосферу.

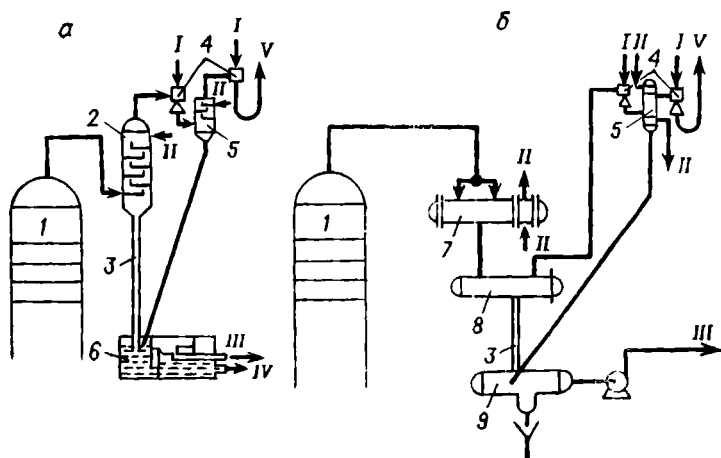


Рис. 33. Схемы конденсации паров, уходящих из вакуумной колонны:

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 парожеторного агрегата; 6 — барометрический колодец; 7 — поверхностный конденсатор; 8 — газосепаратор; 9 — отстойник-сепаратор.

Чтобы создать небольшой вакуум (до 90 кПа), используют одноступенчатые эжекторы. Если требуется более глубокий вакуум, применяют многоступенчатые парожеторные агрегаты, снабженные промежуточными конденсаторами (см. рис. 32, б). 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 рис. 33.

В схеме на рис. 33, а 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 завода, загрязняя почву и водоемы.

В схеме на рис. 33, б 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.

§ 29. МЕРЫ БОРЬБЫ С КОРРОЗИЕЙ

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

1) 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;

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

3) 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.

Меры борьбы с коррозией. 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.

§ 30. ОСНОВЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПЕРЕГОННЫХ УСТАНОВОК

Контроль и регулирование работы установок. Работу установок первичной перегонки, как и любых других технологических установок, регулирует производственный персонал с помощью контрольно-измерительных приборов, а также путем непосредственного контроля за состоянием аппаратуры, оборудования, коммуникаций, лабораторных анализов качества сырья и получаемой продукции.

Установки первичной перегонки оснащены большим числом приборов для измерения и автоматического регулирования расхода, температуры, давления и уровня продуктов в аппаратах и трубопроводах. На современной установке АВТ имеется более 2 тыс. приборов автоматического контроля и регулирования.

Нормальная эксплуатация установки первичной перегонки во многом зависит от технологического режима печей. Схема регулирования трубчатой печи приводится на рис. 34. Основным регулируемый параметр в трубчатой печи — температура нагреваемого продукта на выходе из печи. Необходимо, чтобы температура эта поддерживалась постоянной.

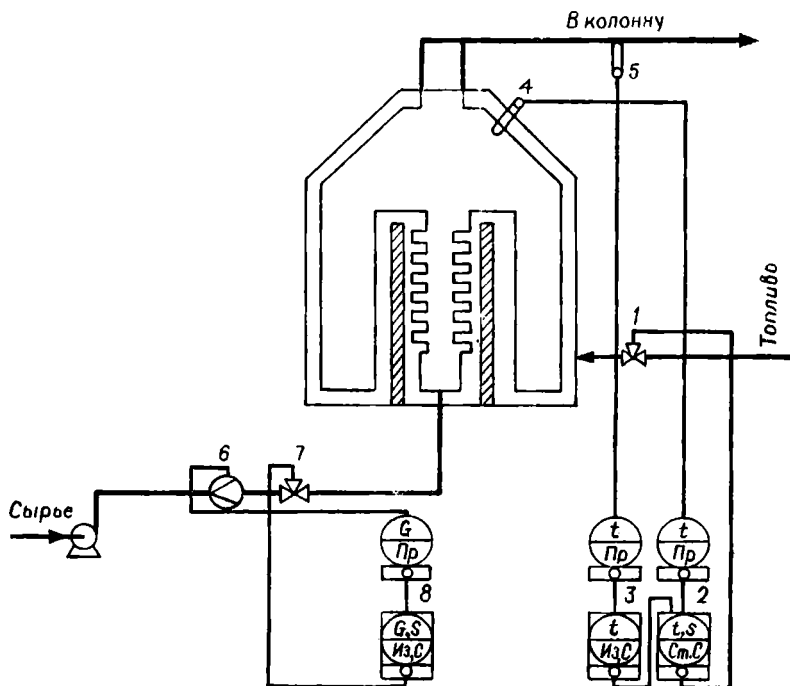


Рис. 34. Принципиальная схема регулирования трубчатой печи:
1, 7 — клапаны; 2, 3 — регуляторы; 4, 5 — термопары; 6 — диафрагма; 8 — регулирующий блок.

В настоящее время на НПЗ применяется схема связанного регулирования температурного режима трубчатых печей. В системе имеются два регулятора 2 и 3. Один из них 2 поддерживает постоянной температуру дымовых газов над перевальной стенкой печи. При отклонении температуры от заданного значения регулятор с помощью клапана 1 изменяет подачу топлива в печь.

При постоянстве температуры, состава и расхода нагреваемого продукта и при неизменном состоянии змеевика печи температура продукта на выходе из печи будет постоянной. Однако эти параметры могут изменяться, а следовательно, будет меняться и температура продукта на выходе. Чтобы стабилизировать температуру продукта, на выходе его из печи установлен регулятор 3, соединенный с термопарой 5, который при изменении температуры меняет задание регулятору 2 и, следовательно, изменяет в допу-

стимых пределах температуру дымовых газов над перевалом за счет изменения подачи топлива.

На температурный режим печей влияет также равномерность подачи продукта. Поскольку при частом изменении расхода продукта меняется температура в печи и уменьшается продолжительность безаварийной эксплуатации труб змеевика, расход продукта в печи следует поддерживать постоянным. Для этого на выходной линии насоса устанавливается диафрагма 6, связанная с регистрирующим прибором и регулирующим блоком 8. Регулирующий блок в соответствии с установленным заданием действует на клапан 7.

Задача регулирования ректификационной колонны — обеспечение заданной четкости разделения при условии максимально экономичной работы аппарата. Поскольку ректификационные колонны используются в разных условиях эксплуатации, схемы их регулирования могут быть различными. При разделении многокомпонентных смесей в колоннах вручную или автоматически регулируются расход и состав питания, температура верха и низа колонны, давление, уровень остатка в нижней части колонны.

Температуру верха колонны поддерживают на заданном уровне, изменяя расход орошения. Температуру низа регулируют, изменяя количество теплоносителя, подаваемого в кипятильник, или подачу топлива в трубчатую печь, которая служит для подогрева «горячей струи».

Давление в колонне регулируется: 1) изменением количества сбрасываемого из рефлюксной емкости неконденсирующегося продукта (газа); 2) изменением количества подаваемой на охлаждение продукта воды (применяется для вакуумных колонн); 3) с помощью клапана-регулятора на линии вывода паров из колонны.

Однако и температура, и давление являются лишь косвенными параметрами, позволяющими судить о процессе и качестве получаемых продуктов. Четкость разделения можно заметно повысить, если в схемах регулирования применить разработанные в последние годы анализаторы качества. Так, в колоннах стабилизации бензина применяются схемы поддержания постоянства упругости паров стабильного бензина изменением подачи теплоносителя в ребойлер стабилизатора. В отпарных колоннах АВТ используется схема регулирования температуры вспышки выходящего из них продукта подачей пара.

На рис. 35 приводится схема регулирования работы отбензинивающей колонны. Для обеспечения постоянства загрузки колонны и стабилизации ее работы расход нефти регулируется специальным регулятором в зависимости от уровня отбензиненной нефти в нижней части колонны.

Температура верха колонны зависит от того, какой конец кипения должен иметь отбираемый в колонне бензиновый погон. Она поддерживается постоянной за счет подачи определенного количества острого орошения и корректируется автоматическим

анализатором конца кипения. При стабильных условиях работы и конец кипения бензина, и температура верха, и количество ороше-

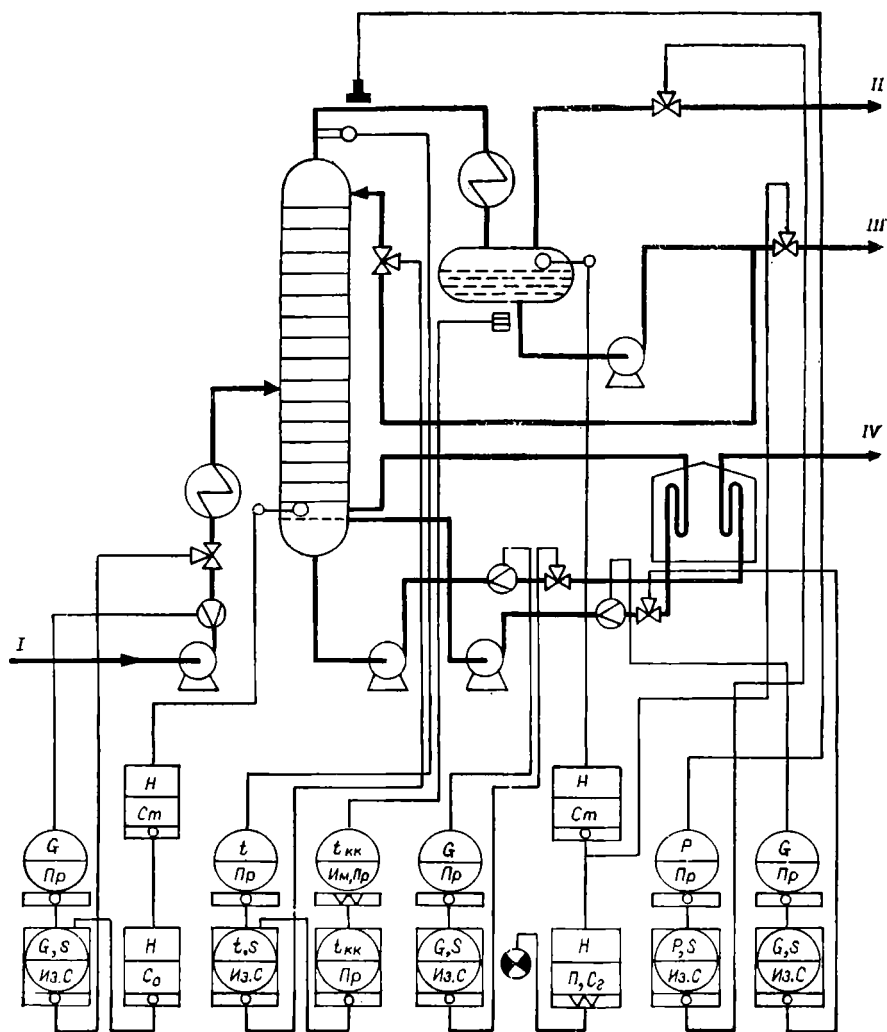


Рис. 35. Принципиальная схема регулирования отбензинивающей колонны:
 I — нефть; II — газ; III — бензин на стабилизацию; IV — полуотбензиненная нефть в атмос-
 ферную колонну.

ния остаются постоянными. Если качество бензина по каким-либо причинам меняется, например за счет изменения состава сырья, то с помощью автоматического анализатора конца кипения изменяется температура верха. Чтобы поддержать эту новую температуру верха, в колонну подается нужное количество орошения.

Расход отбензиненной нефти и «горячей струи» поддерживают постоянным, а температуру «горячей струи» и, следовательно, температуру низа колонны регулируют изменением подачи топлива в печь.

Лабораторный контроль качества сырья и продукции. Благодаря лабораторному контролю персонал установок получает дополнительные сведения, позволяющие правильно вести технологический процесс.

В лаборатории исследуют качество нефти, поступающей на перегонную установку, и продукции, уходящей с установки. При анализе нефти определяют ее плотность, содержание солей, воды, светлых фракций. Анализ бензиновых фракций состоит в определении октанового числа, наличия или отсутствия активных сернистых соединений (*проба на медную пластинку*). Проводят также фракционную разгонку бензина. Для средних дистиллятов — керосиновой и дизельной фракции — анализируют фракционный состав, вязкость, температуры вспышки, застывания или помутнения.

Если в результате лабораторного анализа выясняется, что продукция не соответствует нормам, оператор должен немедленно определить причину этого и в случае необходимости изменить режим работы установки или отдельных аппаратов.

На лабораторный анализ затрачивается много времени, его результаты поступают на установку через 1,5—2 ч после отбора пробы, т. е. когда оператор уже не может исправить качество выпущенной за это время продукции. Кроме того, лабораторным контролем занимается большое число людей. Поэтому основное направление технического прогресса и совершенствования установок первичной перегонки состоит в значительном увеличении степени автоматизации, переходе к автоматическому контролю качества продукции.

Разработанные в последние годы анализаторы качества на потоке позволяют не направлять отбираемые пробы сырья и продукции в цеховую или заводскую лабораторию, а получать результат анализа сразу же, непосредственно на установке. В перспективе, связав анализаторы качества с регуляторами технологического режима, можно будет добиться полной автоматизации технологического процесса. Анализаторы качества, определяющие фракционный состав, температуру вспышки, плотность продукта, уже работают на многих установках прямой перегонки.

Организация и учет работы установки. С помощью регистрирующих и показывающих приборов, а также руководствуясь данными лабораторных анализов, оператор имеет возможность непрерывно следить за эксплуатацией установки, соблюдением технологического режима.

Основным документом, в котором определены требования к процессу, является технологический регламент. В регламенте приводится характеристика изготавливаемой продукции, сырья и полуфабрикатов, описание технологического процесса, нормы режима,

описываются возможные неполадки, причины и способы их устранения.

Оперативный документ, находящийся на установке и содержащий основные требования по поддержанию режима технологического процесса, носит название *технологической карты*. Технологическая карта вывешивается на видном месте в операторной установке и служит для старшего оператора и всех работающих на установке основным руководством. Карту для каждой установки пересматривают ежегодно. Обычно в технологических картах приводятся пределы регулирования различных параметров технологического режима.

Текущую работу оператор анализирует с помощью записей о технологическом режиме и качестве сырья и продукции. Запись показателей режима производится с интервалом в два часа в специальном режимном листе. В режимный лист заносят также данные лабораторных анализов. Другим важным документом является вахтенный журнал, куда записывают сведения о регулировке режима в связи с переходом на отбор других нефтепродуктов, о возникающих в ходе вахты нарушениях режима и неполадках в работе установки. На основе вахтенного журнала и режимного листа заступающая на вахту смена знакомится с работой установки в предшествующий период. Соблюдение норм технологического режима контролирует отдел технического контроля (ОТК) завода.

Остановка установки. Плановая остановка на ремонт установки первичной перегонки ведется следующим образом. Постепенно снижают температуру на выходе нефти из печи и уменьшают до 50% производительность установки. После того как температура на выходе из печи снизится до 320 °С, установку переводят на горячую циркуляцию — прием сырья и вывод продуктов прекращается. Затем приостанавливают подачу острого водяного пара в колонны, перекрывают линии перетока боковых фракций из атмосферной колонны в отпарные секции, откачивают оставшиеся в отпарных секциях нефтепродукты в резервуар «некондиции» (некачественного продукта), находящийся в промежуточном парке установки.

Далее останавливают насосы циркулирующих орошений, но подачу острого орошения продолжают еще некоторое время, чтобы постепенно охладить колонну. Прекращение подачи острого орошения и отключение всех насосов и вентиляторов воздушных холодильников проводят после того, как исчезнет уровень жидкости в рефлюксных емкостях.

После снижения температуры на выходе из печи до 250 °С тушат все форсунки и перекрывают задвижки на линиях подачи топлива. Когда температура низа колонны *K-1* и *K-2* снизится до 150—160 °С, горячая циркуляция прекращается.

После того как установка остановлена, проводят тщательную подготовку аппаратуры к ремонту. Аппараты и трубопроводы

освобождают от нефтепродуктов, на трубопроводах устанавливают заглушки, аппараты и трубопроводы продувают водяным паром (пропаривают) и инертным газом. Из подготовленных аппаратов берут пробу воздуха, чтобы убедиться в отсутствии газов. При удовлетворительном анализе отглушают дренажные линии и оформляют документацию на проведение в аппаратах огневых или ремонтных работ.

Пуск установки. Ввод установки в эксплуатацию состоит из следующих этапов: опрессовки аппаратов, холодной и горячей циркуляции, вывода установки на режим. Первоначально на установку принимают воздух для контрольно-измерительных приборов, воду, пар и электроэнергию. Затем проводят промывку и гидравлическое испытание на прочность (опрессовку) аппаратов водой. В зимнее время опрессовку осуществляют сырой нефтью или низкозастигивающими нефтепродуктами. После опрессовки на установку принимают жидкое топливо, реагенты и нефть.

Холодная циркуляция необходима для окончательного выявления неисправностей, регулирования работы насосов и отладки приборов контроля и автоматики. При холодной циркуляции нефть сырьевым насосом прокачивается через основную аппаратуру и возвращается во всасывающую линию сырьевого насоса.

Горячая циркуляция предназначена для плавного прогрева аппаратуры и оборудования, удаления из системы воды; ее проводят по схеме холодной циркуляции. Сначала продувают паром топочные камеры печей, затем разжигают печи, постепенно поднимая температуру на выходе из *П-1* и в колоннах. После достижения на верху колонн температуры 85—100 °С начинается испарение воды из системы. Сигналом об окончании выпарки воды является резкое повышение температуры верха колонн. При повышении температуры верха *К-1* и *К-2* до 120—130 °С на верх этих колонн подают орошение и включают системы автоматического регулирования температуры верха.

Регулируя расход орошения, устанавливают заданную температуру верха колонн, после чего налаживают работу систем циркулирующих орошений. Когда температура низа *К-1* и *К-2* достигнет соответственно 200 и 300 °С, на установку подают свежее сырье, открывают задвижки между атмосферной и отпарными колоннами.

По мере появления уровня жидкости в отпарных колоннах включают насосы откачки. Однако керосиновые и дизельные фракции не сразу выводят в товарные резервуары, а первоначально сбрасывают в сырье установки. Так поступают до тех пор, пока не будет получено подтверждение из лаборатории, что эти фракции по качеству соответствуют нормам.

Мощные комбинированные установки первичной переработки нефти пускают в эксплуатацию поблочно: сначала проводят пуск блока атмосферной перегонки, затем блоков стабилизации и вторичной перегонки, вакуумного блока.

§ 31. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА

В результате нарушений технологического режима, несоблюдения правил безопасности при эксплуатации нефтеперерабатывающих производств происходят аварии, несчастные случаи, у работающих развиваются профессиональные заболевания.

Источники опасности при переработке нефти и газа. Аварии и несчастные случаи вызываются следующими причинами.

1. Нефть и все нефтепродукты являются горючими веществами и, кроме того, при определенной температуре способны самовоспламениться. При первичной переработке и в некоторых других процессах нефтепродукты нагреваются до температур, близких и даже превышающих температуру самовоспламенения. В то же время на установках имеются источники открытого огня — трубчатые печи.

2. В технологических процессах переработки нефти и газа участвует большое количество продуктов, пары которых могут создавать с воздухом взрывоопасные смеси. Такие смеси образуются в закрытых помещениях, каналах, внутри аппаратов. При наличии импульса воспламенения, например искры, смеси взрываются. Источниками импульса воспламенения могут быть искры от неисправного или непригодного для работы во взрывоопасных помещениях электрооборудования, открытый огонь, возникающий при соприкосновении пожароопасной среды с нагретыми поверхностями и т. п. Взрывы и пожары могут вызываться так называемым статическим электричеством, которое возникает при трении друг о друга двух диэлектриков или диэлектриков об металл. На НПЗ статическое электричество может появиться при перекачке нефти по трубопроводам и резиновым шлангам, переливании нефтепродуктов из сосуда в сосуд, транспортировании сыпучих продуктов по транспортерам и т. д. Источником воспламенения также являются разряды атмосферного электричества — молнии.

3. Существует возможность разрыва аппаратов и трубопроводов из-за внезапного повышения в них давления.

4. Нефть, нефтепродукты и большинство реагентов, применяемых на НПЗ, относятся к числу вредных веществ, обладающих токсическими свойствами.

5. На технологических установках имеется большое число электродвигателей, осветительных приборов и других электрических устройств. При неправильном обращении с электрическим током возможны электрические удары, когда током поражается весь организм, и электротравмы, результатом которых являются местные поражения тела — ожоги.

6. На НПЗ имеются аппараты большой высоты, механизмы с быстро движущимися частями (муфты сцепления центробежных насосов, лопасти вентиляторов аппаратов воздушного охлаждения и др.), и поэтому возможны травмы обслуживающего персонала из-за неумелого обращения с оборудованием и приспособлениями или их неисправности.

Основные меры борьбы с опасностями. Для предотвращения аварий и несчастных случаев на установках переработки нефти необходимо обеспечить безусловное выполнение всеми работающими норм и правил техники безопасности. Все поступающие на работу обязательно проходят инструктаж по технике безопасности, пожарной и газобезопасности, изучают существующие инструкции. Особое внимание при эксплуатации установок должно быть обращено на герметизацию аппаратов и трубопроводов, контроль за исправным состоянием приборов автоматического регулирования.

При проектировании и эксплуатации заводов предусматривают следующие мероприятия по технике безопасности и охране труда.

1. Для исключения переброски огня в случае пожара с одного объекта на другой между производствами выдерживают противопожарные разрывы. Технологические установки и объекты общезаводского хозяйства оборудуют стационарными и передвижными средствами пожаротушения.

2. В помещениях, где возможно возникновение взрыво- или токсически опасных концентраций продуктов устанавливают специальные приборы, которые сигнализируют о том, что концентрация взрывоопасных или токсических веществ приближается к максимально допустимому значению.

3. Все аппараты, работающие под давлением выше 0,07 МПа, снабжают предохранительными клапанами, которые открываются при опасном превышении давления в аппарате и сбрасывают избыточное количество газа или жидкости.

4. Для обеспечения безопасной работы предусматривают ряд специальных мероприятий: например, насосы, перекачивающие нефтепродукты, устанавливают на открытом воздухе, что позволяет отказаться от сооружения специальных зданий — насосных, которые ранее были основным очагом возникновения взрывов и пожаров.

5. Чтобы предотвратить несчастные случаи во время ремонта, проектами установок предусматриваются стационарные и передвижные механизмы: кран-балки для ремонта насосов, кран-укоины на колонных аппаратах, экстракторы для выемки трубных пучков из теплообменников.

Предупреждение и ликвидация аварий. Аварии на установках являются в первую очередь результатом нарушения технологического режима, правил эксплуатации установок, правил и норм пожарной безопасности при работе с огне- и взрывоопасными веществами. Причиной аварии бывает также прекращение подачи на установку сырья, пара, топлива, воды, электроэнергии.

При прекращении подачи сырья установку следует перевести на горячую циркуляцию. Если прекратилась подача электроэнергии, то следует немедленно провести аварийную остановку. В этом случае последовательно выполняют следующие операции: тушат форсунки печей, перекрывают задвижки на приемных и нагнетательных линиях насосов, тщательно наблюдая за давлением

в аппаратах. Необходимо отключить все электродвигатели и прочее электрооборудование, чтобы при восстановлении подачи электроэнергии не произошел самопроизвольный пуск. После возобновления подачи электроэнергии установку выводят на нормальный режим согласно пусковой инструкции.

Прекращение подачи водяного пара — очень серьезная авария, так как при этом установка лишается основного средства пожаротушения. Если пар отсутствует в течение длительного времени, также должна быть проведена аварийная остановка.

Частой причиной аварии на установках является прогар труб в печах.

Порядок ликвидации аварий подробно излагается в производственных инструкциях и, в частности, в плане ликвидации аварий на установке, инструкциях по технике безопасности и пожарной безопасности.

§ 32. ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ УСТАНОВОК ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ

Об эффективности работы перегонных установок судят по таким показателям, как производительность установки, продолжительность безостановочного пробега, глубина отбора целевых фракций (в процентах от потенциального содержания этих фракций в нефти), качество получаемой продукции, соблюдение норм и экономия в расходовании пара, воды, электроэнергии, реагентов.

Примерные технико-экономические показатели установок первичной переработки нефти приводятся ниже (в расчете на 1 т нефти):

	ЭЛОУ-АВТ мощностью 3 млн. т/год	ЭЛОУ-АВТ мощностью 6 млн. т/год
Пар, кг	73,0/32,6	49,2/1,1
Вода обратная, м ³	8,4	4,8
Электроэнергия, МДж	37,4	37,4
Жидкое топливо, т	30,3	33,4

Примечание. В числителе указан общий расход пара в знаменателе — то количество, которое надо подать со стороны остальной потребности в паре удовлетворяется за счет выботки в котлах-утилизаторах.

Увеличением продолжительности безостановочной эксплуатации, ростом производительности установки, снижением расхода энергоресурсов добиваются снижения себестоимости продукции, повышения производительности труда.

Значительное увеличение мощности достигается в результате реконструкции и модернизации действующих установок. Основные направления реконструкции: увеличение поверхности теплообменной аппаратуры, установка более мощных электродвигателей к насосам, размещение дополнительных труб в печах, замена некоторых устаревших видов оборудования (например, погружных

конденсаторов аппаратами воздушного охлаждения, паровых насосов — насосами с электродвигателями и т. д.).

Такой путь наращивания мощностей по первичной перегонке нефти весьма эффективен. Увеличение мощности установки АТ-6 на 30—35% за счет ее реконструкции обеспечивает по сравнению со строительством отдельной новой установки: рост производительности труда в 1,3 раза, снижение удельных капитальных затрат на 25%, а удельных эксплуатационных расходов — на 6,5%.

Основные направления совершенствования установок первичной переработки нефти состоят в следующем: обеспечение высокого отбора от потенциала светлых нефтепродуктов и масляных дистиллятов, повышение качества дистиллятов (без налегания соседних фракций по температурам кипения), повышение коэффициента использования энергоресурсов за счет более полного использования теплоты отходящих потоков, сокращение удельных расходов топлива, электроэнергии, воды, воздуха, реагентов, использование более эффективного оборудования, внедрение прогрессивных средств контроля и автоматики, схем комплексной автоматизации управления процессами.

§ 33. ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

В некоторых случаях фракции, полученные при первичной перегонке, требуется разделить на более узкие погоны, каждый из которых затем используется по своему назначению. Такое разделение проводится на отдельных установках вторичной перегонки или блоках, которые включаются в состав установок АВТ и АТ. Блоки или самостоятельные установки вторичной перегонки бензина построены почти на всех НПЗ.

Вторичная перегонка бензина

Сырье и продукция. Сырьем установки является широкая бензиновая фракция, прошедшая стабилизацию. Продукцией установки служат следующие бензиновые фракции:

1) н. к. — 62°C — используется как необходимый компонент автомобильного бензина, обеспечивающий его пусковые свойства (см. § 15); состоит из пентанов и изогексана, содержит также некоторое количество бутана и гексана;

2) 62—85°C — сырье для получения бензола на установках платформинга (см. § 54);

3) 85—105°C — сырье для получения толуола на установках платформинга;

4) 105—140°C — сырье для получения ксилолов на установках платформинга;

5) 140—180°C — используется как компонент авиационного керосина или как сырье установок каталитического реформинга для повышения октанового числа.

Технологическая схема установки. Схема установки вторичной перегонки бензина приводится на рис. 36. Бензиновая фракция н. к. — 180°C через теплообменник *Т-1* поступает в колонну *К-1*, верха которой отгоняется фракция н. к. — 85°C . Эта фракция затем поступает в колонну *К-2*, где делится на две фракции — н. к. — 62°C и $62-85^{\circ}\text{C}$.

I — фракция н. к. — 180 °С; *II* — фракция 105–140 °С; *III* — фракция 85–105 °С; *IV* — фракция н. к. — 62 °С; *V* — фракция 140–180 °С; *VI* — фракция 62–85 °С.

Тепло, необходимое для осуществления процесса ректификации в колоннах *K-1*, *K-2*, *K-3*, сообщается в нагревательных змеевиках печей *П-1* и *П-2*, через которые прокачивается циркулирующий продукт с низа колонн. Нагретый рециркулят возвращается в виде парожидкостной смеси или бензиновых паров под нижнюю тарелку соответствующей колонны.

Верхние продукты ректификационных колонн *К-1*, *К-2*, *К-3* конденсируются в водяных кожухотрубчатых конденсаторах *ХК-1*, *ХК-2* и *ХК-3*. Конденсаты собираются в рефлюксных емкостях *Е-1*, *Е-2*, *Е-3*, из которых частично возвращаются в колонны в качестве острого орошения. Балансовое количество подается на

дальнейшую переработку (верхний продукт *K-1*) или выводится с установки (верхние продукты *K-2*, *K-3*).

Технологический режим. Технологический режим зависит от пределов перегонки получаемых фракций. Ниже приводятся показатели режима при получении фракции 85—120 °С с верха *K-3*:

Температура, °С	Давление, МПа		
верха <i>K-1</i>	104	<i>K-1</i>	0,23—0,28
низа <i>K-1</i>	170	<i>K-2</i>	0,18—0,22
верха <i>K-2</i>	78	<i>K-3</i>	0,02—0,06
низа <i>K-2</i>	122		
верха <i>K-3</i>	105		
низа <i>K-3</i>	168		
вывода бокового погона	130		

**Материальный баланс установки при переработке
фракции н. к. —180 °С ромашкинской (I)
и самотлорской (II) нефтей [в % (масс.)]**

	I	II
<i>Поступило:</i>		
Бензиновая фракция н. к. —180 °С .	100,0	100,0
<i>Получено:</i>		
Фракция н. к. —62 °С	10,6	21,9
62—85 °С	14,4	12,9
85—105 °С .	15,6	12,5
105—140 °С	24,8	23,8
140—180 °С	33,9	28,2
Потери	0,7	0,7
<i>Итого</i>	100,0	100,0

Вторичная перегонка масляных фракций

В состав комплексов по производству масел входят вакуумные установки вторичной перегонки. На этих установках широкая фракция, прошедшая несколько ступеней очистки (см. гл. X), делится на два или три компонента более узкого состава. Из этих фракций путем смешения получают затем масла специальных сортов. Существуют также установки вакуумной перегонки гачей, на которых промежуточный продукт производства парафинов — гач (см. гл. XI) также делится на узкие фракции, используемые затем при производстве парафинов.

Вакуумные установки вторичной перегонки масел и гачей имеют вакуумную колонну, печь, теплообменники и насосы.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ§ 34. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

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 *крекинга* (от английского глагола *to crack* — расщеплять), *коксование* и *пиролиз* (от греческого *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 используются 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 °С.

Процесс *пиролиза* осуществляется при 700—900 °С 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 реформированием 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 °С и предназначается для получения ацетилена, водорода и сажи.

§ 35. 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 энергий 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.

Напомним, что 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 $\Delta G = 0$. Отсюда ясно, что чем больше абсолютное значение ΔG со знаком плюс, тем менее осуществима, с термодинамической точки зрения, данная реакция.

Итак, 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 га-

* До недавнего времени эта термодинамическая функция называлась изменением свободной энергии или изобарно-изотермическим потенциалом и обозначалась как ΔZ . Замена на ΔG произведена в соответствии с рекомендацией международных химических организаций.

зовых 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 ($\Delta G_{\text{обр}}^0$) с учетом стехиометрических коэффициентов уравнения реакции.

Символом $\Delta G_{\text{обр}}^0$ 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 °С эта зависимость приближенно имеет линейный характер:

$$\Delta G_T = A + BT$$

В таблицах термодинамических величин приводятся данные для углеводородов и других веществ по $\Delta G_{\text{обр}}^0$ при различных температурах (табл. 6).

Зная $\Delta G_{\text{обр}}^0$ при двух температурах, можно для любых исследуемых реакций углеводородов нефти (для которых имеются табличные данные по $\Delta G_{\text{обр}}^0$) 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.

Например, для реакции распада гептана на бутилен и пропан



пользуясь данными табл. 6, находим для температуры 25 °С (298,16 К):

$$\begin{aligned} \Delta G_{298} &= \Delta G_{\text{обр}}^0 \text{C}_4\text{H}_8 + \Delta G_{\text{обр}}^0 \text{C}_3\text{H}_8 - \Delta G_{\text{обр}}^0 \text{C}_7\text{H}_{16} = \\ &= 71\,531 - 23\,498 - 8119 = 39\,914 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

Так как ΔG положительно, то реакция при комнатной температуре не пойдет.

Находим теперь значение коэффициентов A и B , составляя два уравнения для ΔG_{298} и ΔG_{800} , пользуясь снова данными табл. 6:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_{298} &= A + B \cdot 298 = 39\,914 \\ \Delta G_{800} &= A + B \cdot 800 = -31\,607 \end{aligned} \right\}$$

Решая эту систему, находим $A = 82\,393$ и $B = -142,5$. Следовательно, уравнение зависимости ΔG от температуры для данной реакции имеет вид:

$$\Delta G = 82\,393 - 142,5T$$

Полагая теперь $\Delta G = 0$, определяем температуру, при которой система находится в химическом равновесии: $T = 82\,393/142,5 = 578$ К или 305 °С.

Энергия Гиббса образования $\Delta G_{\text{обр}}^0$ (в кДж/моль)
некоторых углеводородов при разных температурах
(данные Россини и др.)

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	245,439	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	301,663	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

Таким образом, при $T > 305^\circ\text{C}$ реакция распада гептана становится более термодинамически вероятной.

Подсчитаем теперь значения K_p для разных температур из выражения

$$\lg K_p = -\Delta G/19,13T$$

и сведём все данные

T , К	298	578	800
T , $^\circ\text{C}$. .	25	305	527
ΔG , кДж/моль	39,904	0	-31,607
$\lg K_p$	-6,99	0	2,06
K_p	$1,2 \cdot 10^{-8}$	1	114,8

Константа равновесия для этой реакции имеет вид:

$$K_p = \frac{p_{\text{C}_4\text{H}_8} p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p_{\text{C}_7\text{H}_{16}}}$$

Принимая за x мольную долю гептана, прореагировавшего к моменту установления равновесия ($\Delta G = 0$), выражаем парциальные давления через мольные доли

$$p_{C_4H_{10}} = p_{C_3H_8} = \frac{x}{1+x}; \quad p_{C_7H_{16}} = \frac{1-x}{1+x}$$

так как в смеси имеется x молей бутена, x молей пропана и $1-x$ молей гептана, а всего $1+x$.

Подставляя эти значения в выражение для K_p , находим x , т. е. парциальные давления пропана, бутана и гептана, или, что то же самое, их равновесные концентрации при разных температурах. Получаем:

Температура, °C	25	304	527
Концентрация, %			
C_3H_8	0,011	41,0	49,92
C_4H_{10}	0,011	41,0	49,92
C_7H_{16}	99,978	18	0,16

В разобранный примере мы имели дело с эндотермической реакцией распада, которая идет с поглощением тепла. Обобщая, можно сделать заключение, что для всех эндотермических реакций при увеличении температуры *сверх* определенного предела (при $\Delta G = 0$) равновесие реакции смещается слева направо, т. е. в сторону образования продуктов реакции. Такие реакции можно назвать принципиально высокотемпературными (рис. 37, б). Наоборот, для большинства реакций синтеза, таких, как гидрирование, алкилирование, полимеризация, являющихся экзотермическими, имеет место обратная картина, и они могут быть названы принципиально низкотемпературными. При падении температуры *ниже* определенного предела (при $\Delta G = 0$) их термодинамическая вероятность растет (рис. 37, а).

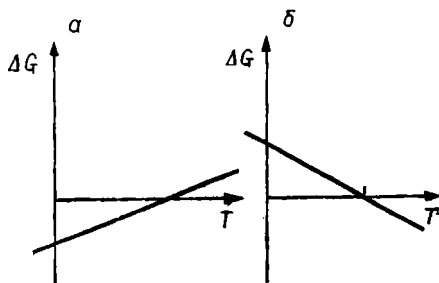


Рис. 37. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры для экзотермических (а) и эндотермических (б) реакций.

Для реакций, идущих с увеличением или уменьшением объема, на состояние равновесия оказывает влияние не только температура, но и давление. Приблизительно 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.), термодинамическая вероятность увеличивается с понижением давления. Для реакции изомеризации и других, протекающих без изменения объема, давление не оказывает влияния на величину ΔG и K_p .

Итак, термодинамический анализ позволяет выяснить направление обратной 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 :

$$\frac{C_0 - C}{C_0}$$

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 и 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 уравнениям первого порядка, для которых константа скорости k определяется через концентрации C_0 и C и время реакции τ :

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$$

Энергия активации реакций крекинга, определяющая их скорость, 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:

Н—Н	436	С=С	610
С _{алиф} —С _{алиф}	298	С≡С	836
С _{алиф} —С _{ар}	332	С _{алиф} —Н	392
С _{ар} —С _{ар}	407	С _{ар} —Н	426

Однако следует иметь в виду, что энергии связи С—С и С—Н в молекулах не однозначны. На их значение влияет строение молекулы и местоположение данной связи в молекуле. Опытные данные, например, показывают, что отрыв водорода легче всего

происходит от третичного атома углерода $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—СН} \\ \diagdown \end{array}$, несколько труднее от вторичного $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—СН}_2 \\ \diagdown \end{array}$, еще труднее от первичного —СН₃.

Наименьшая вероятность отрыва водорода у метана СН₄. В ряду углеводородов С_nН_{2n+2} связь С—С 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, нафтены, ароматические, нафено-ароматические, полициклические ароматические.

§ 36. МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ УГЛЕВОДОРОДОВ

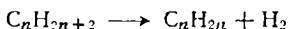
Термические превращения нефтяных фракций — весьма сложный химический процесс. Сырье состоит из большого числа индивидуальных компонентов. Совершенно очевидно, что предсказать или проследить судьбу каждого компонента сырья при воздействии высоких температур невозможно. Поэтому на практике о результатах 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 С—С, с образованием алкена и алкана:

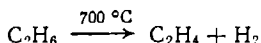


Полученные предельные осколки вновь распадаются на алкен и алкан. Низкомолекулярные углеводороды—этан, пропан и бутаны — могут также дегидрироваться:

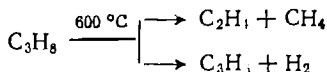


В результате в газах накапливается водород. Распад алканов может происходить по всем связям С—С. Место разрыва, а следовательно, преимущественное образование тех или иных продуктов реакции зависят от температуры и давления. Чем выше температура и ниже давление, тем место разрыва углеродной цепи все больше 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.

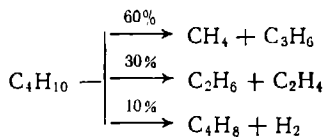
В ряду алканов метан является наиболее термически устойчивым, так как в нем отсутствуют связи С—С. Разложение метана на углерод и водород возможно при очень высоких температурах (примерно 1500°C). Распад этана, пропана и бутанов изучали многие исследователи. Для этана характерна реакция дегидрирования:



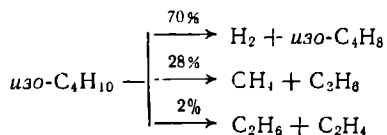
Пропан примерно в равной степени реагирует по двум направлениям



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



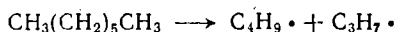
Изобутан, наоборот, при этих температурах в основном дегидрируется:



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

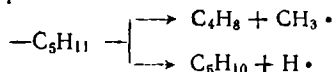
Написанные выше схемы химических реакций распада алканов не раскрывают еще всей сложности механизма процесса образования водорода, предельных и непредельных осколков. Большинство ученых считает, что распад алканов имеет *цепной характер* и подчиняется теории свободных радикалов, выдвинутой Ф. О. Райсом и С. К. Райсом. Кратко эта теория сводится к следующему.

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



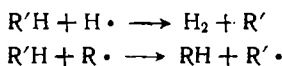
2. Доказано, что при температуре около 600 °C и при атмосферном или пониженном давлении радикалы метил($\text{CH}_3\cdot$) и этил($\text{C}_2\text{H}_5\cdot$) способны к кратковременному самостоятельному существованию. При повышенных давлениях этой способностью обладают радикалы и большей молекулярной массы. Ненасыщенные вещества со свободной валентной связью, не распадающиеся мгновенно на более устойчивые соединения, называются *свободными радикалами*. К ним относится также и водородный радикал $\text{H}\cdot$.

3. 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:

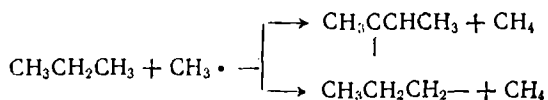


При этом, как видно, концентрация свободных радикалов в реакционной смеси повышается.

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

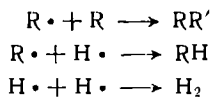


Единственным результатом соударения свободного радикала с молекулой сырья будет отрыв водорода от предельного углеводорода. С разной степенью вероятности этот отрыв будет происходить от третичных, вторичных и первичных атомов углерода, порождая радикалы различного строения, например при пиролизе пропана:



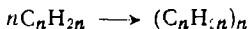
При 600°C вероятность реакции свободных радикалов с водородом по месту вторичных и первичных атомов углерода находится в соотношении 1:2. Время жизни свободных радикалов очень мало, порядка $10^{-3} \div 10^{-4}$ с, так как за это время они успевают встретиться с неразложившимися молекулами сырья. Энергия 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.

5. 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:



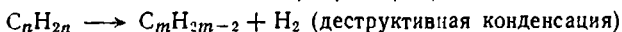
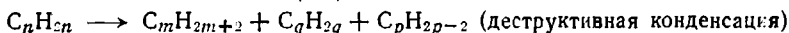
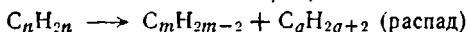
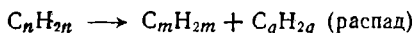
В конечном итоге в продуктах реакции накапливаются устойчивые при данной температуре предельные и непредельные углеводороды, а также молекулярный водород.

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

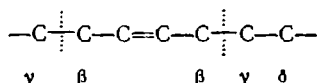


Чем выше давление, тем глубже идет полимеризация. Однако при повышении температуры термодинамическая вероятность полимеризации резко падает и равновесие смещается в обратную сторону. Чем больше время пребывания сырья в зоне высоких температур, тем глубже идет распад продуктов уплотнения. В обычных условиях 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:



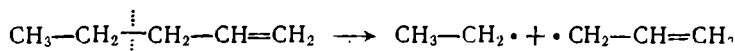
Анализ энергетических особенностей молекулы олефина показывает, что наименьшей энергией диссоциации обладает связь С—С, находящаяся в β-положении по отношению к двойной связи:



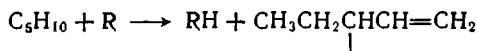
Это так называемое *правило β-связи* определяет наиболее вероятное место распада в углеродной цепи. Заметим тут же, что в различных реакциях отрыв водорода от атома углерода также идет легче от β-углерода.

Термическая устойчивость высших олефинов близка к устойчивости алканов.

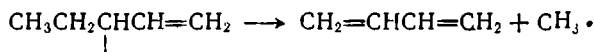
Механизм распада алкенов, так же как и алканов, имеет цепной характер. Первичный распад по β-связи дает начало двум радикалам. Так, для пентена:



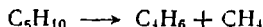
Далее



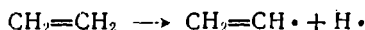
Радикал $C_5H_9\cdot$ весьма неустойчив и сразу распадается на бутадиен и радикал метил:



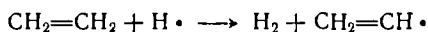
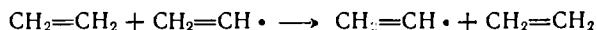
Дальнейшее развитие цепной реакции идет через радикал метил. Этот механизм хорошо объясняет получение из пентена бутадиена и метана:



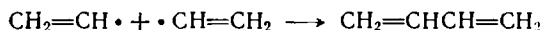
При более высоких температурах (600—700 °С) аналогичные реакции осуществляются и для низших олефинов C_2 — C_4 . Так, из этилена получается бутадиен и водород. Эта реакция характерна для пиролиза:



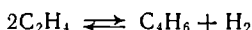
Связь $C=C$ прочнее связи $C-H$, поэтому первичный распад приводит к образованию радикала винила и водородного атома. Свободные радикалы реагируют с этиленом:



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



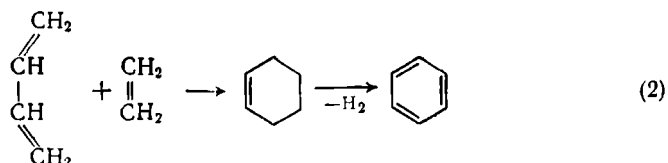
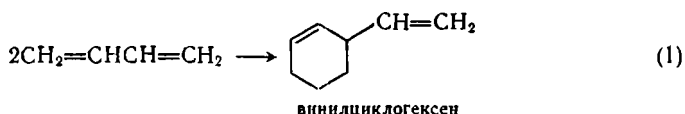
Суммарно реакция выражается уравнением:



Условия пиролиза (температура до $700^\circ C$ и низкое давление) способствуют также протеканию реакций дегидрирования алкенов:



Итак, в продуктах пиролиза накапливаются диолефины. Эти углеводороды весьма склонны при температурах около $700^\circ C$ к уплотнению путем полимеризации (1) и конденсации с алкенами (2) 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 нафтяных. Для нафтяных углеводородов наиболее характерны следующие типы превращения при высоких температурах:

1) деалкилирование или укорочение боковых парафиновых цепей;

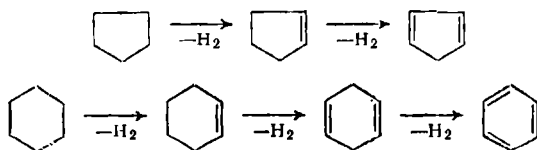
2) дегидрирование кольца с образованием циклоолефинов и ароматических углеводородов;

3) частичная или полная дециклизация полициклических нафтенов после деалкилирования;

4) распад моноциклических нафтенов 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 алкилнафтенов. 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 отщепляется 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:



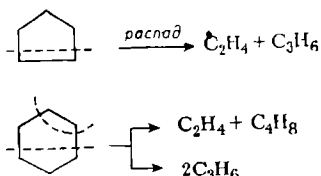
Бикиклические нафтенy при этой реакции могут дать начало углеводородам рядов тетралина и нафталина. При пиролизе дегидрирование шестичленных нафтенов наряду с диеновым синтезом является наиболее вероятным путем глубокой ароматизации сырья.

Дециклизация полициклических нафтенов приводит к последовательному упрощению молекул и сопровождается деалкилированием. Схематично эти превращения можно представить в следующем виде:

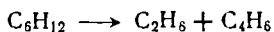


Одновременно (особенно при высоких температурах) протекают реакции дегидрирования. Циклопентан, циклогексан и их

ближайшие гомологи при 550—600 °С распадаются на два непредельных осколка:



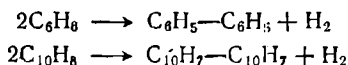
Распад не имеет цепного характера. Термодинамически кинетически реакция распада конкурирует с реакцией дегидрирования. Поэтому в продуктах крекинга можно обнаружить в сравнимых количествах и непредельные, и ароматические углеводороды. При 700—800 °С циклогексан распадается иначе, с образованием бутадиена



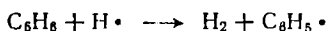
Крекинг ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды наиболее термически устойчивы. Поэтому они накапливаются в жидких продуктах крекинга тем в больших количествах, чем выше температура процесса. При пиролизе ароматические углеводороды являются главной составной частью так называемой *смолы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

Голоядерные углеводороды любой степени цикличности (бензол, нафталин, антрацен и др.), так же как и алкилированные углеводороды с короткими боковыми цепями, практически не подвергают 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:



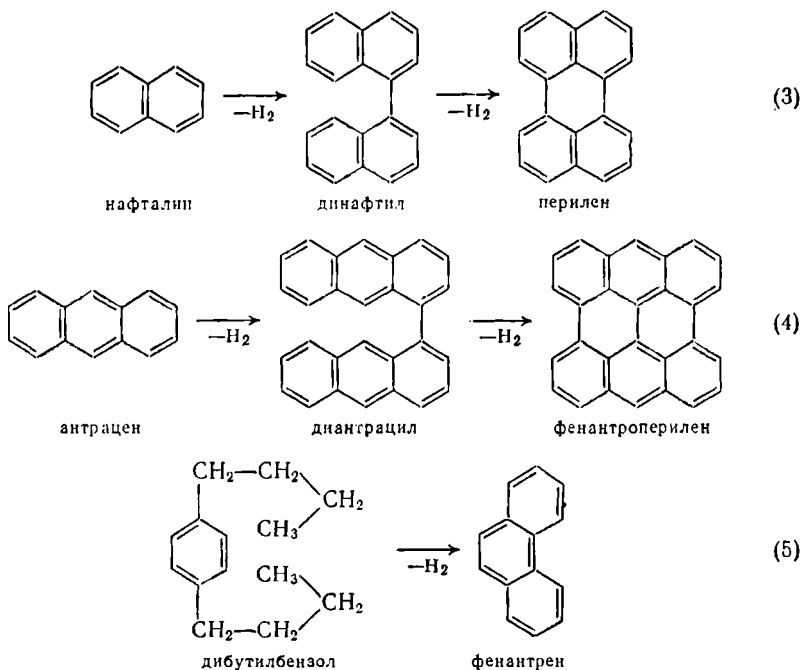
Эти реакции, согласно воззрениям Тиличеева, также легко объясняются радикально-цепным механизмом. Образующийся радикал водорода $\text{H}\cdot$ порождает ароматические радикалы



которые в дальнейшем рекомбинируют, что и приводит к образованию конденсированных молекул.

Развитие реакций конденсации разнообразных циклических углеводородов приводит в конечном итоге к образованию карбои-

дов (кокса). Постепенное увеличение молекулярной массы, повышение содержания углерода и потерю водорода в результате конденсации ароматических структур можно изобразить следующими схемами:



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

Итак, мы видим, что 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.

Что касается сернистых соединений, присутствующих в сырье для крекинга и пиролиза, то они либо разлагаются с выделением сероводорода, меркаптанов и углеводородных осколков (см. § 7), 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, дециклизация нафтеносодержащих.

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.

§ 37. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

При любом термическом процессе в результате переработки образуются газы, бензин, средние дистиллятные фракции (керосино-газойлевые), 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 °С. 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 изменением давления 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 смешаннофазном 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 максимального 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*).

§ 38. ПРОДУКТЫ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА, РЕЖИМ И МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

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. Состав газа термического крекинга приведен в табл. 15 (см. гл. VIII). 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 наftenовые 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 происхождения, 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.

Ниже представлена схема кренинга с рециркуляцией:



Отношение количества рецикулята и свежего сырья называется коэффициентом рециркуляции K_1 . Отношение всей загрузки

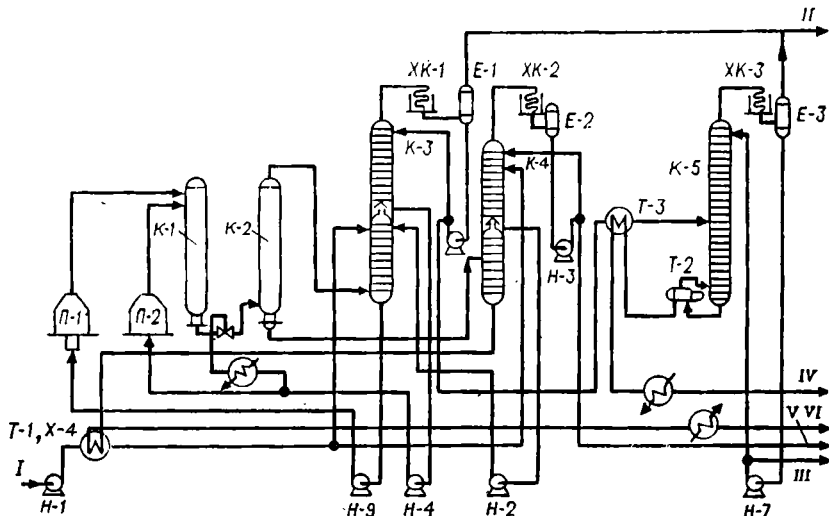


Рис. 38. Технологическая схема установки термического крекинга:
I—сырье; II—газ; III—головка стабилизации; IV—стабильный бензин; V—керосно-
газойлевая фракция; VI—крекинг-остаток.

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 рис. 38 приводится технологическая схема установки термического крекинга.

Тяжелый остаток (мазут или гудрон) насосом *H-1* забирают из промежуточных парков установки, затем он проходит через теплообменник *T-1*, где подогревается за счет тепла крекинг-остатка, и затем делится на два потока. Один из потоков идет в нижнюю часть колонны *K-3*, а второй — в верхнюю часть испарителя

низкого давления *К-4*. Поток сырья, поступивший в *К-4*, обогащается там тяжелыми газойлевыми фракциями и насосом *Н-2* подается в *К-3*. Сырье с низа *К-3* печным насосом *Н-9* подается в печь тяжелого сырья *П-1*.

Колонна *К-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. Скапливающаяся на глухой тарелке жидкость забирается насосом *Н-4* и подается на глубокий крекинг в печь легкого сырья *П-2*.

Предварительной подачей сырья в ректификационную колонну и смешением его с продуктами реакции одновременно решается несколько задач: используется тепло продуктов реакции, от сырья отгоняются легкие фракции, охлаждаются продукты реакции.

Продукты крекинга, выходящие из *П-1* и *П-2*, объединяются и поступают в реакционную выносную камеру *К-1*, откуда переходят в испаритель высокого давления *К-2*. Здесь от парожидкостной смеси, которую представляет поток, выходящий из печей, отделяется жидкость — крекинг-остаток. Крекинг-остаток самотеком поступает в испаритель низкого давления *К-4*.

В *К-4* из крекинг-остатка за счет снижения давления выделяются пары газойлевой фракции. Подобно колонне *К-3* испаритель *К-4* делится на две части глухой тарелкой. Пары керосино-газойлевой фракции, которые отделяются от крекинг-остатка в нижней части *К-4*, через глухую тарелку попадают в верхнюю часть, где встречаются с движущимся навстречу жидким сырьем. Контактная с сырьем, пары керосино-газойлевой фракции частично конденсируются.

Несконденсировавшаяся часть газойля уходит с верха *К-4* и, пройдя конденсатор-холодильник *ХК-2*, через емкость *Е-2* выводится с установки. Часть газойля используется для орошения *К-4*.

Поток паров из верхней части испарителя *К-2* поступает на разделение в ректификационную колонну *К-3*. С верха этой колонны уходят бензиновые фракции и газ. Верхний продукт *К-3* охлаждается в конденсаторе-холодильнике *ХК-1* и разделяется.

С низа колонны *К-3* уходят тяжелые фракции, которые совместно со свежим сырьем возвращаются на повторный крекинг. Эти фракции являются рециркулятом печи тяжелого сырья *П-1*.

Легкие газойлевые фракции, как уже указывалось выше, с глухой тарелки колонны *К-3* поступают на крекинг в *П-2*.

На некоторых НПЗ установки термического крекинга реконструированы и работают в режиме легкого крекинга, предназначенного для получения маловязких 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. Ниже приводится технологический режим установки термического крекинга:

	Температура, °С	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	} 0,85—1,2
низ	460—470	
Испаритель высокого давления К-2		
верх	455—460	} 0,85—1,2
низ	430—440	
Ректификационная колонна К-3		
низ	390—410	} 0,8—1,2
аккумулятор сырья	280—320	
верх	210—220	
Испаритель низкого давления К-4		
низ	400—415	} 0,15—0,3
аккумулятор сырья	280—300	
верх	120—200	

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 рециркулята 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 °С.

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 проектном режиме на прямомгонном мазуте (фракция выше 350 °С) сернистой нефти (I) и смеси 75% гудрона (фракция выше 500 °С) и 25% тяжелого газойля каталитического крекинга (II) и при работе в режиме висбрекинга на гудроне (фракция выше 460 °С) арланской нефти (III):

	I	II	III
<i>Поступило:</i>			
Сырье	100,0	100,0	100,0
<i>Получено:</i>			
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 °С)	5,3	3,9	—
Крекинг-остаток	66,3	74,4	86,8
Потери	1,6	1,6	1,2
Итого	100,0	100,0	100,0

§ 39. ОСНОВНАЯ АППАРАТУРА И ЭКСПЛУАТАЦИЯ 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 °С 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 обрабатывается 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 газолевые 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, коксуюемость, плотность. Коксуюемость 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 сут. 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 сут.

Чтобы уменьшить отложения кокса, на установках термического крекинга внедрена подача в сырье перед печью небольшого количества турбулизирующего, т. е. ускоряющего скорость движения потока вещества — воды. Попадая в поток сырья, имеющий температуру 390—400 °С, 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.

§ 40. НАЗНАЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ТИПЫ УСТАНОВОК КОКСОВАНИЯ 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 деструктив-

ного 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. 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 °С начинается выделение дистиллятных паров, которое усиливается по мере разогревания куба. После того как температура в паровой зоне куба достигнет 445—460 °С, начинается ее снижение.

Понижение температуры говорит о том, что выделение погоннов 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 подается сначала водяной пар, а затем воздух. Когда температура кокса понизится до 150—250 °С, 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 °С 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. 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 прокали 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 коксумость, содержание серы и золы, вязкость.

Остатки, являющиеся сырьем коксования, состоят из высокомолекулярных углеводородов, смолисто-асфальтеновых веществ, карбенов и карбондов. Соотношение между составляющими сырья зависит от происхождения нефти, температуры и продолжительности процесса, при котором был получен остаток. Коксумость и, следовательно, выход кокса при коксовании тем выше, чем больше в сырье смолисто-асфальтеновых веществ. Как, правило, коксумость крекинг-остатка выше, чем гудрона. Экономически целесообразно, чтобы коксумость сырья была не менее 10%. Однако если в сырье слишком много смолисто-асфальтеновых веществ и коксумость превышает 20%, то это приводит к быстрому закоксовыванию печей нагрева сырья, а значит и частым остановкам установок.

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.

Керосино-газойлевые фракции (180—350 °С, 350—450 °С) используются как компоненты газотурбинного топлива и сырье каталитического крекинга. Фракция 180—350 °С может быть направлена в дизельное топливо.

Тяжелый газойль (фракция выше 450 °С) 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 нашей стране производство кокса за 10 лет (с 1966 г. по 1976 г.) увеличилось более, чем в 5,5 раза.

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляют различные требования. Основными показателями качества кокса

ТАБЛИЦА

**Свойства коксов, полученных методом замедленного коксования
из различных видов сырья**

Показатели	Гудрон котур- тепной нефти	Крекинг- остаток волгоград- ских нефтей	Крекинг- остаток татарских нефтей	Гудрон и асфальт ферганских нефтей
<i>Сырье</i>				
Плотность ρ_4^{20}	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
зола	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 карбониды	—	0,3	0,2	—
<i>Кокс</i>				
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
зола	0,43—0,5	0,25—0,47	0,46—0,49	0,38—0,42
летучих	8,7—10,2	8,0—9,5	6,8—7,2	6,8—9,3
Механическая				
прочность, МПа	4,0—5,7	3,5—4,6	5,3—6,0	9,0

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), среднесернистые (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), среднезольные (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 табл. 7. Выход и качество кокса зависят также от процесса его получения. Характеристика коксов, полученных различными процессами коксования, приводится в табл. 8. Кубовый кокс лучше, чем кокс замедленного коксования, так как он содержит меньше летучих веществ, золы и влаги.

ТАБЛИЦА 8

Выход и характеристика кокса различных процессов коксования

Кокс	Выход кокса % (масс.)	Содержание, % (масс.)			
		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					
фракция выше 25 мм	20—22	3	0,5—0,6	1,3—1,5	7—9
(КЗ-25)			0,7	1,5	9,5
6—25 мм (КЗ-6)			0,8	1,5	10
0—6 мм (КЗ-0)					
Сернистый					
Кубовый из крекинг-остатка	24—30	1—4	0,4—0,8	3,3—5,3	5—7
Замедленного коксования					
из гудрона					
фракция выше 25 мм	22—24	6—8	0,3—0,4	3,4—3,8	5—7
» ниже 25 мм		6—9	0,3—0,5	3,5—3,9	9—10
Порошкообразный термо- контактного крекинга из гудрона	10—12	0,5—2,0	0,6—0,9	3,4—4,0	2—3

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, снижается электрическое сопротивление, устраняются усадочные явления. 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 прокаливать нельзя. Для прокалки коксовой мелочи сейчас используют камерные печи, ранее применявшиеся для получения искусственного газа из горючих сланцев на сланцеперерабатывающих предприятиях.

§ 41. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ И РЕЖИМ РАБОТЫ УСТАНОВОК КОКСОВАНИЯ

Замедленное коксование

Технологическая схема. Схема установки приводится на рис. 39. Сырье коксования подается насосом *Н-1* через печи *П-1* и *П-2* в ректификационную колонну *К-1* 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 °С, 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.

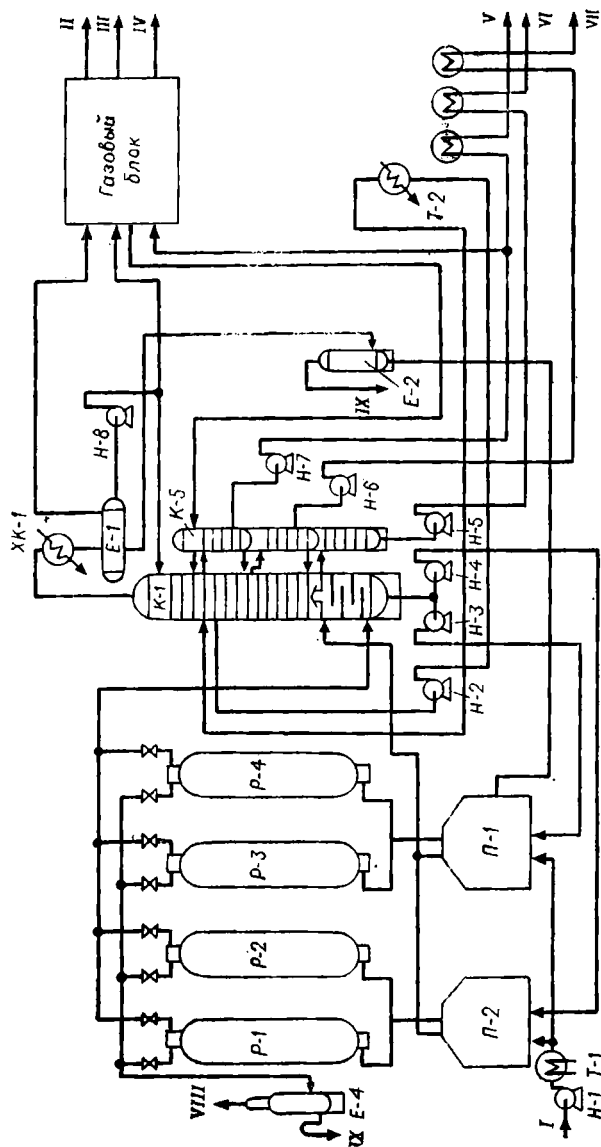
В печах сырье подогревается до температуры начала коксования (500—510 °С) и поступает через нижний загрузочный штуцер в реакционные камеры.

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 °С, 350—450 °С, 180—350 °С. 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 °С



I — сырье; *II* — сухой газ; *III* — головка стабилизации; *IV* — стабилизирующий бензин; *V* — фракция 180–350 °С; *VI* — фракция 350–450 °С; *VII* — фракция выше 450 °С; *VIII* — водяной пар; *IX* — вода.

используется как абсорбент в доабсорбере газового блока. Для снятия избыточной теплоты с 21-й тарелки *K-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 (см. § 60) 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 высоким содержанием асфальтенов при температуре нагрева сырья 475 °С, первый период продолжается 5 ч, а при 510 °С — 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 деструкции. 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-ас-

фальтеновых 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 *К-1*. После того как температура кокса понизится до 400—405 °С, поток паров отключается от *К-1* и направляется в емкость *Е-4*. Водяным паром

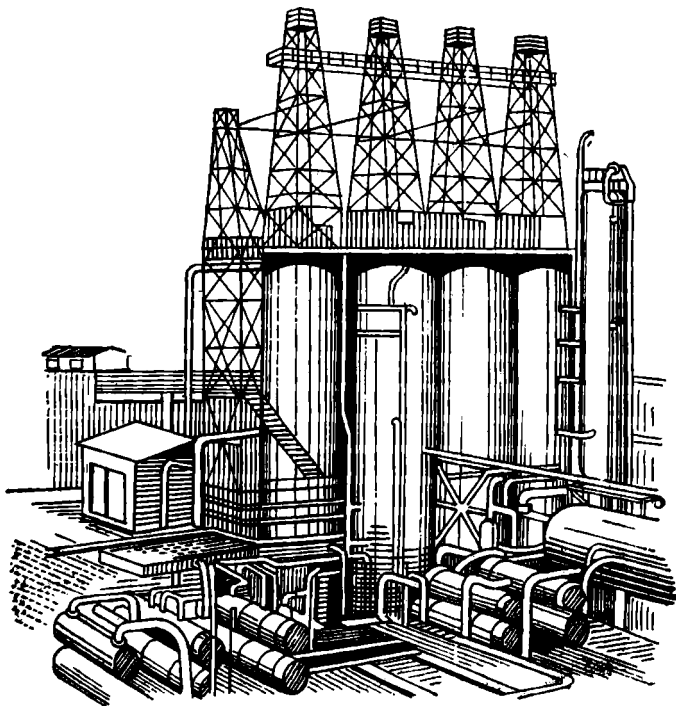


Рис. 40. Общий вид установки замедленного коксования.

кокс охлаждается до 200 °С, 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. 40) 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 рис. 41. 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

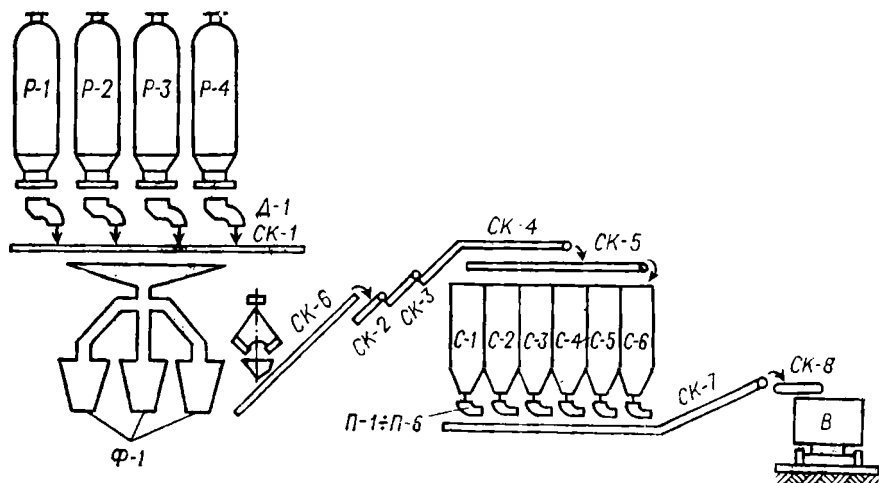


Рис. 41. Схема транспортирования кокса на установке замедленного коксования. Р-1—Р-4—реакционные камеры; Д-1—питатель-дробилка; СК-1—СК-8—скребковые конвейеры; С-1—С-6—силосные башни склада кокса; П-1—П-6—питатели; Ф-1—фильтр-отстойник; В—железнодорожный вагон.

на скребковый конвейер СК-1, снабженный обезвоживающими днищами. Через днища вода удаляется, а кокс элеватором подается в двухситовый грохот, где сортируется на три фракции: выше 25 мм, 25—6 мм, 6—0 мм.

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 подготавливаемую камеру, эти пары поступают затем в ректификационную колонну К-1. Когда подготавливаемая камера прогреется до 360 °С, 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	0,5
Расширение отверстия для прохода гидрорезака	1,5
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
<i>Характеристика сырья</i>			
Плотность ρ_4^{20}	0,956	1,000	1,080
Коксуемость, % (масс.)	8,2	17	23
Содержание серы, % (масс.)	0,68	3,1	3,4
<i>Выход продуктов, %</i>			
Углеродородный газ	4,2	5,4	5,3
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, позво-

ляет 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 происходит 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 рис. 42. 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 °С) вакуумному газойлю установок АВТ. Эта фракция вместе с парами продуктов коксования уходит на разделение в колонну *К-2*. Фракцию, перегоняющуюся выше 500 °С, забирают насосом с низа *К-1* и подают на коксование в реактор *Р-1*.

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.

§ 42. СЫРЬЕ, ПАРАМЕТРЫ И ПРОДУКТЫ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА

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 C_4 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 (см. § 54). 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 керосино-газойлевых фракций. Однако это сырье нуждается в предварительной подготовке — очистке от сернистых соединений и деароматизации.

В Советском Союзе на установках пиролиза перерабатываются 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 (рис. 43). Поскольку выход пропилена достигает максимума при более низкой температуре, изменением этого

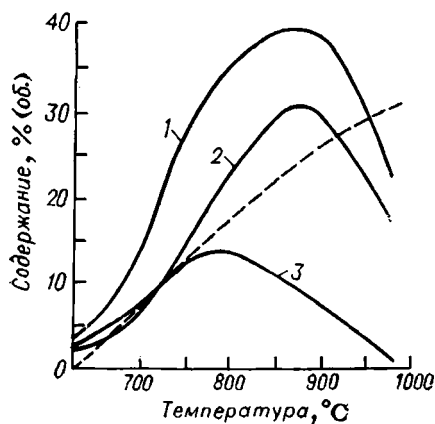


Рис. 43. Зависимость содержания олефинов (—) и водорода (---) в газе пиролиза пропана от температуры:
1 — всего олефинов; 2 — этилен; 3 — пропилен.

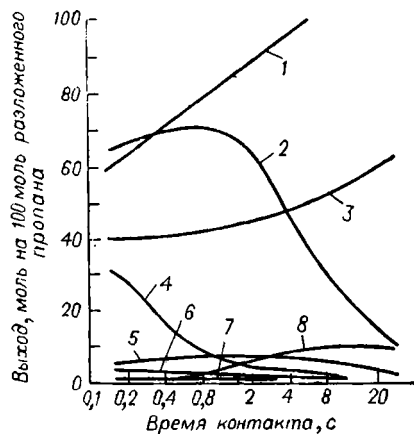


Рис. 44. Зависимость выхода продуктов пиролиза пропана от времени контакта:
1 — метан; 2 — этилен; 3 — водород; 4 — пропилен; 5 — этан; 6 — углеводороды C₄; 7 — углеводороды C₅; 8 — ароматические углеводороды.

параметра можно регулировать соотношение и выход этилена и пропилена.

Соотношение этилена и пропилена можно также регулировать, изменяя время контакта (рис. 44). 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_5 и выше. Количество пиролизной смолы в основном зависит от сырья пиролиза, что видно из следующих данных:

	Выход смолы, % (масс) на сырье
Этан	2—3
Пропан	8—10
Бутан	5—8
Легкий бензин (н. к. $-145^{\circ}C$)	20—25
Керосино-газойлевая фракция	30—35

Выход смолы увеличивается также при снижении температуры пиролиза. Так, при низкотемпературном ($740^{\circ}C$) пиролизе выход смолы составляет 30—45%, а при высокотемпературном ($800^{\circ}C$) 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 — циклопентадиен 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. — $70^{\circ}C$, $70—130^{\circ}C$, $130—160^{\circ}C$, $160—200^{\circ}C$, $200—230^{\circ}C$, выше $230^{\circ}C$. Из фракции н. к. — $70^{\circ}C$ выделяют циклопентадиен и изопрен, из фракции $70—130^{\circ}C$ — бензол, толуол и ксилолы. Разработаны методы гидрогенизационной переработки этой фракции, позволяющие получать только бензол — наиболее ценный из ароматических углеводородов. Фракции $130—160^{\circ}C$ и $160—200^{\circ}C$ подвергаются полимеризации с получением синтетических нефтеполимерных смол — стирольной и кумарон-инденовой. Фракция $200—230^{\circ}C$ может быть использована как сырье для получения нафталина, а фракция выше $230^{\circ}C$ — для получения технического углерода (сажи).

§ 43. УСТАНОВКА ПИРОЛИЗА

Современная установка пиролиза состоит из следующих блоков: пиролиза углеводородного сырья, компрессии и очистки пиролизного газа, разделения газа, переработки смолы пиролиза.

Технологическая схема. Схема установки пиролиза бензиновых фракций приводится на рис. 45. Сырье под давлением 1,0—1,2 МПа подается в паровой подогреватель *T-1*, нагревается до 100 °С и после смешения с перегретым водяным паром поступает в конвекционную камеру печи пиролиза *П-1*. Здесь бензин испаряется и нагревается до 500—600 °С, после чего поступает в радиантную камеру, где протекает разложение углеводородов.

Выходящий из печи с температурой 750 °С и давлением 0,2—0,22 МПа пиролизный газ направляется в закалочную камеру *A-1*, в которой быстро охлаждается до 700 °С за счет испарения подаваемого в эту же камеру парового конденсата. Быстрым охлаждением предотвращаются вторичные реакции полимеризации и конденсации олефинов.

Затем газы пиролиза охлаждаются до 400 °С в закаочно-испарительном агрегате *T-2*, где их тепло используется для выработки водяного пара. Из *T-2* газы проходят в аппарат *E-1*, куда впрыскивается поглотительное масло с температурой 70 °С. Газы пиролиза охлаждаются до 180 °С и направляются на дальнейшую переработку. В составе установки имеется несколько печных агрегатов, состоящих из теплообменника, печи пиролиза, закалочной камеры, закаочно-испарительного агрегата и аппарата для впрыска масла. Охлажденные пиролизные газы от всех печных агрегатов объединяются в общий коллектор и направляются на промывку в колонны первичной ректификации *K-1*. В нижней части *K-1* газы отмываются от сажи и кокса тяжелым поглотительным маслом, а в верхней — охлаждаются за счет испарения подаваемого туда легкого поглотительного масла. При этом происходит конденсация тяжелой смолы.

Из *K-1* газы пиролиза поступают в водяные конденсаторы-холодильники *ХК-1*, где происходит конденсация легкого масла и водяных паров. В сепараторе *C-1* конденсат легкого масла и вода отделяются от пиролизных газов, поступающих затем в блоки компрессии и очистки газа и газоразделения.

Тяжелое поглотительное масло с низа *K-1* перекачивается насосом *H-1* в фильтры *Ф-1*, предназначенные для очистки от сажи и кокса. Очищенное масло делится на два потока, один из которых направляется на орошение нижней части *K-1*, а второй — охлаждается до 70 °С и подается в *E-1*. Часть тяжелого поглотительного масла, в котором содержится также уловленная в *K-1* тяжелая смола пиролиза, выводится на склад или в отделение переработки смолы.

Легкое масло и конденсат водяного пара из *C-1* поступают самотеком в *C-2*, где происходит отделение масла от конденсата. Легкое масло, содержащее также легкую смолу пиролиза, делитс

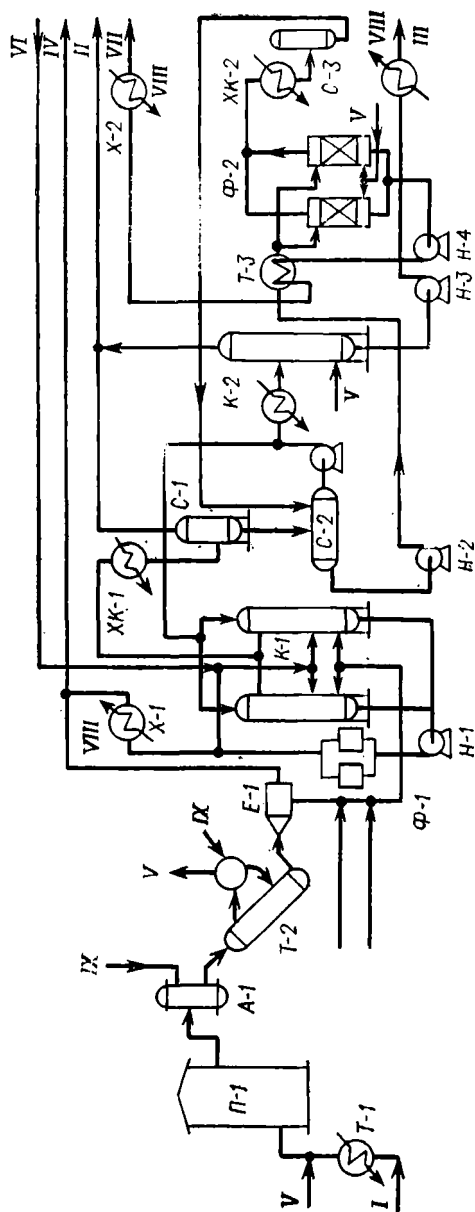


Рис. 45. Технологическая схема блока пиролиза углеводородного сырья установки пиролиза.
 I — сырье (бензиновая фракция); II — пиролизный газ на блок компрессии и очистки; III — легкая смола; IV — тяжелая смола;
 V — водяной пар; VI — свежее поглотительное масло; VII — вода на очистку; VIII — охлаждающая вода; IX — конденсат и
 питательная вода.

на два потока. Один из потоков возвращается на орошение верхней части *K-1*, а другой — подается в отпарную колонну *K-2*. В *K-2* из масла отпаркой водяным паром удаляются легкие углеводороды — C_4 и ниже, которые затем добавляются к газам пиролиза. Легкое масло с низа *K-2* насосом *H-3* выводится на склад или в блок переработки смолы пиролиза.

Конденсат водяного пара из *C-2* загрязнен углеводородами, для очистки от них он подается на фильтры *F-2*. После фильтрации часть конденсата посылается на охлаждение пиролизных газов в закалочную камеру, а избыток сбрасывается в канализацию. Отделенные на фильтре *F-2* легкие углеводороды, содержащие некоторое количество водяного пара, конденсируются в *XK-2* и разделяются на водную и углеводородную фазы в сепараторе *C-5*.

Технологический режим процесса. Оптимальные режимы пиролиза различных видов сырья приводятся в табл. 9 (см. стр. 210).

Материальный баланс пиролиза прямогонного бензина (I) и этановой фракции (II) [в % (масс.)]

	I	II
<i>Поступило:</i>		
Сырье	100,0	100,0
<i>Получено:</i>		
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) — 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 пиролизуются 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.

**Оптимальные условия пиролиза различного сырья
в трубчатых печах**

Сырье	Режим	Температура, °С	Время контакта, с	Концентрация водяного пара, %
Этан	Этиленовый *	825—830	1,0	10
Пропан	»	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

* Этиленовым называется режим ведения процесса пиролиза, при котором получаются максимальные выходы этилена. Соответственно пропиленовым считается такой режим, при котором добиваются максимального выхода пропилена.

На пиролизных установках применяются трубчатые печи различной конструкции:

1) однокамерные, с конвекционной секцией, расположенной под подом печи, и горелками факельного типа;

2) двухкамерные, имеющие две топочные камеры, каждая из которых раздельно обогревается короткофакельными горелками; у этих печей общие для двух камер конвекционная камера и бортов для вывода дымовых газов;

3) трубчатые печи с горелками беспламенного типа; существуют печи с экранами одностороннего и двустороннего облучения.

Конструкция печи с экранами двустороннего облучения и горелками беспламенного типа приведена на рис. 46. Производительность печи 6—8 т/ч сырья.

Теплота в радиантной части этой печи передается змеевику от излучающих стен топки. Стены собраны из беспламенных горелок конструкции ВНИИнефтемаша. 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.

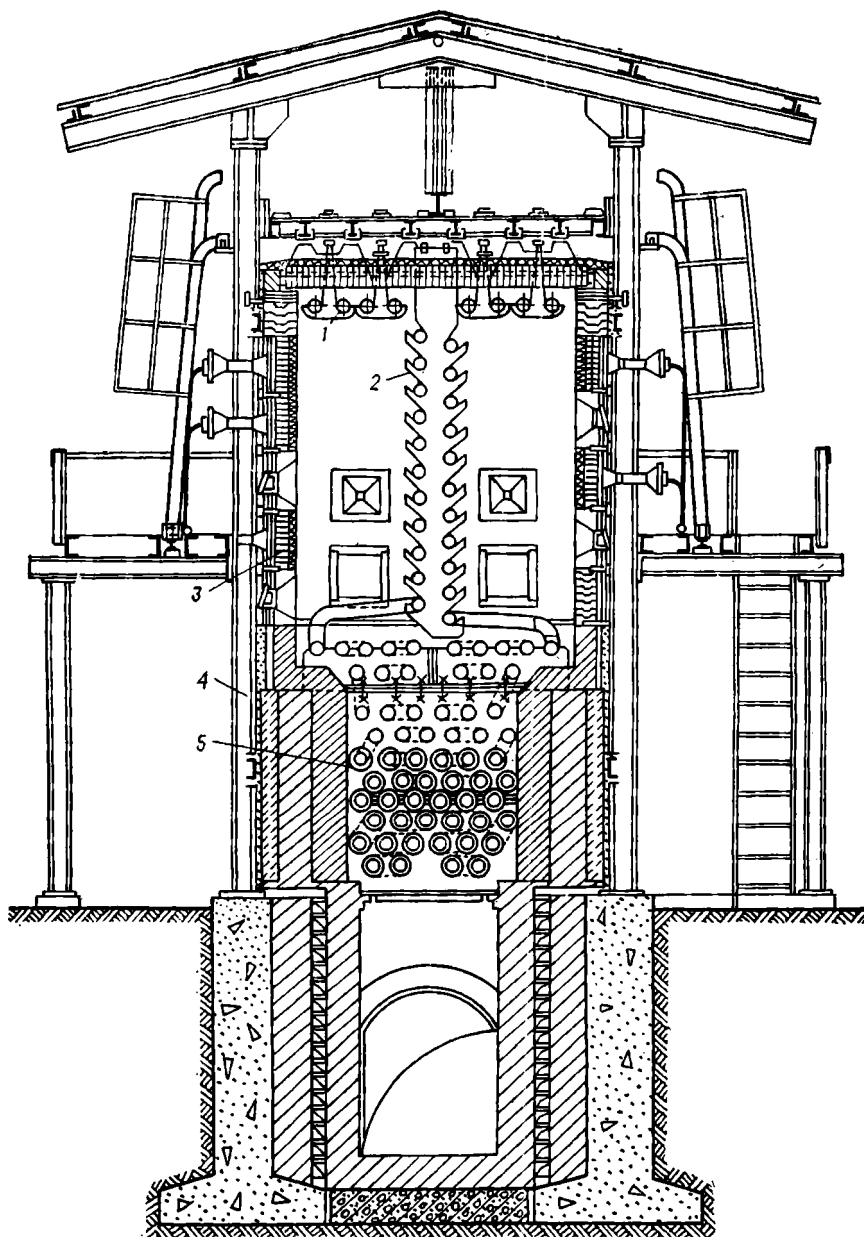


Рис. 46. Трубчатая печь пиролиза с экранами двустороннего облучения:
 1 — потолочный экран; 2 — экран двустороннего облучения; 3 — панельные горелки; 4 — каркас;
 5 — конвекционная камера.

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/м² против 30—32 кВт/м².

Закально-испарительный агрегат (рис. 47) 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.

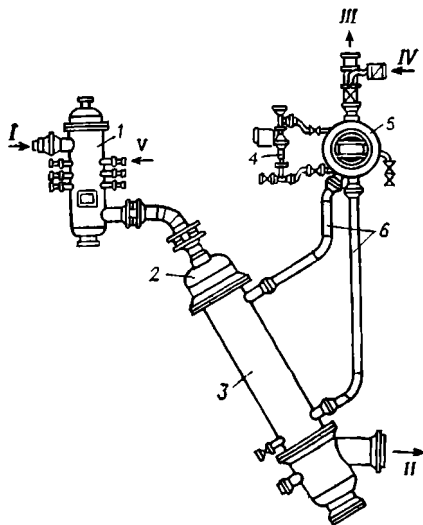


Рис. 47. Закально-испарительный агрегат:

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:

1) переход к строительству установок большой единичной мощности — до 1 млн. т/год сырья и более;

2) применение новой высокопроизводительной аппаратуры — печей с высокой тепловой напряженностью и зонным регулированием температуры по длине змеевика;

3) повышение селективности процесса за счет увеличения температуры процесса до 840—870°C и снижения времени контакта до 0,2—0,4 с;

4) комплексное использование всех продуктов пиролиза — выделение из смолы пиролиза ароматических углеводородов, дивинила, изопрена, цикlopентадиена с целью их дальнейшего использования;

5) 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) термоконтактные процессы; 2) пиролиз с перегретым водяным паром; 3) окислительный пиролиз; 4) пиролиз в плазме.

В свою очередь процессы термоконтактного 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 термоконтактного 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.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ§ 44. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О КАТАЛИЗЕ
И СВОЙСТВАХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Большинство химических превращений углеводородов нефти, имеющих практическое значение, осуществляется в присутствии катализаторов. Катализаторы позволяют снижать энергию активации химических реакций и тем самым значительно повышать их скорость. В самом общем виде в этом и заключается 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 нефтехимиче-

ской 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.

Кислотно-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 разрывом и образованием 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:

1) движение (диффузия) реагирующих молекул к поверхности катализатора;

2) активированная адсорбция (хемосорбция) реагирующих веществ на поверхности катализатора;

- 3) химическая реакция на поверхности катализатора;
- 4) десорбция (снятие с поверхности катализатора) продуктов реакции;

- 5) диффузия продуктов реакции в глубь 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 °С, 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—3 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 дезактивации 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.

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 рис. 48 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 v_0 [в м³/(м³·ч) или ч⁻¹] определяется по формуле:

$$v_0 = v_c / v_k$$

где v_c — расход сырья, м³/ч; v_k — объем катализатора, м³.

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 компенсировано более высокой активностью катализатора, а также ростом температуры. При равных температуре и активности катализатора

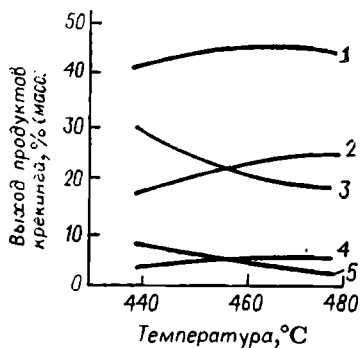


Рис. 48. Зависимость выходов продуктов крекинга от температуры:

1 — бензин; 2 — газ; 3 — легкий золь; 4 — кокс; 5 — тяжелый золь.

уменьшение объемной скорости приводит к увеличению степени превращения (рис. 49).

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 м³/ч.

Между массовой и объемной кратностью циркуляции катализатора существует соотношение:

$$N_0 = \frac{\rho_c}{\rho_{кат}} \cdot N$$

где ρ_c — плотность сырья при 20 °С, кг/м³; $\rho_{кат}$ — плотность катализатора, кг/м³.

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 кг на 1000 кг сырья.

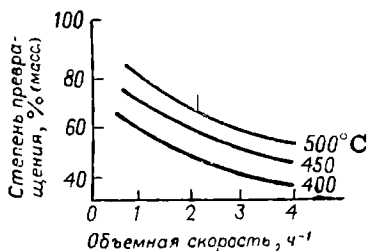


Рис. 49. Зависимость степени превращения сырья от объемной скорости при работе на цеолитном катализаторе.

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 (рис. 50).

Технологический режим и материальный баланс процесса. Примерный технологический режим и материальный баланс процесса при переработке вакуумного газойля фракции 350—500 °С на шариковом и пылевидном катализаторе цеокар-2 приводится в табл. 10.

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.

Качество продуктов каталитического крекинга. Углеводородные газы каталитического крекинга содержат не менее 75—80% (масс.) смеси пропан-пропиленов, бутан-бутиленов и пентан-амиленов. Содержание изомерных соединений достигает 25—40% (масс.). Это делает газы каталитического крекинга ценным сырьем для нефтехимических процессов.

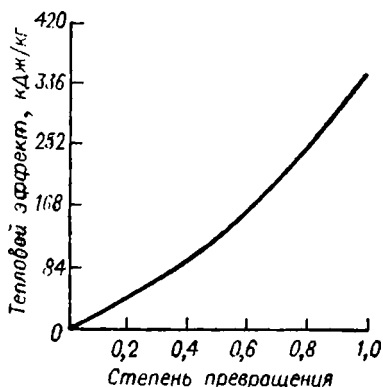


Рис. 50. Зависимость теплового эффекта каталитического крекинга вакуумного газойля ромашкинской нефти от степени превращения сырья (выход фракции до 350 °С) на катализаторе типа АШНЦ-3.

ТАБЛИЦА 10

Сравнительные данные по крекингу на шариковых и пылевидных катализаторах

Показатели	Катализатор цеокар-2	
	шариковый	пылевидный
Температура, °С	480	490
Кратность циркуляции катализатора, кг/кг	2,5	7,0
Выход продуктов, % (масс.)		
газ (включая C ₄)	20,90	19,00
в том числе:		
изобутиден	6,28	6,04
бутилены	2,63	3,16
бензин (фракция C ₅ — 195 °С)	47,2	47,1
легкий газойль (фракция 195—350 °С)	21,1	24,4
тяжелый газойль (фракция выше 350 °С)	4,7	4,2
кокс	5,1	4,3
потери	1,0	1,0

Бензин имеет плотность 0,72—0,77, октановое число по исследовательскому методу от 87 до 91. 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 °С) 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. И бензин, и легкий газойль, полученные из сернистого сырья, нуждаются в очистке от серы.

Тяжелый газойль (фракция выше 350 °С) — 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 °С применяют для выделения из нее высокоароматизированного концентрата — сырья для производства сажи. Для этой цели применяют селективный растворитель — фурфурол (см. § 67, § 69), разделяя фракцию 280—420 °С на деароматизированный рафинат, направляемый в дизельное топливо и экстракт, который и является сырьем для производства сажи.

§ 47. УСТАНОВКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ШАРИКОВЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

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 дви-

жущимся 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 рис. 51. Установка с плотным слоем циркулирующего шарикового катализатора имеет два основных аппарата: реактор для непрерывного каталитического крекирования сырья и регенератор для непрерывного удаления кокса с поверхности катализатора.

Катализатор в виде шариков $\varnothing 3\text{--}5$ мм пересыпается из бункера-сепаратора *С-2* пневмоподъемника в бункер реактора *Р-1* и равномерно проходит плотным слоем реакционную зону, зону отделения продуктов крекинга и зону отпарки. После этого катализатор выводится из реактора, поступает в загрузочное устройство пневмоподъемника *А-2* и по стояку поднимается дымовыми газами в бункер-сепаратор *С-3*. Здесь дымовые газы отделяются и выбрасываются в атмосферу, а катализатор пересыпается в бункер регенератора *Р-2*. 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 пневмоподъемника *А-1* и поднимается по катализаторопроводу в бункер-сепаратор *С-2*. Катализаторная крошка отвеивается в сепараторе *С-4*. Воздух в регенератор и транспортирующий дымовой газ в пневмоподъемник подаются при помощи воздуховодов и печей под давлением (на схеме показаны только одна печь *П-2* и одна воздуховодка *ПК-2*). Пар, получаемый в регенераторе, поступает в паросборник *С-5*, а далее расходуется на нужды установки.

Сырье подается насосом *Н-1* через теплообменники *Т-1*, *Т-2* в печь *П-1*, где нагревается до температуры реакции и испаряется. Пары сырья поступают в реакционную зону реактора *Р-1*, 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 *К-1*.

С верха *К-1* уходят пары бензина, водяные пары и жирный газ. Эта смесь после конденсации и охлаждения в конденсаторе-холодильнике *ХК-1* разделяется в сепараторе *С-1* на бензин, воду и жирный газ. Газ при помощи компрессора *ПК-1* выводится на установку газофракционирования, бензин частично подается насосом *Н-6* на орошение колонны *К-1*, балансовое количество бензина направляется на установку стабилизации. Легкий газойль (фракция $195\text{--}350^\circ\text{C}$) поступает из колонны *К-1* в отпарную колонну *К-2*, где отпаривается водяным паром, после чего через холодильник

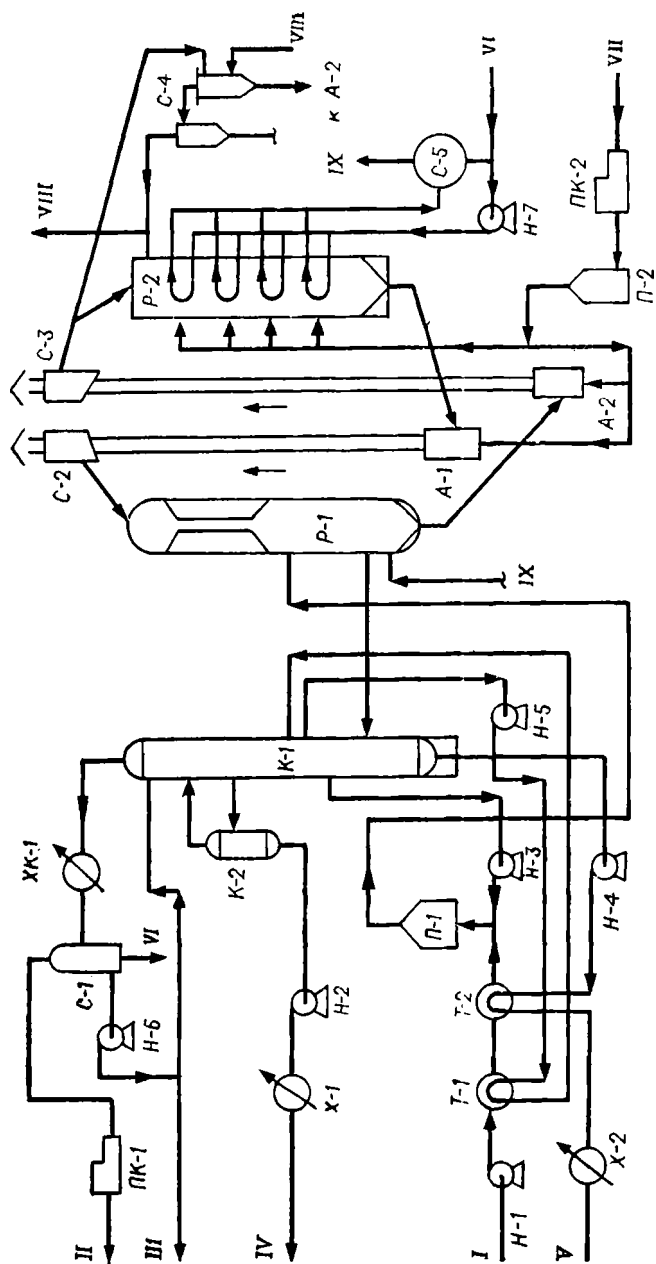


Рис. 51. Технологическая схема установки каталитического крекинга с движущимся шариковым катализатором:
 I — сырье; II — жирный газ; III — бензин; IV — фракция 195–350 °С; V — фракция выше 350 °С; VI — вода; VII — воздух; VIII — ды-
 мовые газы; IX — водяной пар.

X-1 выводится с установки. Тяжелый газойль (фракция выше 350°C) откачивается с низа колонны *K-1* насосом *H-4* и после охлаждения в теплообменнике *T-2* и холодильнике *X-2* также выводится с установки.

Тепловой режим в колонне *K-1* поддерживается с помощью жидкостного орошения, которое циркулирует по замкнутому контуру: колонна *K-1* — насос *H-5* — теплообменник *T-1* — колонна *K-1*. В результате из колонны выводится избыточное тепло. В качестве рециркулята крекинга применяется фракция промежуточного состава, которая выводится из колонны *K-1* на 4—5 тарелок ниже, чем легкий газойль, и подкачивается насосом *H-3* к свежему сырью перед печью *П-1*.

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. 52). Днища реактора эллиптические. В центре верхнего днища имеется штуцер для подачи катализатора из бункера, смонтированного над реактором. Высота 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.

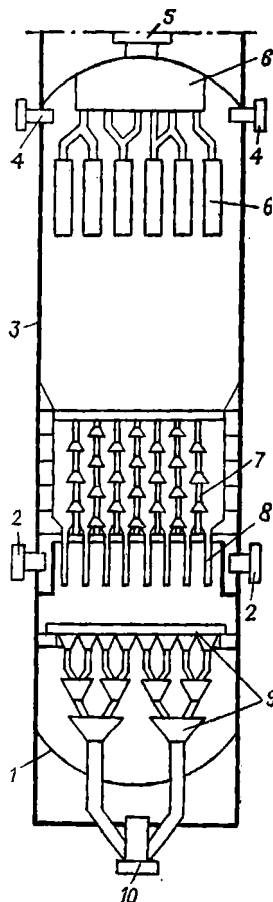


Рис. 52. Реактор установки каталитического крекинга с шариковым катализатором:

- 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 («гирлянда»); 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. 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 коксосома 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 $12\text{—}14 \text{ кг}/(\text{ч} \cdot \text{м}^3)$.

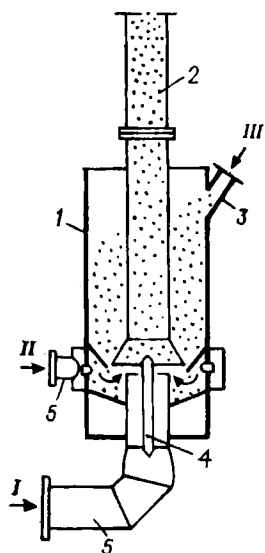


Рис. 53. Дозатор пневмоподъемника:

I — первичный воздух;
II — вторичный воздух;
III — катализатор;
1 — корпус; 2 — стояк пневмоподъемника; 3 — штуцер для ввода катализатора; 4 — направляющая; 5 — штуцер для подвода воздуха.

Из реактора в регенератор катализатор перемещается при помощи дымового газа, а из регенератора в реактор — при помощи горячего воздуха. Нижняя часть пневмоподъемника (рис. 53), 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 выпадению 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 $14\text{—}20$ м/с. Кроме того, в систему пневмоподъема входят воздухоудовки и топки, которые служат для подогрева воздуха и получения дымового газа посредством сжигания топлива под давлением.

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 бункерах

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 уста-

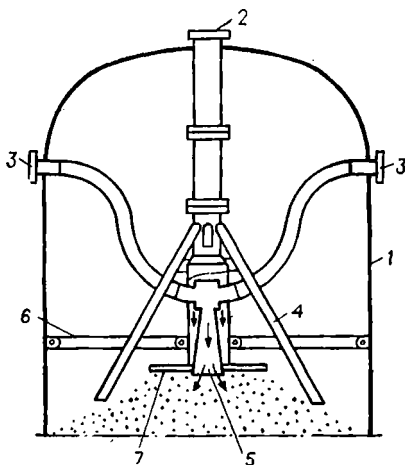


Рис. 54. Узел ввода тяжелого сырья: 1—корпус реактора; 2—напорный стояк; 3—трубопровод для сырья; 4—выравнивающий катализаторопровод; 5—диффузор; 6—тяги; 7—отбойная тарелка.

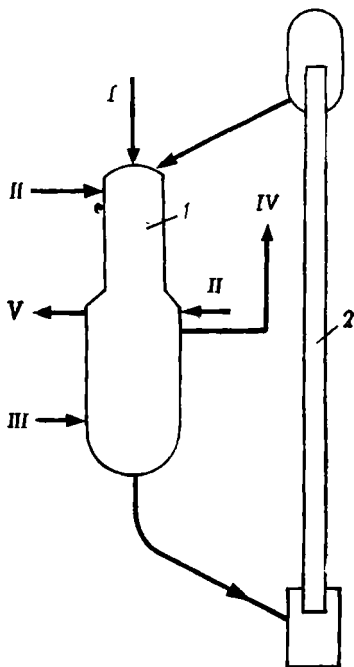


Рис. 55. Технологическая схема установки с движущимся шариковым катализатором после реконструкции:

I—сырье; *II*—водяной пар; *III*—воздух; *IV*—дымовые газы; *V*—продукты реакции;

1—совмещенный реактор-регенератор (реактор над регенератором); 2—пневмотранспорт однократного подъема.

новка 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 остановится циркуляция катализатора 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 приходится 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. 54); сокращен объем реакционной зоны до 30—40 м³; увеличен на 2—3 секции регенератор; увеличена охлаждающая поверхность конденсаторов верхнего продукта ректификационной колонны.

На рис. 55 приводится технологическая схема еще одного варианта реконструкции, позволившая поднять производительность пневмотранспорта примерно в четыре раза, а производительность установки в целом — в полтора раза.

§ 48. УСТАНОВКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ПЫЛЕВИДНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ

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 изготавливают 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.

Технологическая схема. Технологическая схема установки каталитического крекинга с кипящим слоем катализатора приведена на рис. 56.

Сырье насосом *H-1* через теплообменники *T-1*, *T-2*, *T-3*, *T-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 катализаторо-

провода, по которому катализатор, сырье и рециркулят поднимаются в реактор *P-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 *K-1*. С верха колонны *K-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

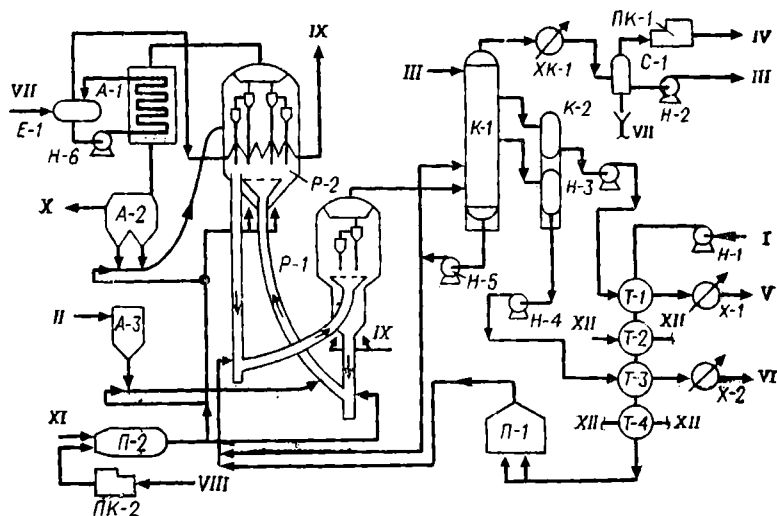


Рис. 56. Технологическая схема установки с кипящим слоем микросферического катализатора:

I — сырье; *II* — катализатор; *III* — бензин; *IV* — жирный газ; *V* — фракция 195—350 °С; *VI* — фракция выше 350 °С; *VII* — вода; *VIII* — воздух; *IX* — водяной пар; *X* — дымовые газы; *XI* — топливный газ; *XII* — циркуляционное орошение колонны *K-1*.

газ. Газ компрессором *ПК-1* подается на газофракционирование, а бензин насосом *H-2* частично направляется на орошение верха колонны *K-1*, а балансовое количество — на стабилизацию. Боковые погоны колонны *K-1* (фракции 195—350 °С и выше 350 °С) поступают в соответствующие отпарные секции колонны *K-2*, где отпариваются водяным паром. Фракция 195—350 °С забирается насосом *H-3*, охлаждается в сырьевом теплообменнике *T-1*, холодильнике *X-1* и выводится с установки. Фракция выше 350 °С забирается насосом *H-4*, охлаждается в сырьевом теплообменнике *T-3* и холодильнике *X-2* и также выводится с установки. С низа *K-1* насосом *H-5* в реактор *P-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 *P-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 *A-1*, отдают свое тепло и направляются в электрофильтр *A-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 псевдооживленным 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. 57).

На каждый килограмм кокса, выжигаемого с поверхности катализатора, в регенераторе расходуется 12—15 кг воздуха. Примерно 20% воздуха подается вместе с катализатором по пневмоподъем-

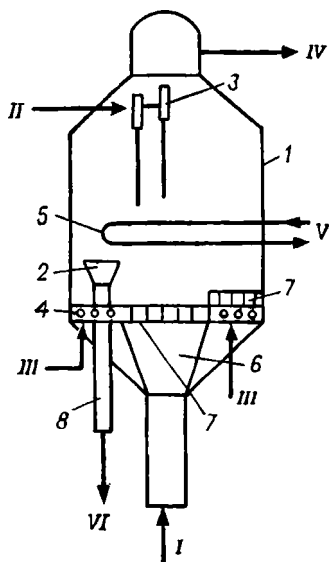


Рис. 57. Схема регенератора: 1 — закоксованный катализатор и воздух; II — водяной пар; III — воздух; IV — дымовые газы; V — вода; VI — регенерированный катализатор; 1 — корпус; 2, 6 — воронки; 3 — циклоны; 4 — коробка и Маточники; 5 — змеевики охлаждения; 7 — распределительная решетка; 8 — катализаторопровод.

нику, 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 увеличить скорость выжига, сократить подачу воздуха в регенератор, снизить выделение тепла при сгорании кокса, улучшить отвод избыточной теплоты и уменьшить площадь поперечного сечения аппарата.

Процесс горения происходит в кипящем слое, и заканчивается за 5—7 мин. Величина коксосодема 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 CO_2 , 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 перегосу 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 °С в регенераторе кипящий слой и транспортные линии реактора переводят с воздуха на перегретый водяной пар. Когда температура сырья во фракционирующей части установки достигает 400 °С, 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
Электроденергия, 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. 58).

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 реак-

* Полусквозной поток имеет скорость до 2,5 м/с, сквозной — выше 2,5 м/с,

тора. 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

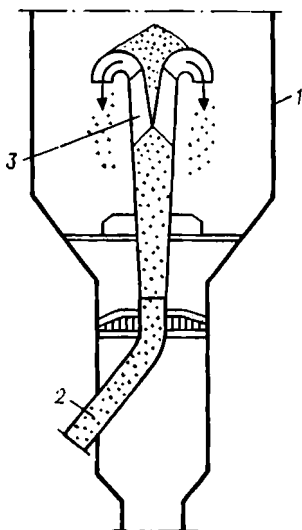


Рис. 58. Схема реконструированного реактора:

1 — корпус реактора; 2 — подводный катализаторопровод; 3 — рассекатель.

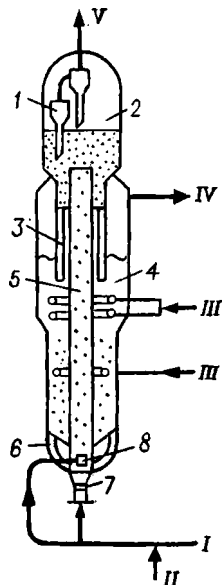


Рис. 59. Конструкция реакторного узла с полусквозным потоком катализатора:

I — сырье; II — водяной пар; III — воздух; IV — дымовые газы; V — продукты реакции.

1 — циклоны; 2 — объемный сепаратор; 3, 6 — стояки; 4 — регенератор; 5 — реактор; 7 — решетка; 8 — распылитель.

катализатора приведена на рис. 59. 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.

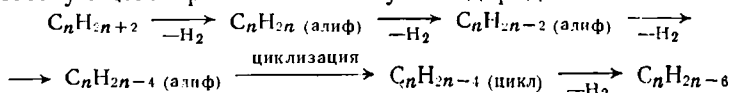
§ 49. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА

Исследование каталитических реакций нафтенных и парафиновых углеводородов привело советских ученых к замечательным открытиям. Н. Д. Зелинским и его школой была подробно изучена

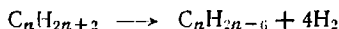
реакция дегидрирования циклогексановых углеводородов в ароматические. Эта реакция стала классической.

В 1936—1937 гг. Молдавский и Камушер над окисным хромовым катализатором при 450—470 °С превратили парафиновые углеводороды в ароматические; того же результата достигли Казанский и Платэ при 310 °С над платинированным углем, а Каржев, Северьянова и Сиова — при 500—550 °С над меднохромовым катализатором. Эта реакция получила название дегидроциклизации алканов или C_6 -дегидроциклизации.

Как было показано с помощью меченых атомов, над окисно-хромовым 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:



Суммарная реакция:



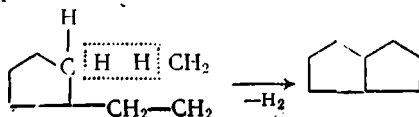
Интересно отметить, что все стадии дегидрирования являются реакциями каталитическими, а стадия циклизации чисто термическая реакция.

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 другие, 1954 г.), что алканы над платинированным углем могут замыкаться и в пятичленное циклопентановое кольцо (C_5 -дегидроциклизация).

Термодинамическая вероятность дегидроциклизации с образованием шестичленных колец значительно выше, чем вероятность C_5 -дегидроциклизации. Однако энергия активации этой последней реакции, наоборот, ниже чем для C_6 -дегидроциклизации, поэтому в конечном итоге обе реакции конкурентоспособны и протекают параллельно.

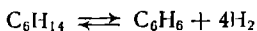
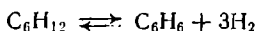
Другие исследования показали, что в реакции ароматизации могут вовлекаться и олефиновые, и циклопентановые углеводороды. Олефины циклизуются, а алкилциклопентаны изомеризуются до соответствующих циклогексанов, которые затем дегидрируются. Алкилциклопентаны и алкилциклогексаны над платинированным углем при 310 °С (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 °С под давлением водорода 1,5—2,5 МПа в присутствии алюмомолибденового катализатора ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). В настоящее время все установки каталитического риформинга работают на платиновом катализаторе, а сам процесс получил название *платформинга*, или риформинга на алюмоплатиновом катализаторе.

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.

Эффективным 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.

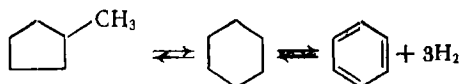
Процесс платформинга осуществляется при температуре порядка 500 °С под давлением водородсодержащего газа 2—4 МПа. Содержание водорода в циркулирующем газе от 75 до 90%. Коксообразование при этом сильно тормозится. Платиновый катализатор весьма чувствителен к сернистым соединениям. Деактивация катализатора 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.

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.

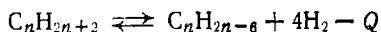
Дегидрирование шестичленных нафтенов. Эта реакция термодинамически наиболее вероятна при температуре процесса.

Изомеризация пятичленных нафтенов 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 °С 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 катали-

затора 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 нафтенy, сразу же с большими скоростями дегидрируются до соответствующих ароматических углеводов.

Циклодегидрирование олефинов:



Циклизация непредельных углеводов идет со значительно большими скоростями, чем циклизация предельных углеводов. Однако протекающие параллельно реакции распада и конденсации приводят к быстрому отравлению катализатора, поэтому в качестве сырья следует применять фракции, не содержащие непредельных углеводов.

Наряду с перечисленными реакциями, приводящими к накоплению ароматических углеводов, под влиянием алюмоплатинового катализатора и в атмосфере водорода большое развитие получают гидрокрекинг и изомеризация парафиновых углеводов, а также гидрирование остаточных сернистых соединений. Механизм гидрокрекинга и гидрообессеривания будет рассмотрен в § 54. 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 разветвленные происходит в основном только для низкомолекулярных углеводов C_4 — C_5 .

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 углеводов, а также глубокий гидрокрекинг алканов и цикланов с образованием газообразных углеводов. Что касается кинетики основных реакций, то с наибольшей скоростью протекает дегидрирование нафтенов. Значительно медленнее идет дегидроциклизация алканов и еще медленнее — их изомеризация.

§ 50. 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 углеводов — бензола, толуола, ксилолов.

Следует также отметить, что использование водородсодержащего газа — побочного продукта риформинга — способствовало

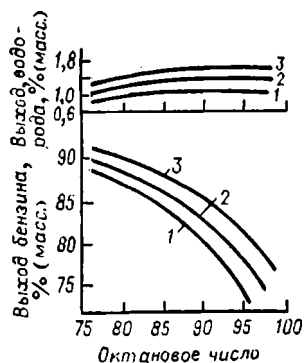


Рис. 60. Связь между октановым числом бензина-риформата из ромашкинской нефти, его выходом и выходом водорода:

1 — фракция 60—180 °С; 2 — фракция 85—180 °С; 3 — фракция 105—180 °С.

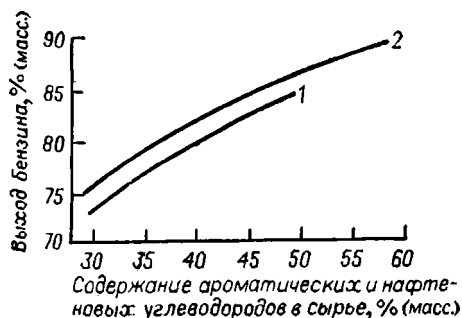


Рис. 61. Зависимость выхода бензина риформинга с октановым числом 95 от углеводородного состава сырья:

1 — фракция 85—180 °С; 2 — фракция 105—180 °С;

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 сырью.

Сырье. В качестве сырья каталитического риформинга применяют бензиновые фракции с началом кипения 60 °С и выше и концом кипения не выше 180 °С. Бензины с началом кипения ниже 60 °С нет смысла подвергать риформированию, так как во фракции н. к. — 60 °С не содержится ни цикланов, ни алканов, способных превратиться в ароматические углеводороды, а есть только углеводо-

роды с числом атомов углерода менее шести, превращающиеся в углеводородный газ. Это балластные фракции, повышающие нагрузку установки, увеличивающие выход газа, причем на газообразование расходуется водород.



Рис. 62. Зависимость выхода водорода от содержания нафтеновых углеводородов в сырье:

1 — фракция 85—180 °С; 2 — фракция 105—180 °С.

Утяжеление фракционного состава сырья выше 180 °С 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 °С и 105—180 °С; для получения индивидуальных углеводородов: бензола фракцию 60—85 °С, толуола — фракцию 85—105 °С, ксилолов — фракцию 105—140 °С; для получения смеси бензола, толуола, ксилолов — фракцию 62—140 °С, а при одновременном получении и ароматических углеводородов и высокооктанового бензина — фракцию 62—180 °С.

При производстве высокооктановых бензинов, особенно с октановым числом 95—100, каталитическому риформингу целесообразнее подвергать сырье утяжеленного фракционного состава с начальной температурой 105 °С, так как это позволяет увеличить выход бензина риформинга и одновременно водорода (рис. 60).

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 (рис. 61). Качество сырья и бензина риформинга представлены в табл. 11, зависимость выхода водорода от содержания нафтеновых углеводородов показана на рис. 62.

Катализаторы. Стационарные таблетированные катализаторы платформинга АП-56 и АП-64 имеют следующую характеристику:

	АП-56	АП-64
Насыпная плотность, т/м ³	0,6	0,6—0,65
Содержание платины, % (масс.)	0,58	0,6—0,65
Промотор	Фтор	Хлор

Эти катализаторы 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 (см. § 51). Катализатор АП-64 более активен и селективен, чем АП-56 (табл. 12).

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 содержание серы в сырье 0,001 %, катализатор АП-64 требует более тщательной подготовки сырья, и особенно жесткие требования предъявляют к качеству сырья и вспомогательных

ТАБЛИЦА 11

Свойства и состав сырья продуктов риформинга фракций
85—180 °С и 105—180 °С различных нефтей для получения
бензина с октановым числом 96

Показатели	Фракция 85—180 °С			Фракция 105—180 °С		
	Арлан- ская нефть	Усть-ба- лыкская нефть	Ромаш- кинская нефть	Арлан- ская нефть	Ромаш- кинская нефть	Котурте- пинская нефть
<i>Сырье</i>						
Плотность ρ_4^{20}	0,738	0,736	0,742	0,750	0,750	0,772
Углеводородный со- став 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
<i>Бензин риформинга</i>						
Плотность ρ_4^{20}	0,785	0,789	0,796	0,798	0,795	0,804
Углеводородный со- став 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 бен- зина	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

ТАБЛИЦА 12

Режим, материальный баланс и свойства продуктов
каталитического риформинга фракции 85—180 °С
на катализаторах АП-56 и АП-64

Показатели	АП-56	АП-64	
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 °С, кг/м³	766	790	793
углеводородный состав, % (масс.)			
непредельные	1,4	1,5	0,8
ароматические	55	64,0	66,0
парафины + нафтен	48,1	34,5	33,2
октановое число			
моторный метод	80	85	85
исследовательский метод	85	95	95

материалов полиметаллические многофункциональные катализаторы (остаточное содержание серы и азота в сырье 0,0001—0,0005%).

Промотор катализатора АП-64 — хлор — легко гидролизруется в присутствии даже небольших количеств воды. Поддержание оптимального содержания хлора в катализаторе возможно, во-первых, за счет снижения влажности циркуляционного газа, во-вторых, восполнением 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.

Совершенствование процессов платформинга с длительными циклами реакции связано с разработкой и внедрением полиметаллических многофункциональных катализаторов, более эффективных и стабильных, чем алюмоплатиновые, особенно при пониженном давлении (см. стр: 244).

Параметры процесса. Тепловой эффект реакции зависит главным образом от содержания в сырье нефтяных углеводородов, так как именно реакции дегидрирования нефтяных сопровождаются интенсивным поглощением тепла. Если для парафинистого сырья отрицательный тепловой эффект составляет 295—364, то для нефтяного 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 газо-сырьевую смесь в секциях печи. В первых реакторах поглощение тепла наиболее велико, так как содержание нефтяных 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 °С. 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 (рис. 63).

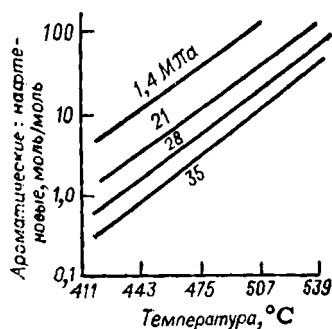


Рис. 63. Зависимость отношения равновесных концентраций ароматических и нефтяных углеводородов от температуры при различном парциальном давлении водорода.

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 °С при 495 °С 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 ρ_4^{20}	0,788	0,787	0,786	0,784
Содержание ароматических углеводородов, % (масс.)	66,8	65,2	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 °С из восточных нефтей СССР (в присутствии катализатора АП-64) 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 °С и 0,1 МПа и объемом сырья при 20 °С, 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.

Технологический режим. Режим работы установки платформинга производительностью 1 млн. т/год при производстве компонента автобензина АИ-95 из фракции 85—180 °С и ароматизиро-

ванного концентрата АИ-86 из фракции 62—140 °С (для получения бензола, толуола, ксилола) приводятся ниже:

Пределы выкипания сырьевой фракции, °С	85—180	62—140
Температура, °С		
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

* Значения давления приведены для последнего реактора.

Материальный баланс. Материальный баланс установок платформинга с предварительной гидроочисткой сырья при получении бензола (I), 90-II) и 95-октанового бензина (III) приводится ниже [в % (масс.)]:

	I	II	III
<i>Поступило:</i>			
Фракция 62—85 °С	100,00	—	—
Фракция 85—180 °С	—	100,00	100,00
<i>Получено:</i>			
Сухой газ	3,20	3,28	8,25
Стабильная головка	7,90	11,10	4,73
Стабильный катализат	83,30	82,70	77,84
Водородсодержащий газ	2,40	1,31	6,78
(Водород)	(2,04)	(1,11)	(1,2)
Сероводород	—	0,21	0,04
Потери	3,20	1,40	2,36
<i>Итого .</i>	100,00	100,00	100,00

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.

§ 51. УСТАНОВКА ПЛАТФОРМИНГА

Установка платформинга состоит из трех блоков: 1) предварительная гидроочистка бензина; 2) платформинг гидроочищенного бензина (гидрогенизата); 3) стабилизация бензина платформинга.

Если на установке получают индивидуальные ароматические углеводороды, то в ее состав включается еще и блок выделения ароматических углеводородов, который будет рассмотрен в § 53.

Технологическая схема. Технологическая схема установки для получения высокооктановых бензинов приводится на рис. 64.

Исходное сырье подается насосом *H-1* на смешение с циркулирующим газом гидроочистки и избыточным водородом риформинга. Полученная газо-сырьевая смесь после нагрева в теплообменнике *T-1* и печи *П-1* поступает в реактор гидроочистки *P-1*. Далее смесь газа и гидроочищенного бензина отдает свое тепло в кипятильнике *T-3*, теплообменнике *T-1*, холодильнике *X-1* и направляется в сепаратор высокого давления гидроочистки *C-1*, где газ отделяется от гидрогенизата. В водородсодержащем газе присутствует сероводород, выделяющийся при гидроочистке. Из сепаратора газ поступает в колонну *K-3*, где сероводород отмывается 15% раствором 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 *C-1* содержит гидроочищенный бензин с растворенными в нем сероводородом, углеводородным газом и водой. Поэтому гидрогенизат поступает через теплообменник *T-2* в отпарную колонну *K-1*, где происходит отпарка газа, воды и сероводорода от бензина за счет тепла потока из реактора *P-1*, подводимого в кипятильник *T-3*. Стабильный гидрогенизат с низа колонны *K-1* проходит теплообменник *T-2* и насосом *H-2* направляется на смешение с циркулирующим водородом блока платформинга. Смесь бензина и газа нагревается в теплообменнике *T-4* и в первой секции печи *П-2*, а затем последовательно проходит реактор *P-2*, вторую секцию печи *П-2*, реактор *P-3*, третью секцию печи *П-2* и реактор *P-4*.

Продукт риформинга из реактора *P-4* направляется в теплообменник *T-4* и холодильник *X-2*, охлаждается и поступает в сепаратор высокого давления платформинга *C-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 *C-3* попадает в сепаратор низкого давления *C-4*, где из платформата выделяется растворенный углеводородный газ. Окончательно платформат стабилизируется в колоннах *K-4* и *K-5*. Углеводородный газ гидроочистки и риформинга из сепараторов *C-2* и *C-4* смешивается и подается во фракционирующий абсорбер *K-4*.

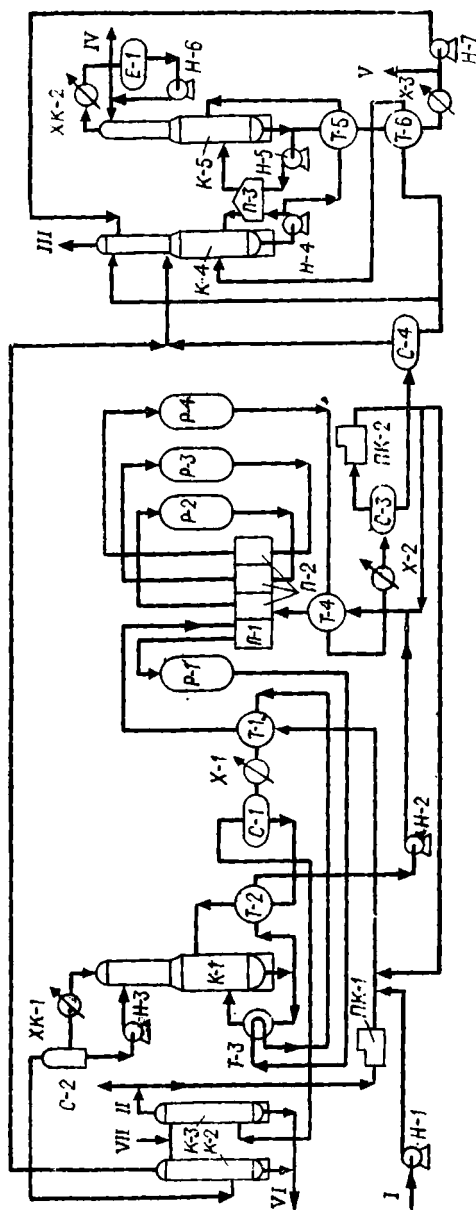


Рис. 64. Технологическая схема установки платформинга:

I — сырьё; H — избыточный водород; III — сухой углеводородный газ; IV — стабильная головка; V — стабильный высокооктановый бензин; VI — 15%-ный раствор моноэтаноламина, насыщенный сероводородом; VII — свежий 15%-ный раствор моноэтаноламина.

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) в верху колонны *К-5* подерживается 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 $5 \cdot 10^{-5}\%$ (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 постепенно 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 прокаливают при 500°C. Затем систему охлаждают, циркуляцию инертного газа прекращают и сбрасывают его в атмосферу. После этого снова продувают систему водородсодержащим газом.

Пуск установки. Если на заводе имеется установка риформинга, дающая избыточный водородсодержащий газ, при пуске установки платформинга вначале систему гидроочистки и платформинга заполняют водородом до максимально возможного давле-

ния 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 платформинга — регулированием расхода избыточного водорода на гидроочистку. Уровень в сепараторах C-1 и C-3 регулируется отводом жидкого продукта.

Аварийные блокировки. На установках платформинга 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 давление 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.

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 оборотная, м ³	15,5

Перспективы развития процесса. Изучение работы катализатора в реакторах платформинга 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 происходит 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 нафтенов в первых трех реакторах, одновременно значительно уменьшается гидрокрекинг сырья. Наоборот, в последнем реакторе повышение температуры в отсутствие нафтеносов 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 в начале 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 $(450 \div 600) \text{ л}$, в последнем $(1300 \div 1600) : 1$. 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.

§ 52. АППАРАТУРА И ОБОРУДОВАНИЕ УСТАНОВОК ПЛАТФОРМИНГА

Наиболее сложной по устройству на установках платформинга 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 газосырьевой смеси. Применяют реакторы как с аксиальным (осевым) вводом газосырьевой смеси, так и с радиальным вводом. В первом случае газосырьевая смесь проходит через катализатор сверху вниз (рис. 65). Входной штуцер снабжается устройством для равномерного распределения потока по всему сечению аппарата. Во втором случае от штуцера вниз по центру аппарата спускается

* Разработан в США.

перфорированная труба, конец которой заглушен. Поток газа и сырья движется через катализатор от стенок аппарата к центру по радиусам (рис. 66).

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

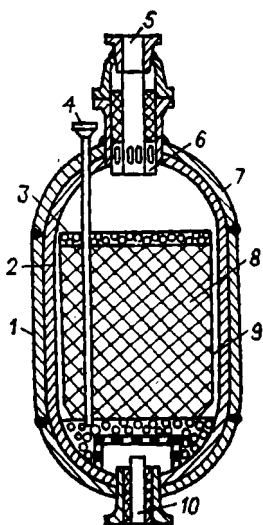


Рис. 65. Реактор риформинга с аксиальным вводом газосырьевой смеси: 1—корпус; 2—футеровка; 3—фарфоровые шары; 4—штуцер для термопары; 5—штуцер для ввода газосырьевой смеси; 6—распределитель; 7—днище; 8—катализатор; 9—перфорированный стакан с сеткой; 10—штуцер для вывода газопродуктовой смеси.

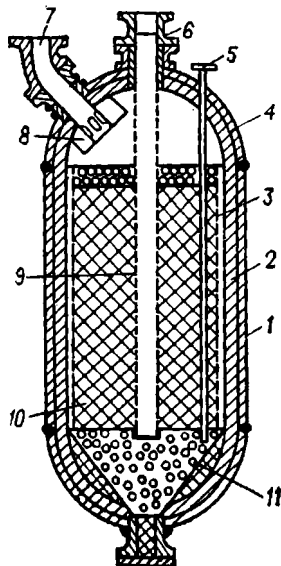


Рис. 66. Реактор риформинга с радиальным вводом газосырьевой смеси: 1—корпус реактора; 2—футеровка; 3—перфорированный стакан с сеткой; 4—днище; 5—штуцер для термопары; 6—штуцер для вывода газопродуктовой смеси; 7—штуцер для ввода газосырьевой смеси; 8—распределитель; 9—перфорированная труба с сеткой; 10—катализатор; 11—фарфоровые шары.

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.

Катализатор размещается в стальном стакане реактора сплошным слоем. Над и под слоем катализатора находятся фарфоровые шары диаметром 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 термopapa, 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 12ХМ + 0Х18Н10Т и не нуждаются в защитной футеровке.

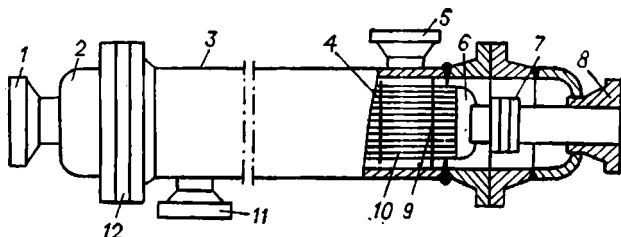


Рис. 67. Теплообменник реакторного блока риформинга с сильфонным компенсатором:

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 ввода газо-сырьевой смеси; 12—трубная решетка.

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 межтрубное, 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 салниковым уплотнением, 2) с внутренней трубой и 3) с сильфонным компенсатором (рис. 67).

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.

§ 53. 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 нераздельнокипящие (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 тетраЭГ).

Основные свойства полиэтиленгликолей приведены в табл. 13.

ТАБЛИЦА 13

Характеристика водных полиэтиленгликолей

Показатели	дэг	тэг	Тетра ЭГ
Содержание воды в растворителе, % (масс.)	7	5	5
Плотность ρ_4^{20}	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
» 105—140 °С	16 : 1	11 : 1	8 : 1

Благодаря очень близким режимам экстракции и регенерации переход с ДЭГ на ТЭГ или на тетраЭГ 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). 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.

Высшие ароматические углеводороды могут быть использованы в качестве компонента автобензина или направлены на извлечение псевдокумола.

Ксилольная фракция бензинов риформинга имеет приблизительно постоянный состав:

	Содержание, % (масс.)	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
Этилбензол	21,2	136,2	-95,0
<i>n</i> -Ксилол	18,3	138,4	+13,3
<i>m</i> -Ксилол	40,4	139,1	-47,9
<i>o</i> -Ксилол	20,1	144,4	-25,2

Для дальнейшего использования изомеры необходимо разделить. Обычно *o*-ксилол выделяют методом четкой ректификации, а *n*-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 рис. 68.

Основным аппаратом на установке является экстракционная колонна, снабженная перфорированными тарелками.

Сырье насосом *H-1* вводится в середину экстракционной колонны *K-1*, в верхнюю часть которой подается водный 93% раствор ДЭГ. С верха колонны *K-1* уходит рафинатный раствор, охлаждается в теплообменнике *T-1*, воздушном холодильнике *BX-1* и поступает на водную промывку от ДЭГ в рафинатную секцию колонны *K-3*, откуда под собственным давлением выводится с установки. Раствор ароматических углеводородов в диэтиленгликоле с низа колонны *K-1* направляется в колонну *K-2* регенерации ДЭГ водяным паром. В низ колонны *K-2* подается водяной пар, образующийся в теплообменнике *T-4*. Водяной пар с верха колонны *K-2* конденсируется в воздушном холодильнике *BX-2*, и конденсат возвращается насосом *H-3* в колонну *K-2*. Регенерированный ДЭГ из колонны *K-2* подается на экстракцию в колонну *K-1*, ароматический продукт через холодильник *BX-3* — на водную промывку от ДЭГ в колонну *K-3*. С верха колонны *K-3* ароматический продукт поступает в колонны *K-4* и *K-5* на ректификацию с целью получения бензола, толуола и ксилольной фракции.

Технологический режим процесса

Температура, °C	
на входе сырье в <i>K-1</i>	150
на входе ДЭГ в <i>K-1</i>	150
на входе экстракта в <i>K-2</i>	125
верха <i>K-2</i>	85
низа <i>K-2</i>	150
Давление, МПа	
в <i>K-1</i>	0,8—0,9
в <i>K-2</i>	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, м ³ /(м ² ·ч)	40—50

**Материальный баланс установки экстракции [в % (масс.)
на катализат риформинга]**

	Фракция 62—103 °С	Фракция 62—85 °С
<i>Поступило:</i>		
Сырье	100,0	100,0
<i>Получено:</i>		
Бензол	10,9	26,2
Толуол	16,5	3,5
Ксилолы и этилбензол	4,5	—
Рафинат	66,6	68,5
Потери	1,5	1,8
<i>Итого:</i>	100,0	100,0

Ароматические углеводороды не полностью извлекаются из сырья, частично теряясь с нафтенно-метановой фракцией.

§ 54. МЕХАНИЗМ И КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

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.

Если выразить относительное содержание водорода в исходном сырье и в целевом продукте крекинга — бензине через 100Н:С, 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 мало-сернистый 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 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 ($360\text{--}420^\circ\text{C}$; $2,5\text{--}6$ МПа) на алюмоко-

бальтмолибденовом, алюмоникельмолибденовом или смешанном катализаторе.

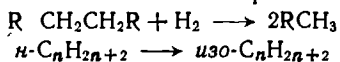
При гидрокрекинге в целом происходят следующие превращения:

- 1) распад высокомолекулярных соединений, гидрирование ненасыщенных продуктов распада;
- 2) деалкилирование циклических углеводородов;
- 3) изомеризация алканов и цикланов;
- 4) гидрирование ароматических колец;
- 5) 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 (см. стр. 173). 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 $\Delta G \leq 0$ 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 деструктивным гидрированием.

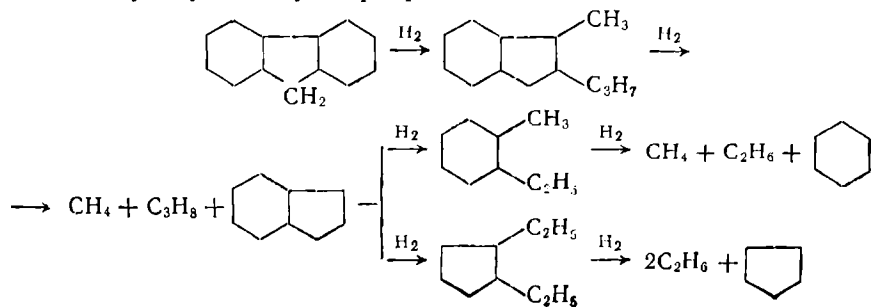
Скорость насыщения водородом зависит также от строения и молекулярной массы олефинов.

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.

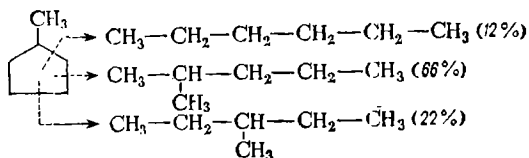
Нафтенy. Для нафтенowych углеводородов при гидрокрекинге характерны процессы распада, дециклизации, деалкилирования, изомеризации циклов и гидрогенолиза моноциклических углеводородов.

Распад би- и полициклических нафенов 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:



Реакция изомеризации циклов в присутствии катализаторов гидрокрекинга протекает аналогично тому, как это представлено в § 45.

Гидрогенолизом углеводородов ряда циклопентана называется реакция дециклизации с образованием парафиновых углеводородов. Разрыв циклопентанового кольца происходит преимущественно по β -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 нафтеновые углеводороды вступают в реакции, описанные выше. Для гибридных молекул типа тетралина возможно, наоборот, накопление бензола в результате раскрытия нафтенового 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 нафеново-ароматические системы могут дециклизоваться с разрывом циклогексановых колец или изомеризоваться с превращением циклогексанового кольца в циклопентановое. Таким образом, гидрокрекинг ароматических углеводородов весьма сложен. В конечном итоге при достаточной глубине процесса накапливаются нафеновые 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;

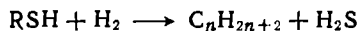
тетрациклические нафтеновые, динифтенбензолы, нафталины и другие ароматические углеводороды с числом циклов 1—3;

парафиновые, нафтеновые с числом циклов 1—3, алкилбензолы.

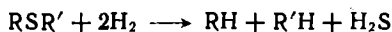
Таким образом, мы видим, что, в отличие от каталитического крекинга, при гидрокрекинге легче и полнее всего превращаются наиболее ароматизованные полициклические структуры. Следует, однако, отметить, что при повышении температуры до 450 °С и выше скорость реакции всех групп углеводородов сближается.

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 серу-, 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.

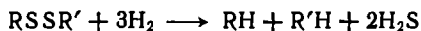
Характер реакций гидрирования сернистых, кислородных и азотистых соединений можно иллюстрировать следующими примерами:



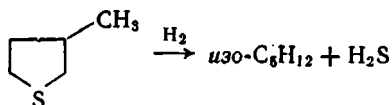
меркаптаны



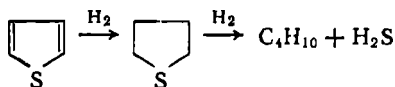
сульфиды



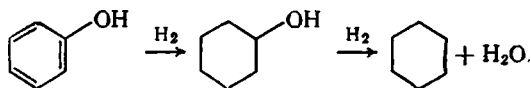
дисульфиды



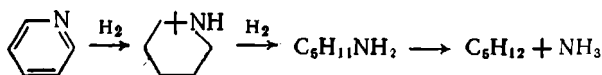
тиофан



тиофен



фенол



пиридин

§ 55. ПРОЦЕССЫ ГИДРООЧИСТКИ ДИСТИЛЛЯТОВ

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 установок 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 паров- или газовоздушной 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 мес.

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 °С. Ниже 340 °С реакция обессеривания протекает слабо, выше 420 °С усиливаются реакции крекинга и коксообразования.

При работе установки в начале пробега катализатора поддерживают более низкую температуру, так как повышение температуры компенсирует падение активности катализатора.

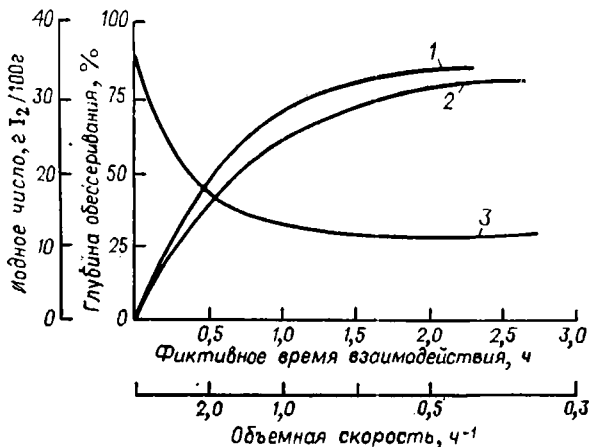


Рис. 69. Влияние объемной скорости подачи сырья на глубину обессеривания и иодное число дистиллята коксования:

1 — глубина обессеривания на алюминий-молибденовом катализаторе; 2 — глубина обессеривания на алюмокобальт-молибденовом катализаторе; 3 — иодное число на обоих катализаторах.

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 °С 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 рис. 69. Как видно из рисунка, уменьшение объемной скорости ведет к улучшению степени очистки.

Расход водорода. Водород при гидроочистке расходуется на гидрирование, растворение и отдув. Расход водорода на гидрирование зависит в наибольшей степени от содержания непредельных, 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.

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, 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 рис. 70.

Дизельное топливо (сырье) подается сырьевым насосом *H-1* на смешение с водородсодержащим газом. Смесь газа и сырья нагревается в межтрубном пространстве теплообменников реакторного блока *T-1*, *T-2* и в печи *П-1* до температуры реакции, далее поступает в реакторы гидроочистки *P-1* и *P-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 *T-1* и *T-2* и охлаждается водой в холодильнике *X-1*. Затем смесь поступает в сепаратор высокого давления *C-1*, где циркулирующий газ отделяется от жидкого гидроочищенного продукта. Из сепаратора *C-1* водородсодержащий

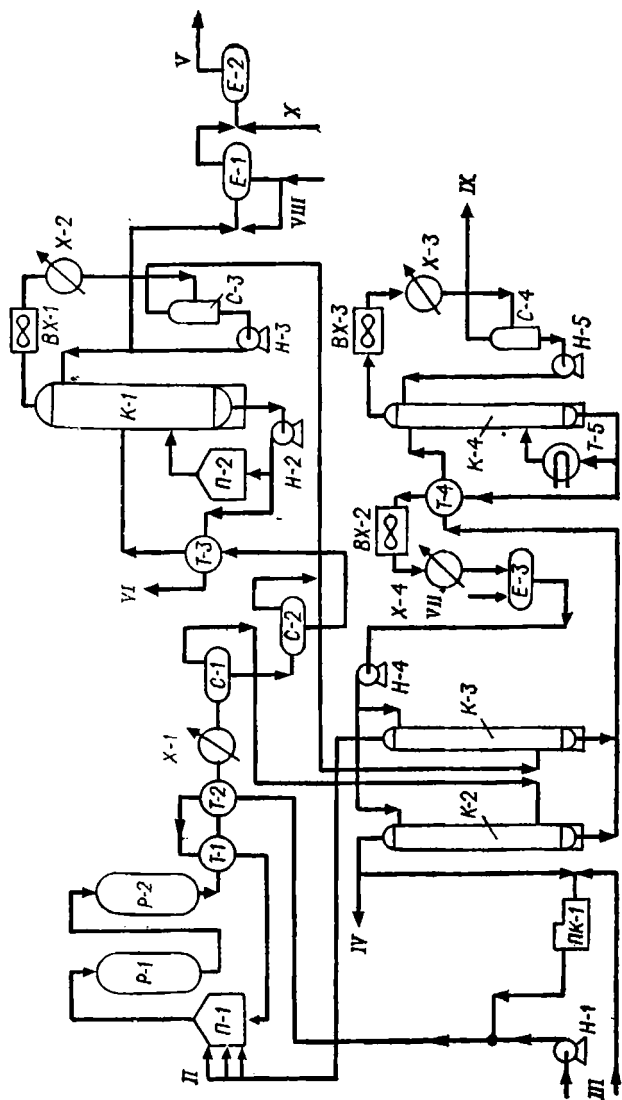


Рис. 70. Технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива:

I — сырье; II — углеводородный газ; III — свежий водород с установки риформинга; IV — отдуваемый водород-содержащий газ; V — бензин; VI — гидроочищенное дизельное топливо; VII — моноэтаноллин; VIII — 10%-ный раствор едкого натра; IX — сероводород; X — вода.

газ направляется на очистку от сероводорода в абсорбер *K-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 *K-2*.

В жидком гидрогенизате после сепаратора *C-1* содержатся растворенные водород, метан, этан, пропан и бутан. Для их выделения гидрогенизат направляется в сепаратор низкого давления *C-2*, где выделяется часть растворенного газа. С целью окончательной стабилизации гидрогенизат под собственным давлением из сепаратора *C-2* поступает через теплообменник *T-3* в колонну стабилизации *K-1*.

С верха колонны пары бензина и газ попадают в конденсатор-холодильник *ВХ-1*, откуда сконденсированный бензин и газ направляются в сепаратор *C-3* на разделение. Газ из сепараторов *C-2* и *C-3* поступает в абсорбер *K-3* для отмывки от сероводорода раствором моноэтаноламина, после чего отводится с установки. Бензин из сепаратора *C-3* насосом *H-3* также подается на отмывку от сероводорода раствором щелочи или отдувку углеводородным газом, после чего выводится с установки. Стабилизированное гидроочищенное дизельное топливо охлаждается в теплообменнике *T-3* и холодильнике *X-2*, после чего также откачивается с установки.

Полученный на установке гидроочистки сероводород передается на установки для получения серы или серной кислоты.

Технологический режим процесса

Температура, °C	
на входе в реактор . . .	360—380
в сепараторах <i>C-1</i> и <i>C-2</i> .	50
низа <i>K-1</i>	280
Давление, МПа	
в реакторе	3,6—3,9
в сепараторе <i>C-1</i>	3,0
в сепараторе <i>C-2</i>	0,6
стабилизации . . .	0,2
Объемная скорость, ч ⁻¹	2—3

Схема и режим регенерации катализатора паровоздушным методом. При паровоздушном методе регенерации катализатора работают только печь *П-1* и реакторы *P-1* и *P-2*, остальная аппаратура отключается.

Перед регенерацией систему необходимо продуть инертным газом для освобождения от остатков нефтепродукта и водорода. Затем через печь и реакторы пропускают водяной пар, постепенно повышая температуру. При 420 °C к водяному пару добавляют воздух. Содержание воздуха в паровоздушной смеси, составлявшее вначале не выше 1% (об.) постепенно увеличивается до 7—8% (об.), температура повышается также постепенно с 330 до

400 °С. В зоне горения температура не должна превышать 500—550 °С, давление 0,3 МПа. Продолжительность выжига зависит от расхода пара и составляет 70—100 ч.

Материальный баланс установки гидроочистки дизельного топлива. Материальный баланс реакторного блока при гидроочистке двух видов прямогонного дизельного топлива — фракции 240—350 °С самотлорской нефти с содержанием серы 0,7% (масс.) (I) и фракции 240—350 °С арланской нефти с содержанием серы 2,4% (масс.) (II) приводится ниже [в % (масс.)]:

	I	II
<i>Поступило:</i>		
Прямогонное дизельное топливо	100,0	100,0
Водородсодержащий газ в расчете на водород 100%-ный	0,4	0,47
<i>Итого</i>	<i>100,4</i>	<i>100,47</i>
<i>Получено:</i>		
Гидроочищенное дизельное топливо	95,0	95,0
Сероводород	0,65	2,10
Углеродородный газ	0,75	0,67
Отгон	2,0	1,70
Потери	1,0	1,0
<i>Итого</i>	<i>100,4</i>	<i>100,47</i>

Аппаратура установки гидроочистки, способы регулирования технологического режима, вопросы техники безопасности на установках гидроочистки аналогичны таковым для установок платформинга бензиновых фракций.

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 °С, 2—4 МПа, объемной скорости 2—5 ч⁻¹. Если есть необходимость гидрирования ароматических углеводо-

родов с целью повышения люминометрического числа, то применяют более высокое давление (7 МПа) или используют более гидрирующие никельвольфрамовые сульфидные катализаторы.

§ 56. ПРОЦЕССЫ ГИДРОКРЕКИНГА ДИСТИЛЛЯТОВ

С середины 1950-х гг. началось промышленное осуществление процесса гидрокрекинга. Как было показано в § 54, 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. Технологическая схема реакторного блока практически не отличается от схемы гидроочистки дизельных топлив (см. рис. 70).

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 в реактор, % (об.)	75
Теплота реакции, кДж на 1 кг сырья	130—250

* Процесс используют для получения сжиженных газов в странах, не располагающих собственными ресурсами природного газа. При этом можно также получать легкие изопарафины — исходное сырье для производства синтетического каучука. Другим направлением процесса может быть производство легкого высокооктанового компонента автомобильных бензинов с высоким содержанием изопарафиновых углеводородов.

Регенерация катализатора осуществляется по способу, описанному в § 55.

Материальный баланс. Материальный баланс одноступенчатого процесса гидрокрекинга вакуумного газойля ромашкинской нефти без рециркуляции остатка гидрокрекинга приводится ниже [в % (масс.)]:

<i>Поступило:</i>	
Сырье — вакуумный газойль	100,0
Водородсодержащий газ . . .	2,09
в том числе 100%-ный водород	0,82
Итого	102,09
<i>Получено:</i>	
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. 71) 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. 72). Вывод продуктов реакции — через штуцер в нижнем днище, снабженный 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 промежутками между отдельными слоями. Под решетки через специальные распределители вводится хладагент.

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 °С) с содержанием серы 2,83% (масс.) сера удаляется на 90% при парциальном давлении водорода 3,2—3,6 МПа, температуре 380—390 °С, объемной скорости 1 ч⁻¹. При этом фракционный состав вакуумного газойля облегчается (количество фракций, выкипающих до 350 °С, возрастет на 10—20%), т. е. имеют место реакции гидрокрекинга и меняется углеводородный состав за счет гидрирования полициклических ароматических углеводородов и смол.

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

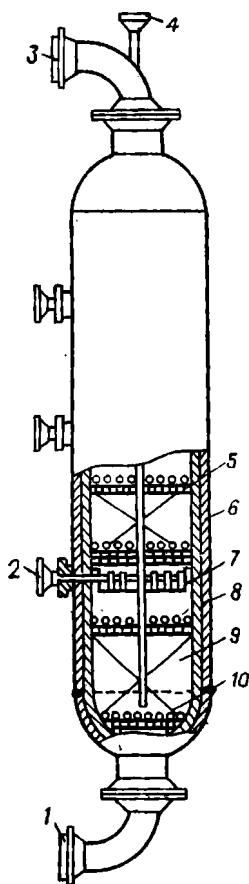


Рис. 71. Реактор гидрокрекинга:

1—штуцер для вывода газопродуктовой смеси; 2—штуцер для ввода охлаждающего газа; 3—штуцер для ввода газосырьевой смеси; 4—штуцер для вывода газопродуктовой смеси; 5—решетка; 6—корпус; 7—распределительная тарелка; 8—футеровка; 9—катализатор; 10—фарфоровые шары.

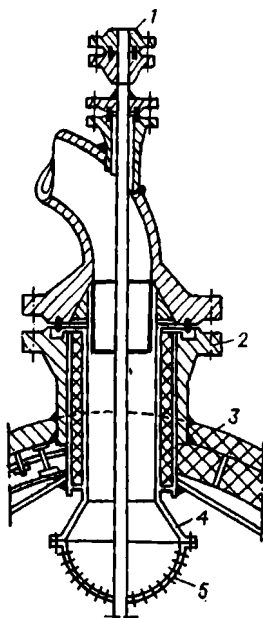


Рис. 72. Распределительное устройство для ввода газосырьевой смеси:

1—штуцер для термопары; 2—штуцер для ввода газосырьевой смеси; 3—корпус реактора; 4—конус; 5—перфорированная полусферическая крышка.

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 рис. 73, при уменьшении объемной скорости с 4 до 0,5 ч⁻¹ при 400 °С выход бензина повышается с 14 до 54%, а при повышении

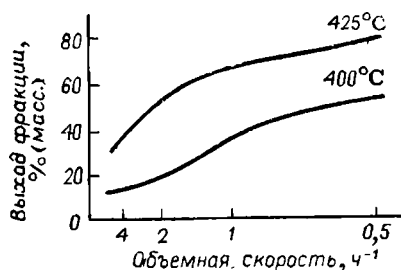


Рис. 73. Влияние объемной скорости подачи сырья на выход фракции н. к. — 195 °С [в % (масс.) от гидрогенизата] при 400 и 425 °С.

температуры (объемная скорость 1 ч⁻¹) с 400 до 425 °С выход бензина увеличивается с 33 до 62%.

В табл. 14 приводятся свойства исходного сырья и получаемых продуктов при бензиновом варианте двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля.

Широкая бензиновая фракция отвечает всем требованиям к автомобильному бензину сортов А-72 и А-76 и имеет высокую приемистость к ТЭС. Дизельное топливо соответствует всем требованиям к летнему дизельному топливу. При работе второй ступени с преимущественным получением 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.

ТАБЛИЦА 14

Свойства сырья и продуктов установки двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля (бензиновый вариант)

Показатели	Исходное сырье (фракция 350—500 °С)	Бензин (фракция н. к. — 195 °С)	Дизельное топливо (фракция 195—345 °С)	Остаток (фракция 345—400 °С)
Плотность ρ_4^{20}	0,920	0,720	0,830	0,900
Молекулярная масса	330	120	210	—
Йодное число	12	1	2	—
Содержание серы, % (масс.)	2,1	0,01	0,02	0,04
Содержание азота, % (масс.)	0,1	Отсутствие	Следы	Следы
Температура застывания, °С	30	—	—10	35
Октановое число по моторному методу (из ТЭС)	—	73—76	—	—
Цетановое число	—	—	50—55	—

Технологическая схема. Технологическая схема установки двухступенчатого гидрокрекинга приводится на рис. 74.

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 $T-1$ и печи $\Pi-1$ и входит в реактор $P-1$ через верхний штуцер. Из нижнего штуцера реактора прореагировавший продукт (гидрогенизат первой ступени) в смеси с газом поступает в теплообменник $T-1$, воздушный холодильник $X-1$ и водяной холодильник $X-2$, где охлаждается до температуры сепарации. В сепараторе $C-1$ гидрогени-

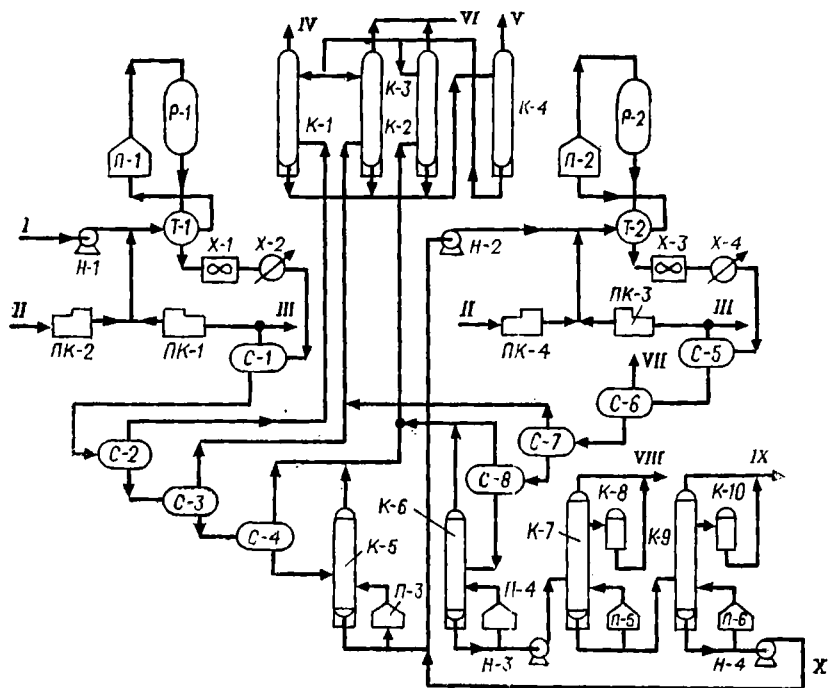


Рис. 74. Технологическая схема установки двухступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля:

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.

зат 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 $C-2$, $C-3$, $C-4$ и колонне $K-5$. Сухие и жирные газы, отделенные от гидрогенизата, содержат сероводород и поэтому подвергаются моноэтаноламиновой очистке в колоннах $K-1$, $K-2$, $K-3$. Сухой газ и сероводород выводятся с установки, а жирные газы поступают в блок газоразделения (на схеме отсутствует) для получения фракции C_3-C_4 .

С низа колонны *K-5* гидрогенизат первой ступени забирается насосом *H-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 *K-7* и вакуумной колонне *K-9*.

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

Реакторный блок

	I ступень	II ступень (бензиновый вариант)	III ступень (дизельный вариант)
Общее давление, МПа .	15	15	15
Температура, °С . . .	425	425	400—415
Объемная скорость, ч ⁻¹ .	1	1	1—2
Кратность циркуляции водо- родсодержащего газа, м ³ /м ³	1000	1000	1000

Отдельные аппараты

Температура, °С	
в сепараторах <i>C-1</i> , <i>C-5</i>	50
низа колонны <i>K-5</i>	250
<i>K-6</i>	135
<i>K-7</i>	240
<i>K-9</i>	395
Давление, МПа	
в сепараторах <i>C-1</i> , <i>C-5</i>	13
<i>C-2</i> , <i>C-6</i>	9
<i>C-3</i> , <i>C-7</i>	2
<i>C-4</i> , <i>C-8</i> .	0,2
в колоннах <i>K-5</i> , <i>K-6</i>	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%-ный	1,4	2,5	2,0
Итого .	101,4	102,5	102,0

	I ступень	II ступень (бензиновый вариант)	III ступень (дизельный вариант)
<i>Получено:</i>			
Гидрогенизат	92,3	91,4	93,2
фракция н. к. — 85 °С	—	19,0	10,0
85—195 °С	—	36,0	22,0
195—345 °С	—	27,4	51,0
Остаток 345 °С — к. к.	—	9,0	10,2
Углеводородный газ	6,0	10,0	7,7
C ₁	1,8	0,2	0,2
C ₂	1,8	0,5	0,4
C ₃	1,2	3,0	2,7
C ₄	1,2	6,3	4,4
Сероводород	2,5	0,1	0,1
Аммиак	0,1	—	—
Потери	0,5	1,0	1,0
<i>Итого</i>	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.

§ 57. 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 — задача предотвращения 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, подвергнутого гидроочистке на стационарном катализаторе. Гидроочищенный продукт смешивается с неочищенным остатком. Содержание серы этим методом не удается 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 предусмотрена 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 (см. § 56).

В зависимости от качества сырья параметры процесса варьируют в следующих пределах:

Температура, °С	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.

В Советском Союзе 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 приво-

дится характеристика гудронов ромашкинской (I) и арланской (II) нефти:

	I	II
Плотность ρ_4^{20}	1,014	1,001
Фракционный состав, % (масс.)	406	293
перегоняется до 350 °С	0	2
перегоняется до 500 °С .	15	28
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 °С, 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 °С	3,5	5,08
Дизельное топливо	19,2	24,5
Остаток (фракция выше 350 °С)	71,2	61,8

Дизельное топливо имеет цетановое число 39—42, температуру застывания порядка — 22 °С, 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.

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

§ 58. ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ.
ОЧИСТКА И ОСУШКА ГАЗОВ

В зависимости от происхождения нефтяные газы делятся на природные, попутные и искусственные.

Природные газы добываются из самостоятельных месторождений, *попутные* — совместно с нефтью. Характеристика природных и попутных газов приведена в § 4.

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	25,8	15,1	35,7	48,0	53,5	43,8	—	—	—	—
Выход газа, % (масс.) на сырье	7	7	12	17	30	77	12	23	1,8	0,8

Искусственные газы образуются при переработке нефти каталитическими и термическими методами. Составы газов, получаемых при различных процессах (табл. 15), 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.

На многих современных технологических установках имеются блоки первичной обработки газа. На этих блоках проводится очистка газа от сероводорода, а также выделение из газа углеводородов C_3 и C_4 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 полимербензина, 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.

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 подвергаются 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 $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, пропана $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и др. Сероводород с водой также образует гидрат $\text{H}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. 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 кри-

сталлогидраты. 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 . Цеолиты 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.

§ 59. РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

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 $35 \div 40^{\circ}\text{C}$. 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 сжатого (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 температура 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 пода-

чей 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 °С, надо поддерживать давление в рефлюксной емкости бутановой колонны и, следовательно, в самой колонне не ниже 0,52 МПа.

Схема ректификационной установки и последовательность выделения отдельных компонентов зависят от состава исходной смеси, требуемой чистоты продуктов и количества получаемых фракций.

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

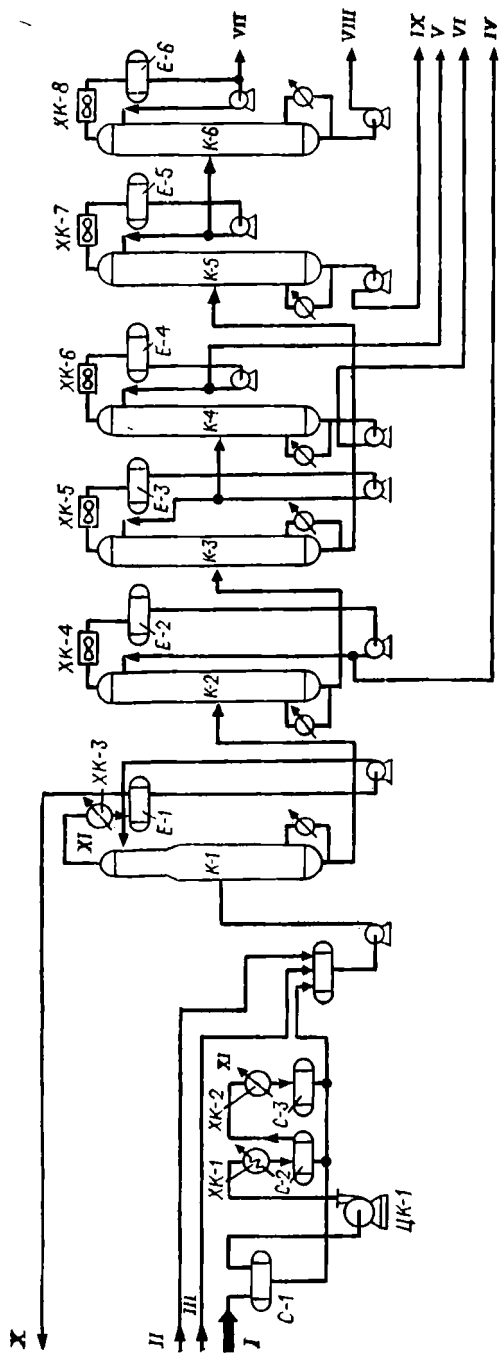


Рис. 75. Технологическая схема газодиффузионной установки конденсационно-компрессионно-ректификационного типа:
 I — газ установок первичной переработки нефти; II — головка стабилизации установок первичной переработки нефти; III — головка стабилизации каталитического риформинга; IV — пропановая фракция; V — изобутановая фракция; VI — бутановая фракция; VII — изопentanовая фракция; VIII — пentanовая фракция; IX — газовый бензин (C₄ и выше); X — сухой газ; XI — аммиак.

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. 75) поступает газ с АТ и АВТ, головки стабилизации каталитического риформинга и первичной перегонки. Установка состоит из блоков компрессии и ректификации.

Прямогонный газ через сепаратор *С-1* подается на сжатие компрессором *ЦК-1*. При сжатии газ нагревается до 120 °С. 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 заканчивается при 50 °С, а в *ХК-2* — при 4 °С. 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 и риформинга подаются на блок ректификации.

В блоке ректификации из углеводородного сырья сначала удаляются метан и этан. Удаление происходит в ректификационной колонне, которая называется дезтанизатором. Верхний продукт этой колонны — метан и этан, нижний — дезтанизованная фракция. Верхний продукт дезтанизатора охлаждается искусственным хладагентом — аммиаком.

Дезтанизованная фракция из колонны *К-1* поступает в депропанализатор *К-2*, верхним продуктом которого является пропановая фракция, а нижним — депропанализованная 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 депропанализатора *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*.

Бутановая колонна служит для разделения смеси бутанов на нормальный бутан и изобутан, а колонна *К-5* (депентанизатор) — для отделения от газового бензина пентанов, которые подаются на ректификацию в колонну *К-6*. Нижний продукт депентанизатора — фракция *С₆* и выше выводится с установки.

Установка, схема которой приведена на рис. 76, предназначена для стабилизации бензина каталитического крекинга, очистки газа каталитического крекинга от сероводорода, извлечения из газа углеводородов *С₃—С₄*, разделения смеси этих углеводородов на пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции.

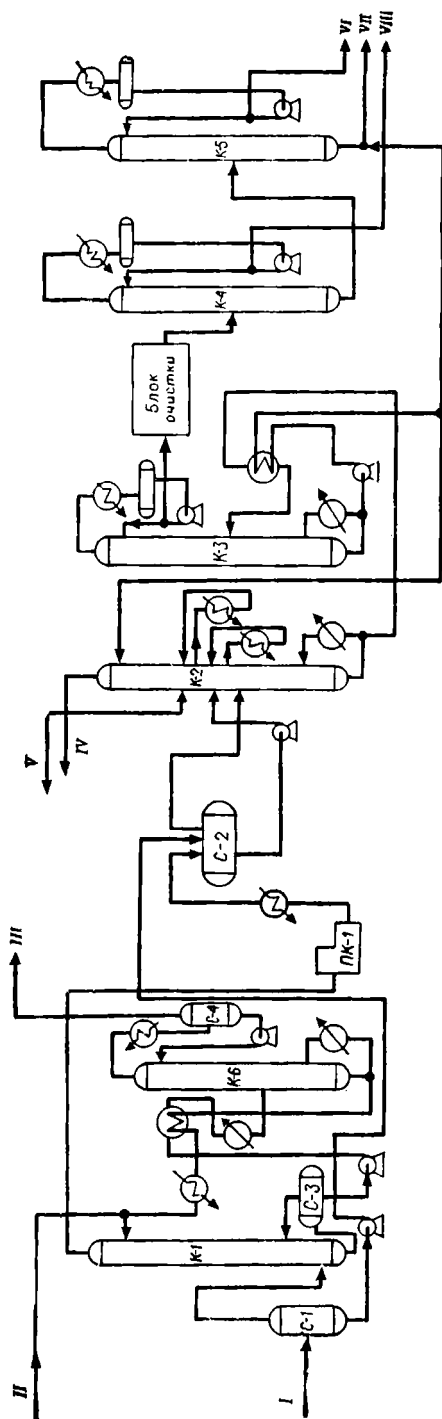


Рис. 76. Технологическая схема газифрационирующей установки абсорбционно-ректификационного типа:
I — жирный газ; II — свежий раствор МЭА; III — сероводород; IV — сухой газ; V — нестабильный бензин; VI — бутан-бутиленовая фракция;
VII — стабильный бензин; VIII — пропан-пропиленовая фракция.

Жирный газ с установки каталитического крекинга поступает на очистку моноэтаноламином в абсорбер *K-1*. Очищенный газ сжимается компрессором *ПК-1* до 1,4 МПа, охлаждается и подается во фракционирующий абсорбер *K-2*, под 22-ю тарелку. На эту же тарелку, но выше ввода газа подается конденсат компрессии.

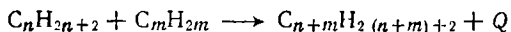
Во фракционирующий абсорбер вводится также нестабильный бензин, являющийся основным абсорбентом.

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 титание 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 *K-2* подается стабильный бензин. Температура в абсорбционной части поддерживается промежуточным охлаждением абсорбента. Насыщенный и дезанизированный абсорбент из *K-2* подается в стабилизатор *K-3*, 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 *K-4* выделяется пропан-пропиленовая фракция. Остаток пропановой колонны в бутановой колонне *K-5* разделяется на бутан-бутиленовую фракцию и остаток, который объединяется со стабильным бензином.

§ 60. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

Реакция присоединения олефинов к 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.

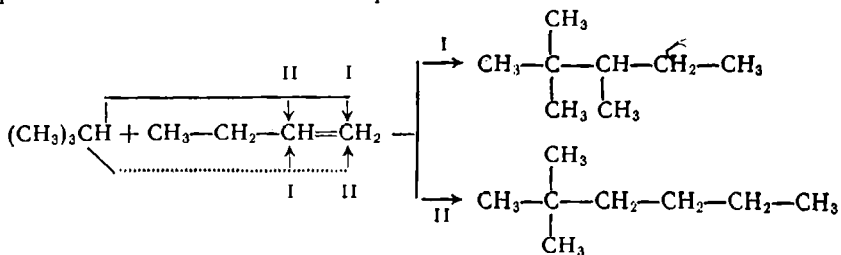
Алкилированию можно подвергать углеводороды как низкой, так и высокой молекулярной массы. Но для получения компонентов бензина практическое значение имеет только реакция углеводородов $C_2—C_5$. Из парафиновых углеводородов метан и этан в

реакцию не вступают. Легко алкилируется изобутан, обладающий подвижным водородом при третичном углеродном атоме. Кроме того, разветвленная структура изобутана предопределяет наиболее выгодное с антитетонационной точки зрения строение продуктов синтеза. Поэтому во всех промышленных процессах алкилирования исходным парафиновым сырьем является изобутан. Из олефиновых углеводородов 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 $0^\circ C$; при этом чем выше молекулярная масса олефина, 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 комплексообразующие катализаторы: хлористый алюминий, промотированный хлористым водородом, серная кислота, жидкий фтористый водород. В настоящее время в СССР применяется серная кислота, в США — серная кислота и жидкий фтористый водород.

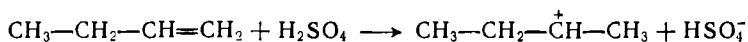
Механизм каталитического алкилирования очень сложен. Так, в результате взаимодействия одного изопарафинового и одного олефинового углеводородов образуется не один изопарафиновый углеводород более высокой молекулярной массы, а иногда до двух десятков углеводородов. Так, при анализе алкилата, полученного при сернокислотном алкилировании изобутана смесью бутиленов нормального строения, обнаружены углеводороды C_6-C_9 самого разнообразного строения. Исходя из обычного механизма реакции при некаталитическом алкилировании



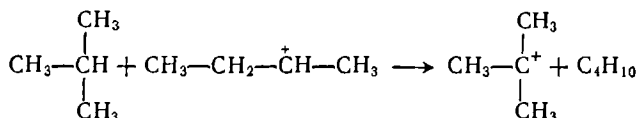
следовало бы ожидать преимущественного образования (по правилу Марковникова) 2,2,3-триметилпентана (I). Однако его получилось лишь 1,2%.

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:

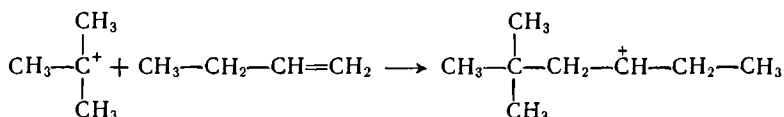


Казалось бы, что затем следует ожидать развития реакции полимеризации. Но в условиях промышленного процесса (низкая температура, многократный избыток изобутана) полимеризация в значительной мере подавляется. Далее в синтез вовлекается изобутан:

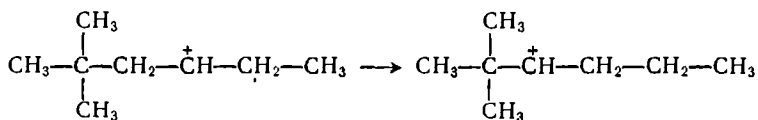


С участием третичного иона карбония развивается дальше реакция присоединения непредельного углеводорода.

Вторая стадия — наращивание цепи с образованием нового иона карбония:

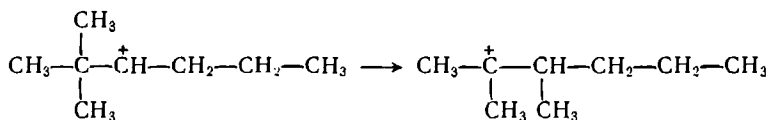


Третья стадия особенно осложнена различными превращениями. Во-первых, происходит миграция водорода и местоположение заряда меняется:



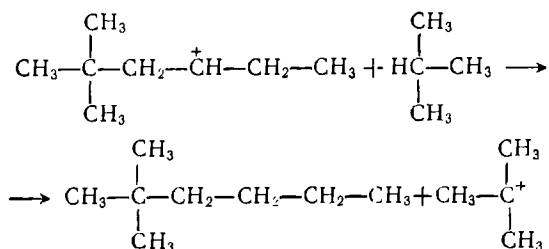
Легче всего водород переходит от группы $-\text{CH}_2-$, труднее — от группы $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array}$ и совсем не переходит от метильной группы $-\text{CH}_3$.

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, например:



На этой стадии образуется конечный продукт реакции, вновь возникает активный третичный ион карбония, и реакция продолжается с новыми молекулами исходного олефина.

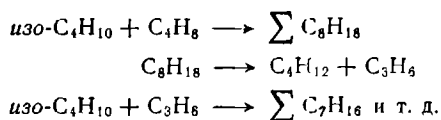
С учетом всех перегруппировок, происходивших в третьей стадии, получается смесь диметилгексанов.

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.

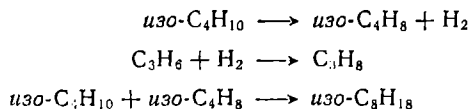
Сложность состава алкилатов объясняется не только изомеризацией карбоний-ионов. В условиях алкилирования протекают различные побочные процессы: а) деструктивное алкилирование, б) перераспределение водорода, в) полимеризация и деполимеризация.

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:

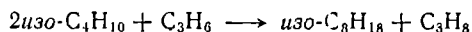


Перераспределение водорода проявляется в частичном дегидрировании изобутана до изобутилена. Образующийся изобутилен алкилирует изобутан с образованием изооктана. Так, при алкилиро-

вании 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.

§ 61. УСТАНОВКА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ

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		
и. 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		
алкилат без ТЭС	92—98	80—84
алкилат с добавкой 0,8 мл/л ТЭС . .	104—106	—
Сортность на богатой смеси с добавкой 1,22 мл/л ТЭС	145—162	—
Давление насыщенных паров при 38°С, 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°С) 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%-ная 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°С. При повышении температуры облегчается перемешивание кислоты и углеводородов, 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 °С возрастает вязкость углеводородов 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 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 углеводородов 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 рис. 77.

Установка алкилирования состоит из отделений подготовки сырья, реакторного, 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



I — сырье; *II* — свежая серная кислота; *III* — отработанная серная кислота; *IV* — циркулирующий изобутан; *V* — хладдент; *VI* — пропан; *VII* — бутан; *VIII* — легкий алкилат; *IX* — тяжелый алкилат; *X* — свежий раствор щелочи; *XI* — вода.

подвергается осушке от воды с помощью водоотделителей, отстойников, гравийных фильтров или электроотделителей. Для осушки применяются также адсорбенты — окись алюминия и цеолиты.

Затем сырье поступает в реакторное отделение. В емкости *E-1* оно смешивается с циркулирующим изобутаном и насосом *H-1* подается через теплообменник и холодильник в реактор контактного типа *P-1*. 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* аммиак конденсируется в конденсаторе-холодильнике *ХК-1*, собирается в емкости *E-4*, а затем насосом подается в трубный пучок реактора *P-1*, где испаряется за счет снижения давления и повышения температуры. Испаряясь, аммиак снимает избыточное тепло реакции. Газообразный аммиак вновь подается на компрессию.

Из реактора *P-1* продукты реакции поступают в отстойник *C-1*, где отделяются от серной кислоты. Серная кислота насосом *H-2* возвращается в реактор, а углеводороды через теплообменник *T-1* 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 *A-1*, отстойники *E-2*, *E-3* и циркуляционные насосы *H-3*, *H-4*. Промытая углеводородная смесь поступает на блок ректификации.

В состав новых установок алкилирования включают блоки бокситной очистки от эфиров серной кислоты.

В первой ректификационной колонне *K-1*, которая называется изобутановой, из продуктов реакции выделяются пропан и избыточный, не вступивший в реакцию изобутан. Затем в пропановой колонне *K-2* изобутан отделяется от пропана и возвращается на смешение со свежим сырьем. С низа колонны *K-1* смесь бутана и алкилата подается в бутановую колонну *K-3*, в которой разделяется на бутан (его иногда называют отработанный бутан-бутиленовой фракцией) и суммарный алкилат. Последний затем в колонне вторичной перегонки *K-4* 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 <i>K-1</i>	95—120	45—55	0,5—0,6
пропановая <i>K-2</i>	85—100	40—45	1,6—1,7
бутановая <i>K-3</i> . . .	125—135	45—50	0,3—0,4
вторичной перегонки <i>K-4</i>	До 220	100—115	0,02—0,04

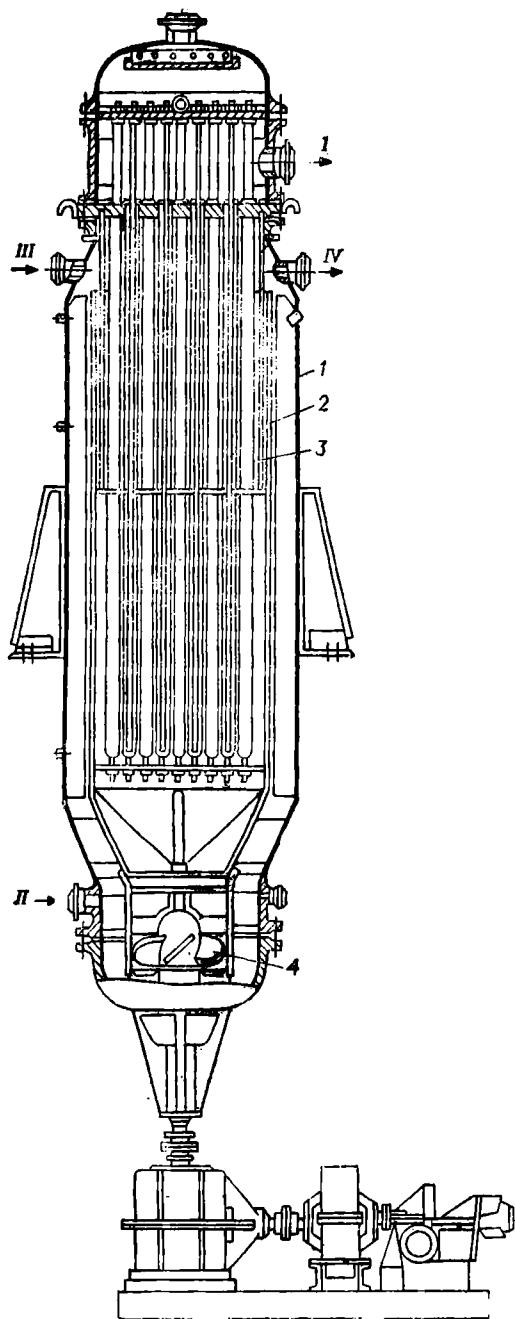


Рис. 78. Вертикальный реактор алкилирования контактного типа:

I — хладагент; *II* — сырье; *III* — серная кислота;
IV — продукты реакции;
1 — корпус; *2* — цилиндрический кожух; *3* — трубчатый пучок; *4* — пропеллерная мешалка.

Аппаратура. Основной аппарат установки алкилирования — реактор. Существуют различные реакторы-алкиляторы, 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 рис. 78. 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 и стекает вниз. Затем он поступает в трубы большего диа-

метра, 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).

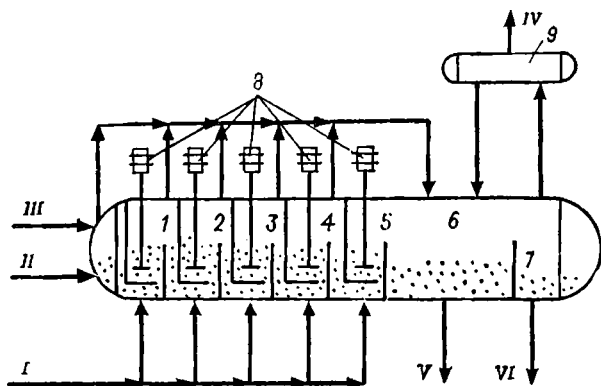


Рис. 79. Каскадный самоохлаждающийся реактор алкилирования:

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.

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. 79), 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.

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.)].

		II
<i>Поступило:</i>		
Бутан-бутиленовая фракция	100,0	54,4
Пропан-пропиленовая фракция	—	29,7
Изобутан	—	15,9
<i>Итого</i>		100,0
<i>Получено:</i>		
Алкилат легкий .	71,5	66,5
Алкилат тяжелый	7,2	5,9
Пропан .	2,8	14,0
Бутан-пентановая фракция	15,5	10,6
Потери	3,0	3,0
<i>Итого</i>	100,0	100,0

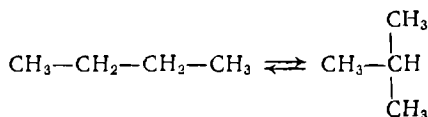
Выход суммарного алкилата составляет 170—200% на вступившие в реакцию алкены.

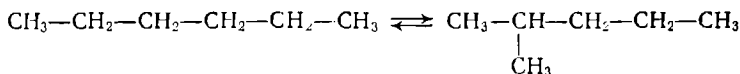
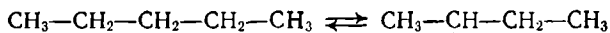
§ 62. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЛЕГКИХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Механизм и катализаторы процесса

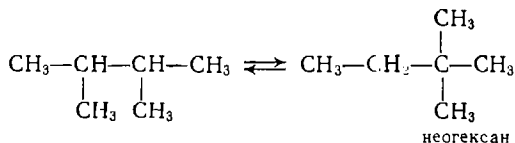
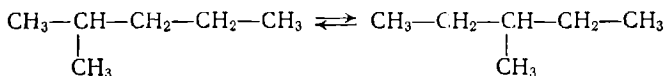
Для низкомолекулярных парафиновых углеводородов $C_4—C_6$ внутримолекулярные химические реакции структурной изомеризации могут протекать в следующих направлениях:

а) превращение углеводородов нормального строения в разветвленные

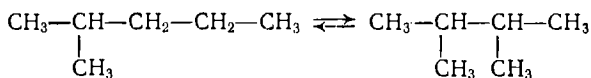
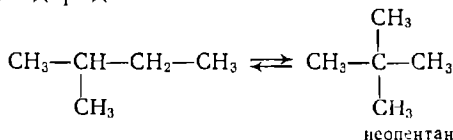




б) перемещение метильного радикала вдоль углеродной цепи



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 °С, для пентана не выше 150 °С), 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 °С 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 °С; 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 °С, 3 МПа, мольном соотношении $\text{H}_2 : \text{C}_6\text{H}_{14} = 3,5$ и объемной скорости подачи сырья равной 1 ч^{-1} — выход изомеров гексана достигал 74%.

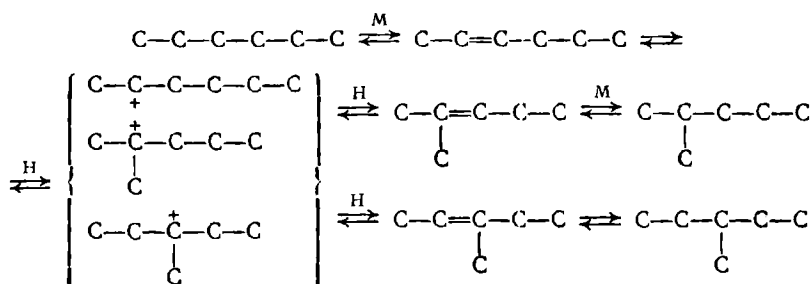
В последнее время ведутся работы по подбору бифункциональных катализаторов для низкотемпературного процесса изомеризации пентана и гексана; преимущества которого очевидны.

В частности, на платинированной окиси алюминия, промотированной хлорорганическим соединением (катализатор НИП-66) при 130—140 °С, 3 МПа, подаче сырья равной $1,5 \text{ ч}^{-1}$ и соотношении $\text{H}_2 : \text{C}_5\text{H}_{12} = 2$ л был достигнут выход изопентана из *n*-пентана равный 70% за один проход.

В дальнейшем на этом же катализаторе при 120 °С 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 углеводородов 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 углеводородов на бифункциональных катализаторах имеет то отличие, что первоначально под действием металлического компонента катализатора исходные парафины дегидрируются до моноолефинов. 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 углеводородов. 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. Таким образом, изомеризацию, например, *n*-гексана над алюмоплатиновым катализатором можно изобразить такой схемой *:



Установка изомеризации для получения компонента высокооктанового бензина

Сырье. В качестве сырья на установках изомеризации, предназначенных для получения компонента высокооктанового бензина, используется легкая прямгонная фракция, выделяемая на установках вторичной перегонки бензинов. В этой фракции содержится 65—70% пентанов, в том числе 35—45% *n*-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, без ТЭС), а изогексановой,

* Реакции, помеченные М (гидро-дегидрогенизация) протекают на поверхности платины, а помеченные Н на поверхности носителя (Al_2O_3).

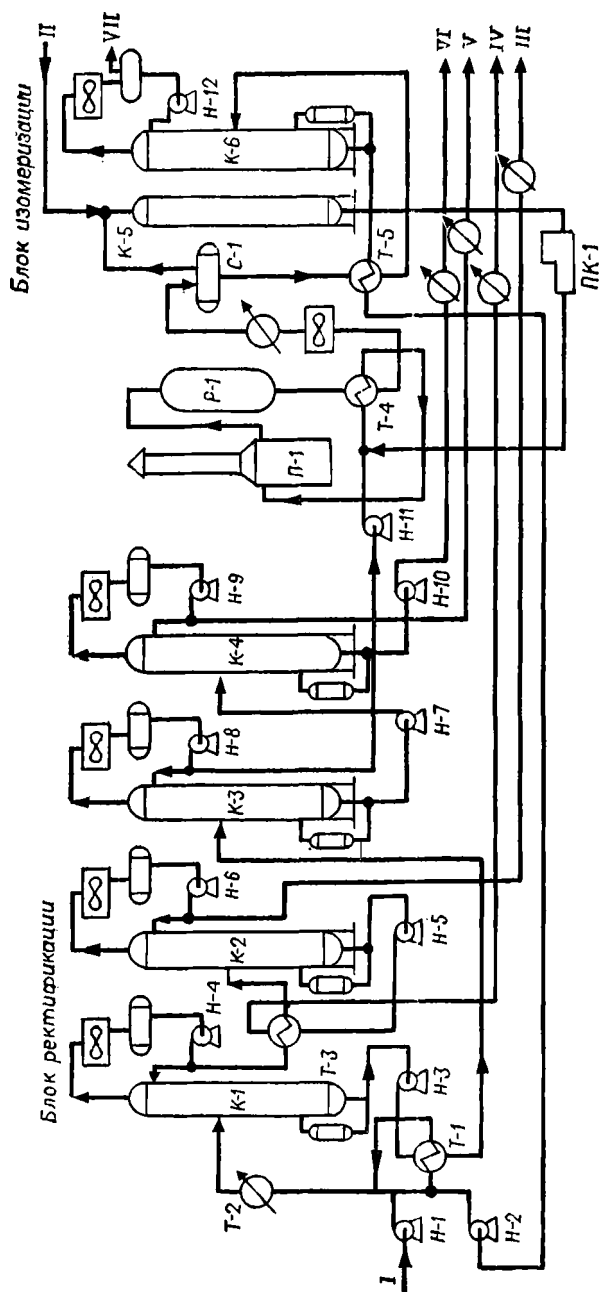


Рис. 80. Технологическая схема установки изомеризации:

I — сырье; *II* — свежий водородосодержащий газ; *III* — бутаны; *IV* — изопентан; *V* — изогексан; *VI* — н-гексан; *VII* — углеводородный газ.

содержащей не более 1% гексана, — 78. Кроме того, на установке выделяют бутановую и гексановую фракции, а также углеводородный газ.

Технологическая схема (рис. 80). Установка изомеризации состоит из двух блоков — ректификации и изомеризации. Блок ректификации предназначен для выделения из смеси сырья и изомеризата товарных продуктов — изопентановой и изогексановой фракций, удаления из сырья углеводородов C_4 и ниже, подготовки к переработке сырья секции изомеризации — пентановой фракции. В блоке изомеризации осуществляется превращение пентана в изопентан.

Схема блока ректификации аналогична описанным выше установкам вторичной перегонки и газофракционирования. Смесь сырья и стабильного изомеризата разделяется в изопентановой колонне *K-1* на верхний продукт — смесь изопентана и бутана и нижний продукт — смесь *n*-пентана и гексанов. В колонне *K-2* ректификат колонны *K-1* делится на бутаны и изопентан. В колонне *K-3* остаток колонны *K-1* разделяется на *n*-пентановую фракцию, направляемую в блок изомеризации и смесь гексанов, подаваемую в колонну *K-4*. В *K-4* проводится разделение смеси гексанов на изогексан и *n*-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 *H-11* и подается на смешение с водородсодержащим газом. Смесь сырья и водородсодержащего газа нагревается в теплообменнике *T-4* и печи *П-1* до температуры реакции и поступает в реактор *P-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 *C-1*. Из *C-1* выходит циркулирующий водородсодержащий газ, который смешивается со свежим водородсодержащим газом, подвергается осушке цеолитами в адсорбере *K-5* и подается во всасывающую линию циркуляционного компрессора *ПК-1*. Сжатый водородсодержащий газ смешивается с сырьем.

Нестабильный изомеризат из *C-1* нагревается до 85—90° С в теплообменнике *T-5* и поступает в стабилизационную колонну *K-6*. С верха *K-6* уходит жирный газ, с низа — стабильный изомеризат, который направляется на блок ректификации. Тепло в *K-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 платформинга (см. § 51).

Технологический режим процесса

Блок ректификации		Блок изомеризации	
Температура, °С		Температура, °С	
верха К-1	77	сырья на выходе из теплообменников	340—345
низа К-1	110	реакции, в начале цикла	380
верха К-2	55	в конце цикла	450
низа К-2	100	верха К-6	82
верха К-3	74	низа К-6	112
низа К-3	110	Давление, МПа	
Давление, МПа		в реакторе Р-1	3,5
в К-1	0,6	в стабилизаторе К-6	0,85
в К-2	0,7	в нагнетательной линии компрессора ПК-1	5,0
в К-3	0,6	Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5
		Степень превращения пентана за проход, % (масс.)	50

Материальный баланс. Ниже приводится баланс установки при переработке фракции н. к. — 62 °С ромашкинской нефти, не содержащей углеводородов С₄ и гексана (I) и содержащей бутаны и гексан (II), в % (масс.):

	I	II
<i>Поступило:</i>		
Фракция н. к. — 62 °С	100,0	100,0
Водородсодержащий газ	1,0	0,8
в том числе 100%-ный водород	(0,28)	(0,22)
<i>Итого</i>	101,0	100,8
<i>Получено:</i>		
Сухой газ	2,1	1,6
Сжиженный газ	—	15,3
Изопентановая фракция	68,7	53,4
Изогексановая фракция	28,4	22,1
Гексановая фракция	—	6,9
Потери	1,8	1,5
<i>Итого</i>	101,0	100,8

Перспективы развития процесса. В нашей стране промышленно освоен процесс высокотемпературной изомеризации пентана на катализаторе ИП-62 (платина на фторированной окиси алюминия) при 380—400 °С. 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 °С. Кроме того, при низких температурах заметно увеличивается степень превращения *n*-гексана в высокооктановые изомеры — диметилбутаны. Это позволяет расширить ресурсы сырья, подвергнув изомеризации фракцию н. к. — 70 °С, 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.

ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ И ОЧИСТКА СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

§ 63. 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.

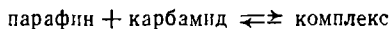
Дизельные фракции парафинистых нефтей содержат значительное количество алканов нормального строения, благодаря чему имеют сравнительно высокую температуру застывания $-10 \div -11^\circ\text{C}$. Чтобы получить из таких фракций дизельное зимнее топливо с температурой застывания -45°C и дизельное арктическое 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 (см. § 11). 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:



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 рис. 81. При температуре процесса выше 20 °С температура застывания дизельного топлива и его выход воз-

растают, что указывает на неполное комплексообразование.

Соотношение карбамид: сырье также влияет на ход

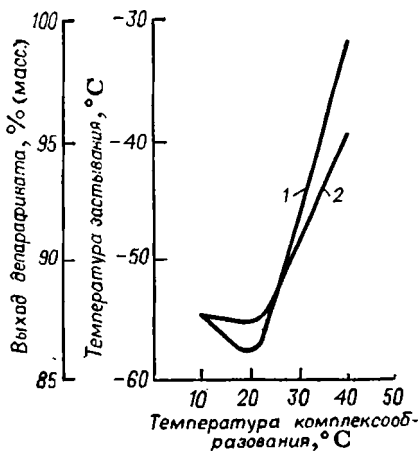


Рис. 81. Зависимость температуры застывания (1) и выхода (2) депарафината от температуры комплексообразования.

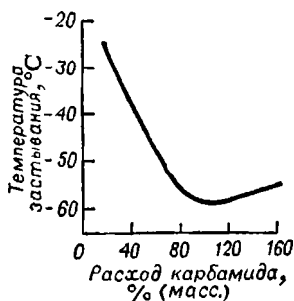


Рис. 82. Зависимость температуры застывания депарафината от расхода карбамида (расход активатора — 3% (масс.) на карбамид).

процесса. На рис. 82 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 акти-

ватора ухудшает комплексобразование, 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 комплексобразования 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 $180\text{—}220^{\circ}\text{C}$). 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 $70\text{—}75^{\circ}\text{C}$. Свободный карбамид растворяется в водной среде, а парафины отстаиваются.

Технологическая схема. Схема процесса депарафинизации дизельного топлива спирто-водным раствором карбамида приводится на рис. 83.

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*.

Из реактора *P-3* карбамидный комплекс и депарафинированное дизельное топливо поступают в отстойник *E-1*, где разделяются на два слоя: верхний — депарафинированное дизельное топливо и нижний — смесь спиртового раствора карбамида и кристаллического комплекса. Дизельное топливо насосом *H-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 *E-1* подается в смеситель *И-1*, где контактирует с лигроином, поступающим с выкида насоса *H-9*. В отстойнике *E-2* смесь разделяется

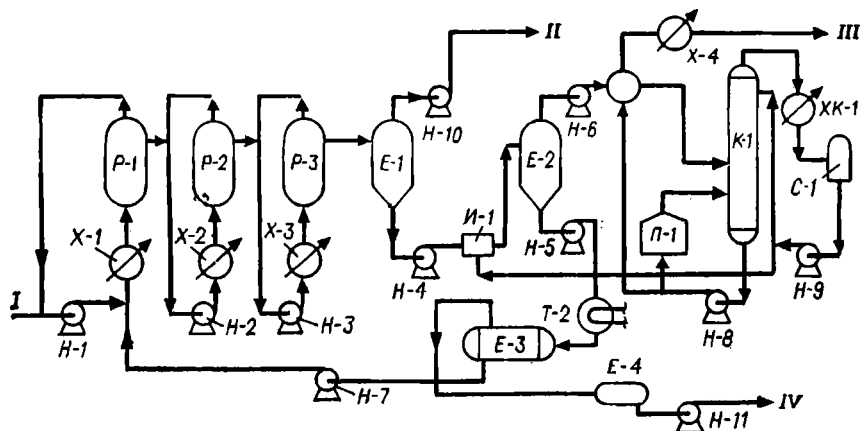


Рис. 83. Технологическая схема установки депарафинизации дизельного топлива спирто-водным раствором карбамида:

I — сырье; *II* — зимнее дизельное топливо; *III* — компонент летнего дизельного топлива; *IV* — жидкие парафины.

на бензиновый слой с извлеченным дизельным топливом и промытый карбамидный раствор с кристаллическим комплексом. Карбамидный раствор насосом *H-5* направляется в пароподогреватель *T-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 *E-3*. Жидкие парафины из верхней части емкости *E-3* поступают в емкость *E-4*, а спиртовой раствор карбамида возвращается на смешение с сырьем. Лигроин из емкости *E-2* подается насосом *H-6* через теплообменник *T-1* в колонну *K-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, °C
Температура после *T-2*, °C

20—30
75

Время контакта в <i>P-1</i> , <i>P-2</i> , <i>P-3</i> , 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 °С (I) и дизельного арктического топлива с температурой застывания —60 °С (II) приводится ниже [в % (масс.)]:

	I	II
<i>Поступило:</i>		
Сырье		
Фракция 200—350 °С	100	—
« 200—320 °С	—	100
<i>Итого</i>	100	100
<i>Получено:</i>		
Депарафинированное дизельное топливо	85,0	82,6
Парафин	14,1	16,5
Потери	0,9	0,9
<i>Итого</i>	100,0	100,0

Техника безопасности. На установке используют 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.

Примерные технико-экономические показатели на производство 1 т зимнего дизельного топлива

Пар, кг	
<i>P-1</i> , 2 МПа	107
<i>P-0</i> , 3 МПа . .	125
Вода обратная, м ³ . .	34,1
Электротенергия, кВт/ч	41,2
Топливо (газ), кг	49,3

§ 64. 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 C_{10} — C_{18} , получаемые из прямогонной дизельной фракции 200—320 °С.

Жидкие парафины являются побочным продуктом производства низкозастывающих дизельных топлив методами карбамидной депарафинизации (см. § 63) и адсорбции на цеолитах — молекулярных ситах (характеристику адсорбентов-цеолитов см. на стр. 219—220).

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 рис. 84 приводится схема блока адсорбции установки извлечения нормальных парафинов. Гидроочищенная дизельная фракция предварительно подвергается осушке в колоннах $K-1$ и $K-2$, а затем смешивается с водородсодержащим газом и проходит через теплообменник $T-1$ и печь $П-1$, где испаряется и нагревается до 350—400 °С. 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 — $K-3$, $K-4$, $K-5$, 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 рис. 84 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

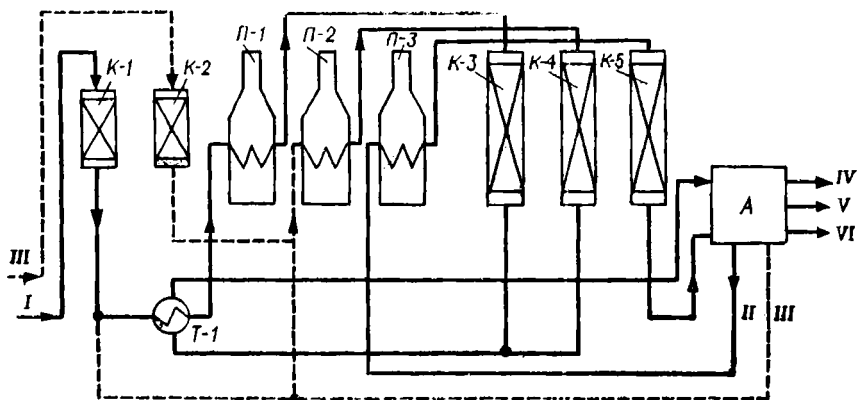


Рис. 84. Технологическая схема установки адсорбционного извлечения парафинов:

I — сырье; *II* — аммиак; *III* — водородсодержащий газ; *IV* — фракция 190–240 °С нормальных парафинов; *V* — фракция 240–320 °С нормальных парафинов; *VI* — депарафинированный продукт; *А* — блок очистки и конечной обработки.

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 низкосвязывающего дизельного топлива.

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.

§ 65. ОЧИСТКА СВЕТЛЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Светлые нефтепродукты — карбюраторные, реактивные и дизельные топлива, бензины-растворители, осветительный керосин, полученные непосредственно из ректификационных колонн установок АВТ, гидроочистки, каталитического крекинга и других, еще

не являются товарными продуктами, так как содержат компоненты, ухудшающие их эксплуатационные качества.

Из бензинов, реактивных и дизельных топлив необходимо удалить сероводород, меркаптаны, нефтяные кислоты; из крекинг-бензинов помимо сероводорода и меркаптанов удаляют диеновые углеводороды, из бензинов-растворителей и осветительных керосинов — ароматические углеводороды.

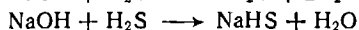
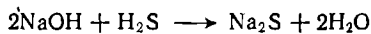
Для получения низкозастывающих дизельных топлив, из последних выделяют твердые парафиновые углеводороды.

Для удаления нежелательных компонентов применяют химические и физико-химические методы очистки: обработку щелочью и серной кислотой, карбамидную депарафинизацию, адсорбцию.

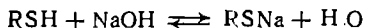
Щелочная очистка

Щелочная очистка (защелачивание) используется для удаления из нефтепродуктов сероводорода, низших меркаптанов и нефтяных кислот; щелочная доочистка — для удаления из нефтепродуктов следов серной кислоты и кислых продуктов реакции после сернокислотной очистки.

Для удаления сероводорода применяют обычно раствор едкого натра или кальцинированной соды Na_2CO_3 . Сероводород реагирует со щелочью по уравнениям:

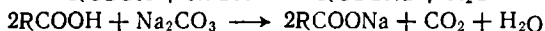


Меркаптаны реагируют со щелочью с образованием меркаптидов:



Меркаптиды хорошо растворяются в щелочи и поэтому могут быть удалены из дистиллятов. Удалению меркаптанов в виде меркаптидов препятствует гидролиз последних.

Нефтяные кислоты образуют со щелочью или содой соли нефтяных кислот — мыла:



Соли нефтяных кислот переходят в водный раствор щелочи и, таким образом, легко отделяются от нефтепродукта.

Для щелочной очистки светлых нефтепродуктов обычно применяют 10% раствор NaOH . Температура защелачивания бензинов 40—50 °С, керосинов 60—70 °С, дизельных топлив 80—90 °С. Повышение температуры уменьшает опасность образования водных эмульсий и облегчает отстой нефтепродукта от щелочного раствора. Следы щелочи удаляются из нефтепродукта водной промывкой.

В настоящее время наиболее широко распространена полупрерывная схема защелачивания топливных дистиллятов. Нефтепродукт поступает непрерывно, а щелочной раствор циркулирует в системе и периодически обновляется. Отработанный раствор со-

держит 2% NaOH. Таким образом, степень использования щелочи составляет 80%.

Качество очистки контролируют специальной пробой на коррозию медной пластинки. Как только очищаемый продукт перестанет выдерживать эту пробу, отработанный щелочной раствор полностью заменяют свежим.

Расход щелочи зависит как от конечной концентрации щелочи в отработанном растворе, так и от содержания сернистых или кислородных соединений в очищаемом продукте. Для прямогонного бензина расход составляет 0,32 кг/т.

Осушка светлых нефтепродуктов. Одним из узких мест щелочной очистки было до недавнего времени окончательное удаление влаги из очищенного дистиллята. В отстойнике полнота удаления влаги не достигается. Введение в схему электроосадителя, аналогичного по конструкции горизонтальному электродегидратору установки ЭЛОУ, значительно улучшило осушку.

Применяется также осушка нефтепродукта (в частности, керосина) воздухом, пропускаемым вверх навстречу топливу, стекающему вниз по насадке цилиндрического аппарата.

Следует отметить, что аппаратура для щелочной очистки, водной промывки и осушки размещается непосредственно на установке получения дистиллятов: установках АВТ, гидроочистки и т. д.

Крупными недостатками щелочной очистки являются безвозвратная потеря дорогого реагента и образование большого количества трудноутилизируемых сернисто-щелочных стоков.

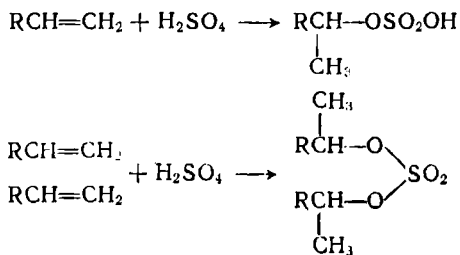
Кислотная очистка

Очистка серной кислотой применяется для удаления из нефтепродуктов непредельных и ароматических углеводородов, а также смолистых, азотистых и отчасти сернистых соединений.

При смешении нефтепродукта с серной кислотой и последующем отстое образуются два слоя: верхний — очищенный продукт, нижний — кислый гудрон, представляющий собой отработанную кислоту с растворенными в ней продуктами реакции.

Механизм сернокислотной очистки. На парафиновые и нафтовые углеводороды серная кислота при нормальной температуре не действует.

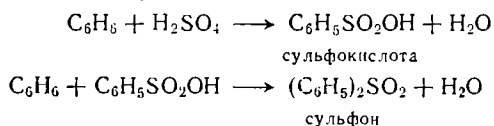
С непредельными углеводородами серная кислота образует кислые и средние эфиры:



Кислые эфиры растворяются в серной кислоте, а средние — в очищаемом продукте, поэтому образование средних эфиров нежелательно.

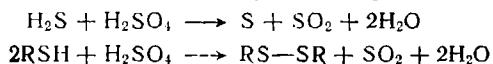
Кроме этих реакций протекает реакция полимеризации моноолефинов. Полученные полимеры остаются в очищаемом продукте и, имея более высокую температуру кипения, ухудшают фракционный состав бензинов. Чтобы удалить полимеры из бензина, применяют вторичную перегонку. Диолефины и циклоолефины при полимеризации дают высокомолекулярные смолообразные вещества, переходящие в кислый гудрон.

Ароматические углеводороды сульфированы только концентрированной серной кислотой, взятой в избытке. При этом образуются сульфокислоты и сульфоны, растворимые в серной кислоте:



Нефтяные кислоты частично растворяются в серной кислоте, частично сульфированы. Смолистые вещества, как правило, полностью переходят в кислый гудрон.

Сероводород и меркаптаны, если они не были предварительно удалены защелачиванием, реагируют с серной кислотой:



Сера и дисульфиды остаются в очищаемом продукте. Остальные сернистые соединения частично растворяются в серной кислоте.

Для сернокислотной очистки осветительного керосина применяется 92—94%-ная серная кислота, для удаления ароматических углеводородов из бензинов-растворителей — 98%-ная кислота или олеум. Температура сернокислотной очистки дистиллятов должна быть как можно ниже: повышение температуры от 0 до 30 °C увеличивает потери с кислым гудроном.

Сернокислотная очистка имеет целый ряд недостатков, которые подробно разобраны в § 73.

Адсорбционная и каталитическая очистка светлых нефтепродуктов. В некоторых случаях для очистки светлых нефтепродуктов от смолистых, асфальтеновых и других нежелательных соединений применяют естественные глины, искусственные алюмосиликаты, активированный уголь и другие твердые вещества. В основе их использования лежит явление адсорбции, описанное выше (см. § 11, § 59).

По адсорбируемости полярными адсорбентами первое место среди компонентов нефтяных фракций занимают смолисто-асфальтеновые вещества. Затем идут непредельные и ароматические углеводороды, причем непредельные углеводороды, особенно диолефины при адсорбции полимеризуются.

Адсорбционную активность адсорбента характеризуют количеством поглощенного вещества. Она тем выше, чем больше пористость адсорбента и его удельная поверхность, чем меньше частицы адсорбента. Для повышения активности адсорбенты подвергаются предварительной обработке (активации), которая проводится кислотным выщелачиванием, высушиванием, прокалкой. Температура прокалики не должна превышать 400—500 °С, так как при более высокой температуре возможно спекание и уплотнение пор адсорбента и, следовательно, ухудшение его свойств.

Адсорбенты используются в виде порошка или крупки. Порошки применяют при жидкофазной очистке, смешивая адсорбент с очищаемым продуктом. Адсорбенты в виде гранул (крупки) засыпают в адсорбционные колонны, а нефтепродукт пропускают через слой адсорбента в жидком или парообразном состоянии.

Ниже рассмотрены примеры адсорбционной и каталитической очистки светлых нефтепродуктов.

Адсорбционная очистка ароматических углеводов служит для удаления непредельных углеводов и придающих ароматическим углеводородам окраску смолисто-асфальтовых веществ. В настоящее время при получении ароматических углеводов из катализата риформинга для этой цели применяется метод гидрирования катализата в специальном дегидрирующем реакторе. Установлено, что очистка глинами в 2—3 раза дешевле, чем применяемый способ.

В результате очистки бромное число катализата снижается с 1,5—2,0 до 0,05 г Br_2 на 100 г. Очистке можно подвергать либо катализат, либо экстракт ароматических углеводов, выделенный из катализата. Установлено, что при очистке экстракта адсорбционная активность адсорбента значительно выше и срок службы больше. Для очистки, как показали исследования, могут быть применены естественные глины, активированные термическим, а в некоторых случаях, кроме того, еще и химическим способом. Режим процесса очистки: давление — 2,5—3,5 МПа, температура — 225—230 °С, срок службы глины — около 150 сут.

Каталитическая очистка бензинов применяется для удаления непредельных углеводов из бензиновых фракций вторичного происхождения. Она осуществляется на обычных установках каталитического крекинга без изменения их схемы и замены катализатора — синтетического алюмосиликата. На некоторых НПЗ сооружены блоки из трех установок каталитического крекинга, две из которых предназначены для получения бензина из более тяжелых фракций, а третья — для его очистки (тритинга). Температура в реакторе каталитической очистки около 450 °С, выход продуктов равен: авиационного очищенного бензина 70%, тяжелого бензина — компонента автомобильного топлива 6%, газойля 5%, сухих и сжиженных газов 10—12%.

ПРОИЗВОДСТВО МАСЕЛ

§ 66. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ

Нефтяные минеральные масла самого разного назначения получают из остатков атмосферной перегонки — мазутов. Процесс производства любых масел состоит из 3 этапов:

- 1) подготовка сырья — получение исходных масляных фракций;
- 2) получение компонентов из исходных масляных фракций;
- 3) смешение компонентов (компаундирование) и «сдабривание» их присадками для получения товарных марок масел.

Подготовка сырья заключается в разгонке мазутов под вакуумом (см. § 24, 25). Фракции, используемые для производства масел, по способу получения делят на две группы: дистиллятные — выделяемые в виде погонов при вакуумной разгонке мазута (300—400 °С, 350—420 °С, 420—450 °С), и остаточные — остаток вакуумной перегонки мазута (выше 500 °С) 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 Татарской и Башкирской АССР. 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 углеводов. 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 углеводов 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 стр. 414. Там же показана схема производства парафина и церезина из побочных продуктов депарафинизации.

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.

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.

ТАБЛИЦА 16

Свойства масел из восточных нефтей

Показатели	Моторные масла			Индустриальные масла		Компрессионное масло КС-19
	МС-20С	ДС-11	АС-10	ИС-12	ИС-45	
Вязкость мм ² /с, не менее						
при 100 °С	20	10,5—11,5	9,5—10,5	—	—	17—21
при 50 °С . . .	—	—	—	10—14	38—52	—
Индекс вязкости, не менее	85	83	85	—	85	85
Температура застывания °С, не выше	—18	—15	—15	—30	—10	—18
Зольность (без присадки), % (масс.), не более	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Содержание серы (без присадки), % (масс.), не более	1,0	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0

Масла товарных марок готовят смешением отдельных компонентов (компаундированием) с добавлением присадок. Например, четыре марки товарных масел можно получить из трех компонентов, характеристика которых приводится ниже:

	1-й компонент (350—420 °С)	2-й компонент (420—500 °С)	3-й компонент (выше 500 °С)
Вязкость, мм ² /с			
при 50 °С	14,4	42,1	—
при 100 °С	4	7,5—8,1	22—24
Индекс вязкости	87	83	84
Температура застывания, °С	—30	—30	—23

Товарные масла, полученные из этих компонентов, имеют следующий состав [в % (масс.)].

	1-й компонент	2-й компонент	3-й компонент
Автотракторное масло			
АС-6	42	58	—
АС-10	—	70	30
Авиамасло МС-20	—	12	88
Веретенное 2	100	—	—

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 устанавливается по номограмме для определения вязкости смесей нефтепродуктов (см. номограмму в конце книги) в зависимости от вязкости компонентов и конечной вязкости товарного масла. В каждом отдельном случае соотношения компонентов уточняются в соответствии с лабораторными анализами готового масла.

Основные свойства некоторых марок товарных масел, полученных из восточных сернистых нефтей, приводятся в табл. 16.

§ 67. 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-асфальтеновых веществ (деасфальтизация) и твердых углеводородов (депарафинизация).

В других процессах, наоборот, растворители хорошо растворяют нежелательные компоненты, но почти не растворяют ценных компонентов 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-асфальтеновых веществ — асфальтом. При депарафинизации получаем депарафинированное масло (депмасло, депарафинат) и концентрат твердых углеводородов, называемый или гач, или петролатум. При фенольной и фурфурольной очистке получаем

очищенное масло-рафинат и концентрат смолистых, асфальтеновых 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.

1. Растворитель должен обладать ярко выраженной избирательной растворимостью, сохраняющейся в широком интервале температур.

2. Растворитель не должен хорошо растворяться в очищаемом продукте.

3. Желательна большая разница плотностей растворителя и сырья, что облегчает процесс разделения на фазы.

4. Растворитель должен быть химически стабильным и химически инертным по отношению к сырью, нетоксичным, невзрывоопасным и не должен вызывать коррозии аппаратуры.

5. 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.

6. Растворитель должен иметь низкую теплоту испарения, что способствует снижению энергетических затрат и расхода охлаждающей воды.

7. Растворитель должен быть дешевым и недефицитным.

Физические свойства некоторых растворителей, применяемых для производства масел, приводятся в табл. 17

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 рассмотрены в разделах, посвященных соответствующим процессам. Давление сказывается лишь при использовании в качестве растворителей сжиженных газов (пропан, сернистый газ).

ТАБЛИЦА 17

Физические свойства растворителей, применяемых в производстве нефтяных масел

Показатели	Фенол	Фурфурол	Про-пан	м-Крезол	п-Крезол	Метил-этилкетон	Ди-хлор-этан	Ацетон	Бензол	Толуол
Химическая формула	C_6H_5ON	C_4H_3OCHO	C_3H_8	$CH_3C_6H_4ON$	$CH_3C_6H_4ON$	$CH_3COC_2H_5$	$C_2H_4Cl_2$	CH_3COCN_3	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$
Молекулярная масса	94,11	96,09	44,09	108,06	108,06	72,11	98,96	58,08	78,11	92,06
Плотность ρ_{20}^{20}	1,071 (25 °C)	1,1614	0,5020	1,0465	1,0341	0,8050	1,2520	0,7920	0,8790	0,8670
Температура кипения при 0,1 МПа, °C	42,0	-38,7	-187,7	11,8	34,6	-86,3	—	-94,7	5,5	-94,9
Температура кипения при 0,1 МПа, °C	181,4	161,7	-42,2	201,1	202,3	79,6	83,7	56,1	80,1	110,6
Растворимость в воде при 38 °C, % (масс.)	9,5	9,0	—	2,5	2,2	22,6 (20 °C)	0,88 (20 °C)	∞	0,175 (10 °C)	0,037 (10 °C)
Растворимость воды при 38 °C, % (масс.)	33,0	6,5	—	14,5	14,5	9,9 (20 °C)	0,14 (15 °C)	∞	0,041 (10 °C)	0,030 (10 °C)
Температура кипения смеси с водой, °C	99,6	97,8	—	98,9	98,7	73,45	72,0	—	69,25	84,1
Содержание растворителя в азео-тропной смеси, % (масс.)	9,2	35	—	6	6	89,0	80,7	—	91,17	80,4
Критическая температура, °C	—	—	96,8	—	—	—	—	—	—	—
Критическое давление, МПа	—	—	4,2	—	—	—	—	—	—	—
Удельная теплотворность при 20 °C, кДж/(кг·°C)	2,35	1,58	2,43*	2,09	2,09	2,30	—	2,16	1,72	1,68
Теплота испарения при температуре кипения кДж/(кг·°C)	446	450	419	421	421	421	324	515	396	363

* При 0 °C.

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:

- 1) понижение температуры экстрактного раствора;
- 2) добавление воды в экстрактный раствор;
- 3) добавление экстракта в экстрактный раствор;
- 4) 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.

§ 68. 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 °С.

Верхний предел температур ограничен критической температурой сжижения пропана (96,8 °С). Чем ближе температура процесса к критической, тем меньше растворяющая способность жидкого пропана и тем хуже растворяются в нем углеводороды масла, частично осаждаваясь вместе со смолами. Выход масла вследствие этого снижается. Наоборот, при понижении температуры растворяющая способность жидкого пропана растет и уже при 40 °С 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 °С, в нижней — 50—60 °С. 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 °С.

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 (рис. 85).

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. Качество гудрона ромашкинской нефти и полученных из него продуктов деасфальтизации приводится ниже:

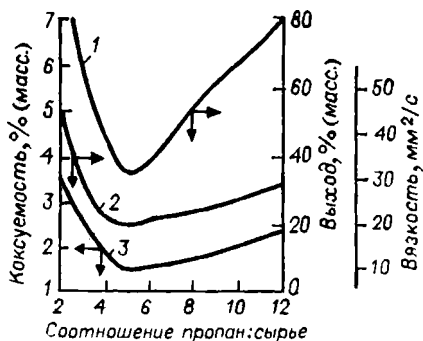


Рис. 85. Зависимость выхода (1), коксуемости (2) и вязкости (3) деасфальтизата от объемного соотношения пропана и сырья.

	Гудрон	Деасфаль- тизат I	Деасфаль- тизат II	Асфальт
Плотность ρ_4^{20}	1,010	0,915	—	—
Коксуемость, % (масс.)	18—20	1,1—1,3	1,5—2,2	—
Вязкость при 100 °С, мм²/с	—	20—23	30—55	—
Температура размягче- ния, °С	35	—	—	66—75

I—сырье; *II*—пропан; *III*—деасфальтизат первой ступени; *IV*—деасфальтизат второй ступени; *V*—асфальт; *VI*—водяной пар; *VII*—вода.

Растворитель из растворов деасфальтизата I и II ступени регенерируется отдельно. Раствор деасфальтизата I ступени с верха колонны *K-1* входит в испаритель *T-2*, где часть пропана отпаривается. Далее раствор деасфальтизата первой ступени подо-

гревается в теплообменнике *T-5* и направляется в колонну *K-5*, где снова отпаривается часть пропана за счет снижения давления. С низа колонны *K-5* раствор деасфальтизата I ступени поступает в колонну *K-6*, где окончательно отпаривается пропан водяным паром. С низа колонны *K-6* деасфальтизат I ступени насосом *H-5* откачивается с установки через холодильник *X-4*.

Раствор деасфальтизата II ступени с верха колонны *K-2* отпаривается последовательно в двух испарителях с паровым пространством *T-3* и *T-4*; окончательно пропан отпаривается водяным паром в колонне *K-7*, после чего охлаждается и откачивается с установки. Раствор асфальта II с низа колонны *K-2* подается в печь *П-1* и колонну *K-4*, где от него отделяется основная масса пропана. С низа колонны *K-4* раствор асфальта II направляется на окончательную отпарку водяным паром в колонну *K-3*. С низа колонны *K-3* асфальт II откачивается с установки насосом *H-4* через теплообменник *T-5* и холодильник *X-3*.

Пары пропана под давлением 2,7 МПа из испарителей *T-2*, *T-3* и колонны *K-4* конденсируются в холодильнике *X-1* и собираются в емкости *E-1*. Пары пропана под давлением 1,9 МПа из испарителя *T-4* и колонны *K-5* конденсируются в холодильнике *X-2* и собираются в емкости *E-2*, откуда насосом *H-3* пропан перекачивается в емкость *E-1*. Газообразный пропан и водяные пары из колонн *K-3*, *K-6* и *K-7* подвергаются охлаждению в конденсаторе смешения *K-8*, орошаемом водой. Пропан с верха колонны *K-8* поступает в компрессор *ПК-1*, сжимается до 1,9 МПа и поступает в систему жидкого пропана.

Технологический режим основных аппаратов

	<i>K-1</i>	<i>K-2</i>
Объемное отношение пропан : сырье	7:1	6:1
Давление, МПа	4,3	3,6
Температура экстракции, °C		
верха	87	82
низа	63	60
Нагрузка на единицу площади поперечного сечения, м ³ /(м ² · ч)	34,7—44,0	
Давление, МПа		
в <i>K-3</i> , <i>K-6</i> , <i>K-7</i>	0,1	
в <i>T-2</i> , <i>T-3</i> , <i>K-4</i>	2,7	
в <i>T-4</i> , <i>K-5</i>	1,8	
Температура, °C		
в <i>T-2</i> , <i>T-3</i>	50—100	
в <i>T-4</i>	150	
на выходе из <i>П-1</i>	200—250	

Материальный баланс процесса при работе на гудроне ромашкинской нефти [в % (масс.)]

Поступило:	Получено:	
Гудрон ромашкинской нефти 100,0	Деасфальтизат I . . .	28,4
	Деасфальтизат II . . .	10,0
	Асфальт . . .	61,6
	Итого	100,0

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 деасфальгизата и асфальта можно судить по материальному балансу колонны [в % (масс.)]:

<i>Поступило:</i>		<i>Получено:</i>	
Сырье .	100	Раствор деасфальгизата	393
Пропан	400	масло	28
		пропан	362
<i>Итого</i>	500	Раствор асфальта	110
		асфальт	72
		пропан	38
		<i>Итого</i>	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 выходе 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	1466,5—2304,5
Вода оборотная, м ³	28,4—47,0
Электроэнергия, 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.

§ 69. УСТАНОВКИ ФЕНОЛЬНОЙ И ФУРФУРОЛЬНОЙ 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 коксусемость 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 °С.

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 °С, температуру плавления —240 °С, менее токсичен и более селективен, чем фенол и фурфурол.

Селективная очистка фурфуролом

Фурфурол (см. табл. 17) хорошо извлекает из масел полициклические ароматические и нафтенно-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.

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

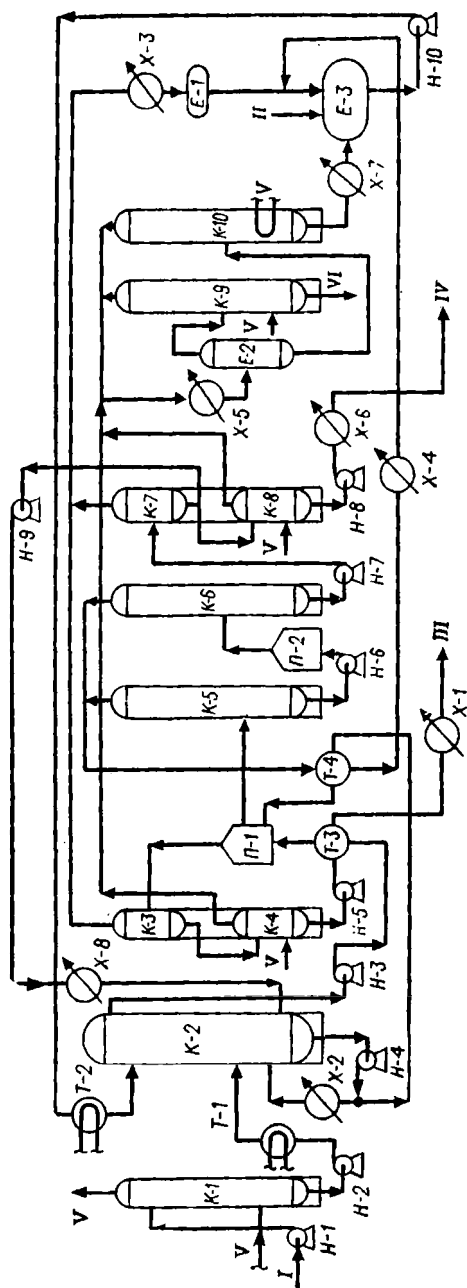


Рис. 87. Технологическая схема установки селективной очистки масел фурфуролом:
 I — сырьё; II — фурфурол; III — экстракт; IV — вода.

Об изменении качества масляных фракций в результате фурфурольной экстракции можно судить, если сравнить такие важные показатели, как коксуемость 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.

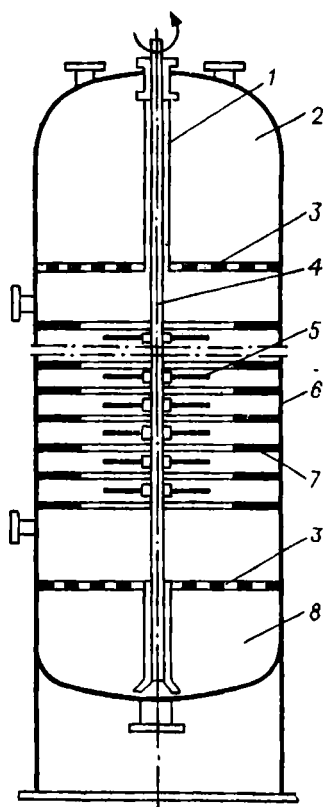


Рис. 88. Роторно-дисковый контактор:

1—кожух вала; 2—верхняя отстойная зона; 3—ситчатые тарелки; 4—вал ротора; 5—роторные диски; 6—корпус аппарата; 7—статорные кольца; 8—нижняя отстойная зона.

Технологическая схема. Технологическая схема очистки масел фурфуролом приводится на рис. 87. 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 отстаивается 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 *K-4*, подается водяной пар. Пары сухого фурфурола из колонн *K-3* и *K-7*, а также из колонн *K-5* и *K-6* конденсируются и собираются в емкости *E-3*, откуда насосом *H-10* фурфурол подается в контактор *K-2*.

Из колонн *K-4* и *K-8* пары фурфурола и воды направляются в систему разделения воды и фурфурола. Сконденсированные в холодильнике *X-5* вода и фурфурол собираются в емкости *E-2*, где разделяются на два слоя: верхний — раствор фурфурола (7%) в воде и нижний — раствор воды (6%) в фурфуроле. Верхний слой вводится в колонну *K-9*, обогреваемую острым водяным паром. С низа колонны *K-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 *K-10*, обогреваемую змеевиком с водяным паром. С низа колонны *K-10* сухой фурфурол поступает в емкость *E-3*. С верха колонны *K-9* и *K-10* уходят пары азеотропной смеси фурфурола и воды, поступающие снова в холодильник *X-5* и емкость *E-2*. Колонны *K-4*, *K-5*, *K-6*, *K-7* и *K-8* орошаются сухим фурфуrolом.

Технологический режим процесса

Соотношение фурфурол: сырье для дистиллятных масел	1,5—3,5 : 1
для остаточных масел	2,5—5 : 1
Температура, °C	
в экстракционной колонне	
верх	95—110
низ	55—75
на выходе из печи	
рафинатный раствор из <i>П-1</i>	200—220
экстрактный раствор из <i>П-2</i>	230
Температурный градиент экстракции, °C	35—40

Материальный баланс фурфурольной очистки дистиллятных масляных фракций сернистых нефтей типа ромашкинской [в % (масс.)]

	Фракция 300—400 °C	Фракция 400—500 °C
<i>.Поступило:</i>		
Сырье . .	100,0	100,0
Фурфурол	150,0	150,0
<i>Итого</i>	250,0	250,0
 <i>Получено:</i>		
Рафинат	73,85	75,85
Экстракт	25,95	23,95
Фурфурол	149,80	149,80
Потери	0,40	0,40
сырье .	(0,2)	(0,2)
фурфурол	(0,2)	(0,2)
<i>Итого</i>	250,0	250,0

Аппаратура. Основной аппарат установки — вертикальный роторно-дисковый контактор (РДК) производительностью около 40 т/ч, диаметром 2,4 и высотой 13,1 м (рис. 88). 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.

Селективная очистка фенолом

Фенол (см. табл. 17) 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 табл. 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 (выше 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	—	—
при 100 °С	—	—	—	6,7	23,3	19,7
Температура застывания, °С	21	26	35	—	44	—

Технологическая схема. Технологическая схема установки очистки масляных фракций фенолом представлена на рис. 89.

Очищаемая масляная фракция подается сырьевым насосом *H-1* через теплообменник *T-1* и пароподогреватель *T-2* в верх абсорбера *K-1*. В нижнюю часть абсорбера вводится смесь паров воды и фенола. Пары фенола улавливаются маслом, а вода после

конденсации пара в холодильнике *X-8* сбрасывается в канализацию. Масло с низа абсорбера *K-1* насосом *H-2* через холодильник *X-2* подается в середину экстракционной колонны *K-2*, на верхнюю тарелку которой поступает расплавленный фенол, а в нижнюю часть — фенольная вода с целью выделения из экстракта вторичного рафината.

Регенерацию растворителя из рафинатного раствора ведут в две ступени. Рафинатный раствор с верха колонны *K-2* насосом *H-3* через теплообменник *T-4* и печь *П-1* подается в колонну *K-3*, где испаряется основное количество фенола. С низа колонны *K-3* рафинатный раствор перетекает в колонну *K-4*, где остатки фенола отгоняются с водяным паром. С низа колонны *K-4* рафинат отводится с установки насосом *H-4* через теплообменник *T-4* и холодильник *X-4*.

Раствор экстракта освобождается от растворителя в три ступени. Экстрактный раствор забирается с низа колонны *K-2* насосом *H-5*. Часть раствора возвращается в низ колонны *K-2* через холодильник *X-3* для снижения температуры низа колонны *K-2* с целью выделения вторичного рафината. Другая часть экстрактного раствора через теплообменник *T-5* вводится в колонну *K-5*, где отгоняется вода в виде паров азеотропной смеси воды и фенола. Температура низа колонны *K-5* поддерживается при помощи кипятильника *T-6*. Из колонны *K-5* экстрактный раствор насосом *H-7* подается через печь *П-3* в колонну *K-6*, где отгоняется основная масса сухого фенола. Температура низа колонны *K-6* поддерживается циркуляцией нижнего продукта через печь *П-2*. С низа колонны *K-6* экстракт с небольшим количеством фенола поступает в колонну *K-7*, где остатки фенола отпариваются с водяным паром.

Из колонн *K-3* и *K-6* уходят пары сухого фенола, конденсируются и охлаждаются в теплообменниках *T-1*, *T-5* и холодильнике *X-1*, затем они поступают в емкость сухого фенола *E-1*, откуда фенол подается насосом *H-6* через пароподогреватель *T-3* в колонну *K-2*. С верха колонн *K-4* и *K-7* уходят пары фенола и воды; они конденсируются в конденсаторе-холодильнике *X-6*, собираются в приемнике *E-2*, откуда насосом *H-8* подаются в середину колонны *K-5*. Несконденсировавшиеся пары из емкости *E-2* и азеотропная смесь из колонны *K-5* поступают частично на конденсацию в холодильник *X-5* и далее в виде фенольной воды в низ колонны *K-2*. Другая часть потока поступает в абсорбер *K-1* на улавливание фенола. Колонны *K-3*, *K-4* и *K-7* орошаются фенолом, колонна *K-5* — фенольной водой.

Технологический режим процесса

Температура, °С	
верха <i>K-1</i>	115
<i>K-2</i>	58—88
низа <i>K-4</i>	34—51
на выходе из <i>П-1</i>	270—290
<i>П-2</i>	350—360
<i>П-3</i>	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	
рафинат	60—120
экстракт	30—36
Допустимый расход смеси фаз через единицу поперечного сечения экстракционной колонны, м ³ /(м ² · ч)	10—11

О распределении растворителя между экстрактной и рафинатной фазами можно судить по материальному балансу экстракционной колонны [в % (масс.)]:

<i>Поступило:</i>		<i>Получено:</i>	
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)
		фенол	(181,9)
		вода	(6,4)
<i>Итого</i>	<i>307,0</i>	<i>Итого</i>	<i>307,0</i>

**Материальный баланс установки фенольной очистки
масляных фракций ромашкинской нефти [в % (масс.)]**

	Фракция 350—420 °С	Фракция 420—490 °С	Остаток (выше 490 °С)
<i>Поступило:</i>			
Сырье	100,0	100,0	100,0
Фенол .	150,0	220,0	450,0
<i>Итого</i>	<i>250,0</i>	<i>320,0</i>	<i>550,0</i>
<i>Получено:</i>			
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
<i>Итого</i>	<i>250,0</i>	<i>320,0</i>	<i>550,0</i>

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	Фурфу- рольная очистка
Пар, ГДж	377,2—963,7	125,7
Вода оборотная, м ³	10,9—24,4	11,5
Электроэнергия, МДж	21,2—41,4	33,5
Топливо, кг	48—67	30

Для интенсификации процессов селективной очистки предполагается заменить колонный аппарат весьма компактным безнапорным центробежным экстрактором.

§ 70. 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 крезоло — хорошо растворяет именно эти нежелательные компоненты. Оба растворителя резко отличаются друг от друга по физическим свойствам и незначительно растворимы друг в друге (см. табл. 17). Большая разница в плотности 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 полу-

* Очистка парными растворителями в заводской практике носит название дуосол-процесс.

чают 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
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 °С, мм ² /с	180	19,0	68,0	—
Температура застывания, °С	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. 90). 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 экстрактивного 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 почти из чистого пропана. Деасфальтизат — 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:

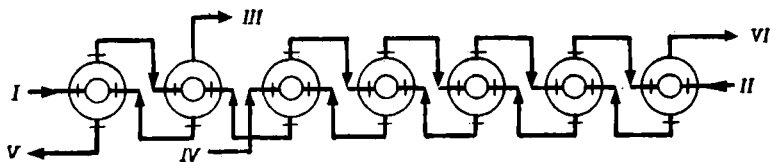


Рис. 90. Схема потоков в смесителях-отстойниках:

I — сжиженный пропан; *II* — феноло-крезольная смесь; *III* — рафинатный раствор на деасфальтизацию; *IV* — деасфальтизат; *V* — экстрактивный раствор; *VI* — рафинатный раствор на отгонку растворителя.

под давлением 1,8 МПа (регенерация пропана), 0,5 МПа, 0,1 МПа и под вакуумом (регенерация феноло-крезольной смеси).

Технологическая схема. Технологическая схема совмещенного процесса деасфальтизации и селективной очистки приводится на рис. 91.

В отделении деасфальтизации пропаном гудрон подается сырьевым насосом *H-1* через холодильник *X-1* на смешение со свежим пропаном и рафинатом из отстойника *E-2* (отделения селективной очистки). Смесь охлаждается в холодильнике *X-2* и направляется в деасфальтизатор *A-1*.

Раствор асфальта с низа аппарата *A-1* подвергается повторной обработке растворителем (смесь рафината из отстойника *E-2* и чистого пропана) и поступает в деасфальтизатор *A-2*, с низа которого раствор асфальта передается насосом *H-3* в отделение регенерации растворителя. Деасфальтизат из аппарата *A-1* под собственным давлением поступает в отделение селективной очистки, нагревается в подогревателе *T-1* и входит в отстойник *E-3*.

Движение продуктов в отделении селективной очистки происходит следующим образом. Жидкий пропан нагревается насосом *H-4* в смесителе отстойника *E-1*. Сюда же насосом *H-6* подается экстрактивный раствор из отстойника *E-2*. С низа отстойника *E-1* экстрактивный раствор откачивается насосом *H-5* в отделение регенерации растворителей. С верха отстойника *E-1* рафинат под соб-

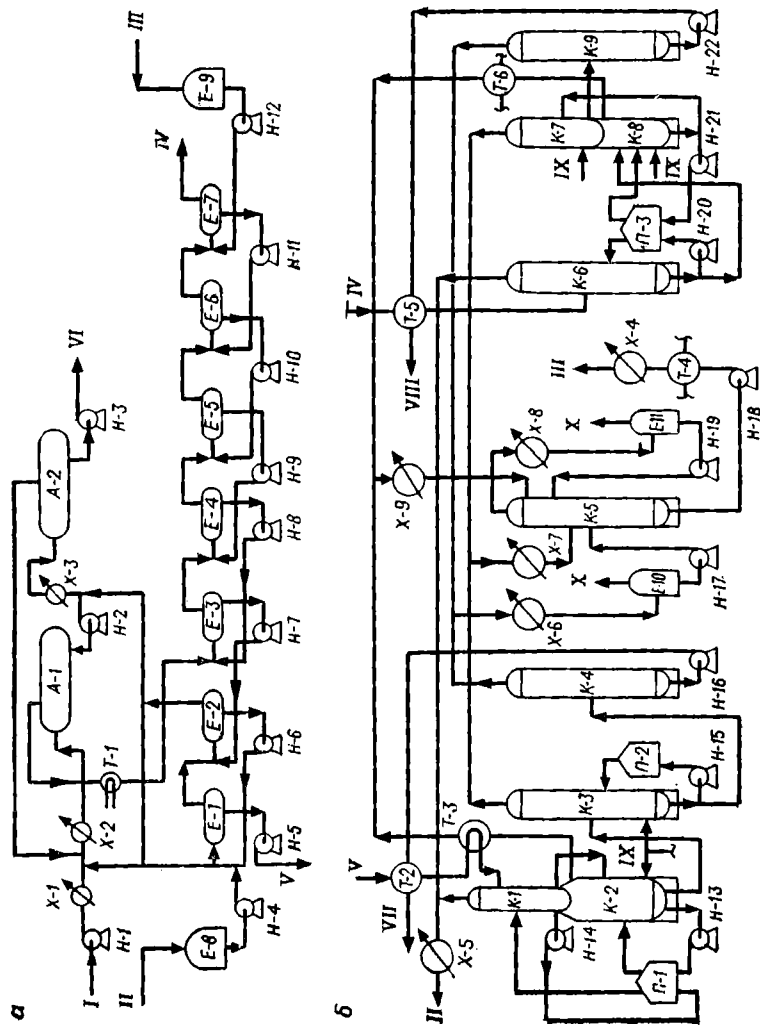


Рис. 91. Технологическая схема
установки очистки масел пара-
финными растворителями:

а — отделение деасфальтизации и
экстракции; б — отделение регенера-
ции растворителя;
I — сырье; II — сжиженный пропан;
III — феноло-крезольная смесь;
IV — раствор рафината; V — раствор
экстракта; VI — рафинат;
VII — экстракт; VIII — рафинат;
IX — водяной пар; X — вода.

ственным 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.

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 экстрактивного 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 крезоло, 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 (I ступень)	1,8
регенерации феноло-крезольной смеси	
II ступень	0,5—0,6
III ступень	0,13
IV 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	100,0

Аппаратура. Основной аппарат — смеситель-отстойник (рис. 92). Экстрактный и рафинатный растворы через центральный ввод поступают в смесительную камеру, расположенную внутри отстойника. Штуцер вывода экстрактного раствора находится в нижней части отстойника, штуцер вывода рафинатного раствора — в верхней. 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.

Примерные технико-экономические показатели на 1 т рафината из гудрона ромашкинской нефти

Пропан, кг	2,7—3,7	Вода обратная, м ³	81,2—105
Фенол, кг	0,4—0,6	Электроэнергия, МДж	179,3—230,4
Крезол, кг	1,0—1,5	Топливо, кг	89,7—102
Пар, ГДж	363,6—1070,6		

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.

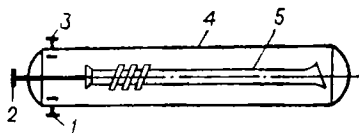


Рис. 92. Смеситель-отстойник:

1—штуцер для вывода экстрактивного раствора; 2—штуцер для ввода экстрактивного и рафинатного растворов; 3—штуцер для вывода рафинатного раствора; 4—корпус; 5—камера смешения.

Перспективы развития процесса.

Идея совместной очистки остаточных масел двумя различными по свойствам растворителями была положена в основу схемы, разработанной в СССР в 1973 г. Суть процесса состоит в проведении фенольной очистки деасфальтизата в

растворе пропана. Процесс происходит в колонных аппаратах. Эта схема значительно проще дуосол-процесса и по предварительным данным значительно экономичнее.

§ 71. 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 без

них. 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:

1) вязкость раствора — высокая вязкость раствора препятствует росту кристаллов;

2) скорость охлаждения раствора (в $^{\circ}\text{C}/\text{ч}$) — при большой скорости охлаждения кристаллы не успевают вырасти, вместо малого числа крупных кристаллов образуется большое число мелких кристаллов;

3) 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 $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$ 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:

	Рафинат романкип- ской нефти (320—450 °С)	Депарафи- нированное масло	Гач
Плотность ρ_4^{20} .	0,859	0,864	0,822
Вязкость при 50 °С, мм ² /с	2,4	4,89	—
Коксуемость, % (масс.) .	0,02—0,06	0,08—0,10	—
Температура застывания, °С	32—45	—10 + —20	46—50
Содержание серы, % (масс.)	0,7—0,8	0,9—1,0	0,11

У депарафинированного масла температура застывания снижается на 40—60 °С, а коксуемость и вязкость повышаются, так как удаляемые твердые углеводороды имеют очень малую вязкость и коксуемость.

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 °С/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 рис. 93.

В отделении кристаллизации и фильтрования (рис. 93, а) 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*.

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 бара-

* Влажным называется растворитель, содержащий растворенную воду, сухим — безводный растворитель.

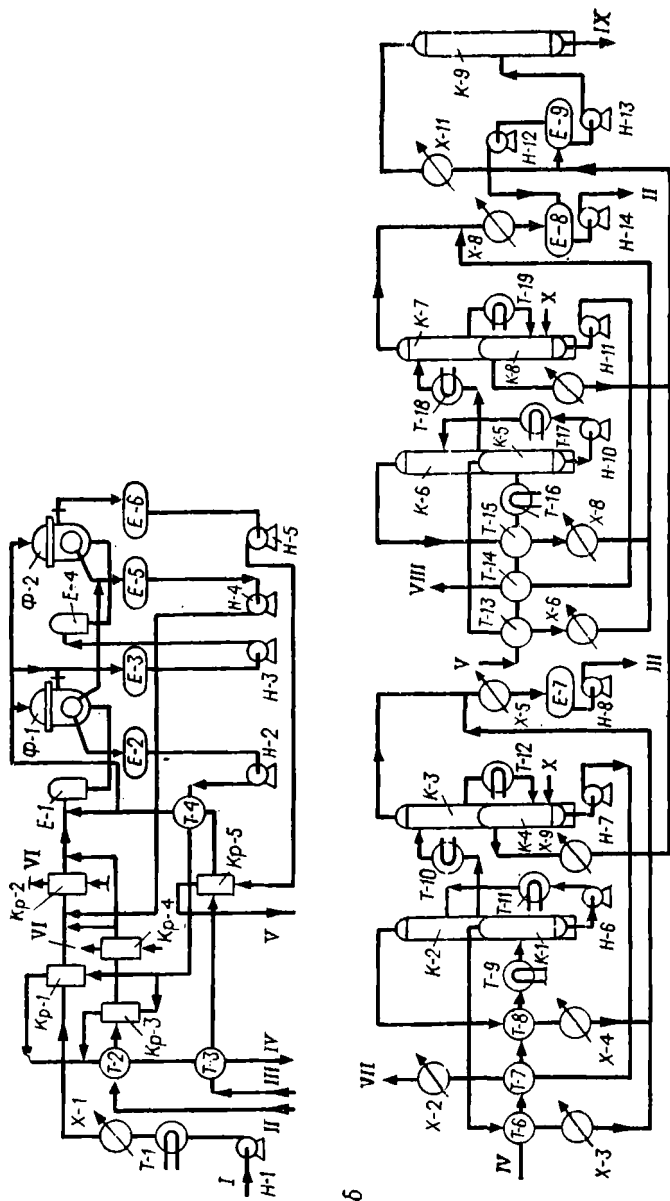


Рис. 93. Технологическая схема установки депарафинизации масел с применением кетоно-толуольной смеси:
 а — отделение кристаллизации; б — отделение регенерации растворителя;
 I — сырье; II — влажный растворитель; III — сухой растворитель; IV — раствор депарафинированного масла; V — раствор гача;
 VI — аммиак; VII — депарафинированное масло; VIII — гач; IX — вода; X — водяной пар.

бане 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. 93, б) 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% метилэтилкетона, подается насосом *Н-13* в кетонovou 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-фильтра, МПа	0,101
Вакуум в барабане вакуум-фильтра, 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
<i>Поступило:</i>		
Сырье	100,0	100,0
<i>Получено:</i>		
Депарафинированное масло	76,0	65,0
Гач или петролатум	23,0	34,0
Потери .	1,0	1,0
<i>Итого .</i>	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. 94) 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, $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$	176—230	50—140

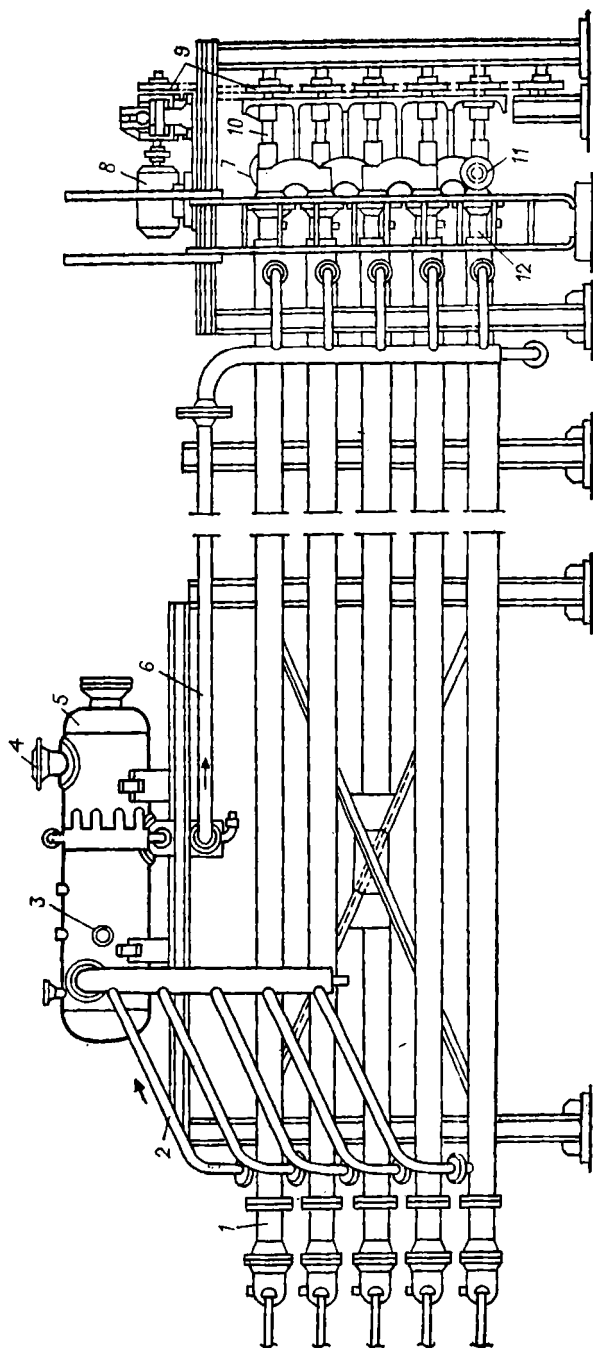


Рис. 94. Аммиачный кристаллизатор:

1—трубы для аммиака (внешние); 2—трубы для ввода паров аммиака из аппарата 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—муфта привода вала; 9—вал со скребками; 10—штуцер для вывода раствора сырья; 11—штуцер для вывода продукта (внутренний); 12—трубы для продукта (внутренние).

Барабанный вакуум-фильтр (рис. 95) — непрерывно действующий аппарат с поверхностью фильтрования 50 м^2 , 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.

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.

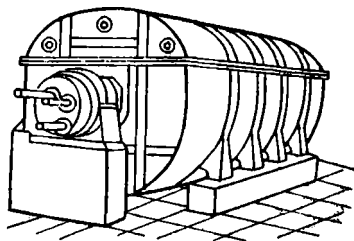


Рис. 95. Общий вид барабанного вакуум-фильтра.

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 регулируется 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	Аммиак, кг	0,05
Метилэтилкетон, кг	2,0	Водяной пар, ГДж	50—54
Бензол, кг	1,5	Вода обратная, м ³	51,7
Инертный газ, кг	2,9	Электрическая энергия, 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.

§ 72. 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 сульфокислот, 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 °С, средние — при 140—170 °С, остаточные — при 180—220 °С. 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 рис. 96.

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

* Промывка адсорбента растворителем на схеме не показана.

разложения масла, остатки избирательных растворителей и газы разложения. В низ колонны *K-1* для улучшения отпарки и перемешивания суспензии вводится водяной пар.

Пары отгона с верха колонны *K-1* направляются в конденсатор отгона *X-1*, где охлаждаются до 105°C. При этом конденсируются только углеводороды, конденсат и пары воды поступают в сепаратор *C-1*, с низа которого часть жидкого отгона насосом *H-4* возвращается на орошение колонны *K-1*, а основное количество отводится с установки. Водяные пары с верха сепаратора *C-1* поступают в охлаждаемый водой конденсатор смешения *X-2*, конденсируются и сбрасываются в канализацию.

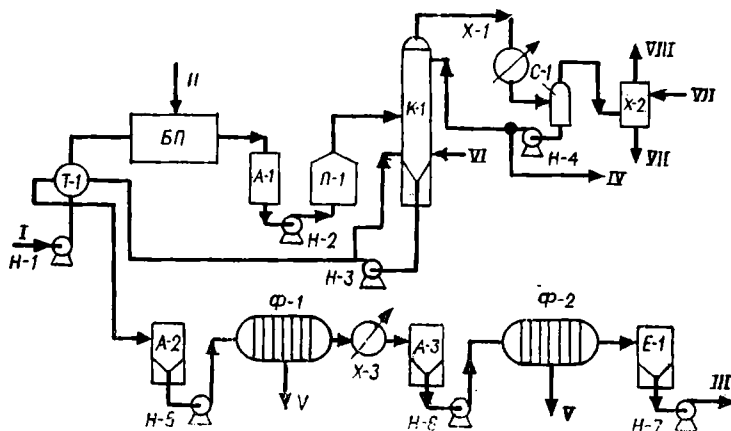


Рис. 96. Технологическая схема установки контактной очистки масел:
I—сырье; II—глина; III—очищенное масло; IV—отгон; V—глина в отвал;
VI—водяной пар; VII—вода; VIII—неконденсированные газы.

С низа колонны *K-1* суспензия адсорбента в масле насосом *H-3* частично возвращается в колонну *K-1* для предотвращения выпадения глины из масла. Другая часть направляется через теплообменник *T-1* в пневматический смеситель *A-2*, откуда насосом *H-5* подается на дисковый фильтр *Ф-1*. Здесь происходит грубое отделение масла от глины. Масло через холодильник *X-3* поступает в пневматический смеситель *A-3*, откуда с помощью насоса *H-6* продавливается через рамный фильтр *Ф-2* для тонкой очистки масла от глины. Из фильтра *Ф-2* масло поступает в емкость *E-1*, откуда насосом *H-7* отводится с установки. Глина периодически удаляется из фильтров и направляется или на регенерацию адсорбента, или в отвал.

Технологический режим установки

Температура, °С

сырья после <i>T-1</i>	80
суспензии масла и глины после <i>II-1</i>	135—160
верха колонны <i>K-1</i>	120—140
суспензии масла после <i>T-1</i>	95—120
суспензии масла после <i>X-3</i>	110

Время пребывания суспензии масла в печи,

мин

6—7

Расход глины, % (масс.) на сырьё
при очистке дистиллятных масел
при очистке остаточных масел

3—10
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
<i>Поступило:</i>		
Масло	100	100
Сухая глина	5	10
Растворитель	2	2
<i>Итого .</i>	<i>107</i>	<i>112</i>
<i>Получено:</i>		
Очищенное масло	95	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
<i>Итого .</i>	<i>107</i>	<i>112</i>

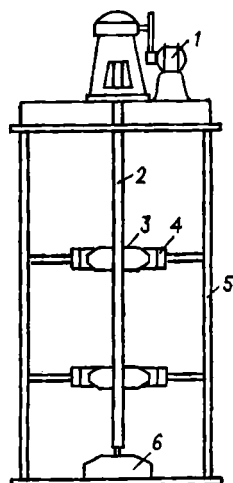


Рис. 97. Турбосмеситель:

1 — электродвигатель;
2 — вал; 3 — турбинные
колеса; 4 — лопастные
кольца; 5 — корпус сме-
сителя; 6 — подпятник
вала.

Аппаратура. Смеситель (рис. 97), 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 половины. 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 мо-нель-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
Электротенергия, 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.

Основной недостаток метода перколяции на неподвижном адсорбенте — его трудоемкость и громоздкость. Основное преимущество — мягкие условия очистки при температурах от 20 до 100 °С, отсутствие разложения углеводов 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 °С, содержащая 3—5% ароматических углеводов. 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 табл. 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 доочистки	исходное	после доочистки	исходное	после доочистки
Выход масла, % (масс.)	—	91,5	—	94,0	—	91,5
Вязкость при 100 °С, 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 рис. 98.

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.

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 кипятыльнике 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.

Восушенный 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 *P-1*, дымовые газы уходят с верха регенератора *P-1* в котел-утилизатор.

С низа регенератора *P-1* регенерированный адсорбент направляется в холодильник с кипящим слоем *A-1*, где охлаждается в результате отвода тепла водой через змеевик, а также нагрева воз-

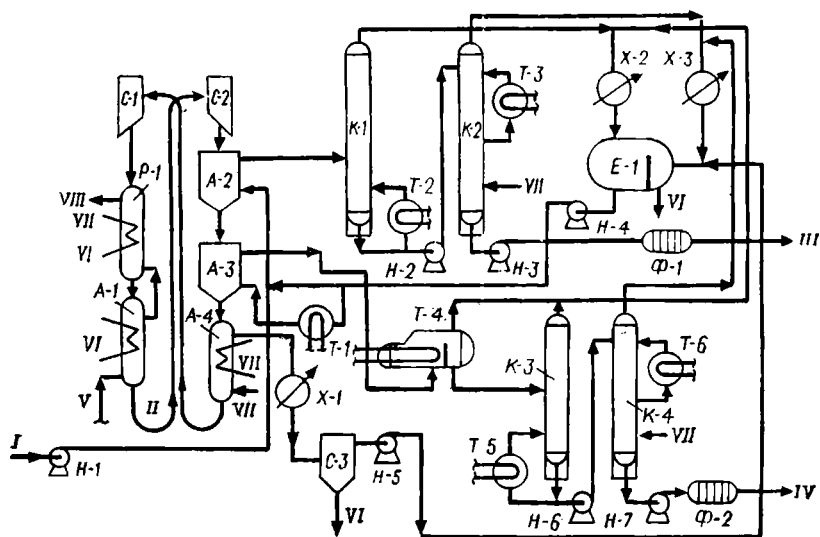


Рис. 98. Технологическая схема установки непрерывной адсорбционной очистки масел:

I—сырье; *II*—адсорбент; *III*—рафинат-1; *IV*—рафинат-2; *V*—воздух; *VI*—вода; *VII*—водяной пар; *VIII*—дымовые газы.

духа, поступающего на регенерацию через *A-1* в *P-1*. С низа холодильника *A-1* адсорбент при помощи пневмотранспорта подается в сепаратор пневмовзвеси *C-2*, откуда вновь направляется в адсорбер *A-2*.

Технологический режим установки

	Дистиллят	Деасфальтизат
Соотношение		
адсорбент : сырье при очистке	2 : 1	(3+4) : 1
адсорбент : сырье при доочистке	0,2 : 1	(0,25÷0,5) : 1
растворитель : сырье на разбавле- ние .	1 : 1	1 : 3
адсорбент : растворитель на десорб- цию .	1 : 2	1 : 2
Температура, °С		
адсорбция		40—45
десорбция .		75—80
сушки адсорбента		150
выжига смол . .		≤50
Давление процесса, МПа		0,1—0,14

Материальный баланс непрерывной адсорбционной очистки масел [в % (масс.)]

	Очистка дистиллята	Очистка деасфальти- зата	Доочистка дистиллятных и остаточных масел
<i>Поступило:</i>			
Сырье	100	100	100
<i>Получено:</i>			
Рафинат-1 (очищенное масло)	72,7	65,7	94,0
Рафинат-2 (ароматизирован- ный продукт)	16,8	18,8	6,0
Выжигаемые смолы и потери	10,5	15,5	—
<i>Итого</i>	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 сераароматические 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 оборотная, м ³	178,0
Вода химическая очищенная, м ³	4,0
Электроэнергия, МДж	550

§ 73. СЕРНОКИСЛОТНАЯ И ЩЕЛОЧНАЯ ОЧИСТКА МАСЕЛ

Товарные масла из дистиллятных и остаточных фракций бакинских и эмбенских нефтей, содержащих незначительное количество смол, в промышленности 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 °С, мм ² /с . . .	18—25	10—17	6—9	3—5	2—2,5
Температура очистки, °С	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%-ный 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%-ным раствором щелочи, чаще всего едкого натра. Температура процесса 45—50 °С. 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 рис. 99.

Сырье насосом *H-1* подается в теплообменник *T-1*, нагревается до 50 °С и поступает в печь *П-1*, откуда уходит с температурой 150—170 °С. Далее оно контактирует в смесителе *C-1* с 1—2,5%-ным раствором щелочи, подаваемым насосом *H-2*. Смесь направляется в отстойник *E-1*, где масло отстаивается от мыл и щелочи.

Щелочные отходы под собственным давлением после холодильника *X-1* при 70 °С поступают в резервуары для последующего выделения нефтяных кислот.

С верха отстойника *E-1* выщелоченное масло с температурой 130—140 °С поступает в смеситель *C-2*, куда насосом *H-3* подается вода при 60 °С. Смесь воды и масла разделяется в отстойнике *E-2*, с низа которого промывная вода через холодильник *X-2* при 70 °С поступает в резервуар для последующего выделения нефтяных кислот.

Выщелоченное и промытое масло с верха отстойника *E-2* попадает в теплообменник *T-1*, где охлаждается сырьем до 80 °С, а затем в колонну *K-1* для просушки сжатым воздухом. С низа колонны *K-1* выщелоченное масло отводится с установки.

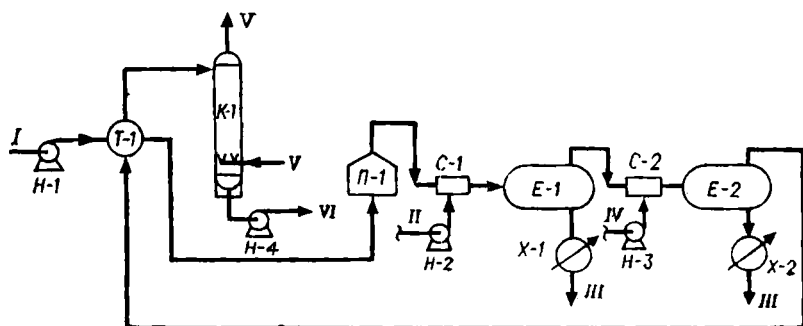


Рис. 99. Технологическая схема установки непрерывной щелочной очистки масла:

I — сырье; *II* — 2,5% 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—12 единиц) индекс вязкости. Эффективно используется лишь 40—50% кислоты. Кислый гудрон не находит достаточного применения. Потери масла с кислым гудроном весьма значительны и составляют 3—10% (масс.) для дистиллятных и 25—30% (масс.) для остаточных масел.

§ 74. 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 подвергаются 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 °С). 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 гидроочистки приводится в табл. 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 °С, 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 табл. 22 видно, что в результате гидроочистки индекс вязкости несколько повышается, а коксуемость, содержание серы — снижаются.

Отечественная промышленная установка гидроочистки масел имеет три параллельных потока производительностью 120 тыс. т/год каждый. Потоки 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 рис. 100.

Схема реакторного блока установки за исключением двухступенчатой сепарации смеси продукта с циркуляционным газом (горячей в *C-1* и холодной в *C-2*) не отличается от схемы реакторного блока гидроочистки дизельного топлива. Стабилизация гидрогенизата состоит из следующих операций.

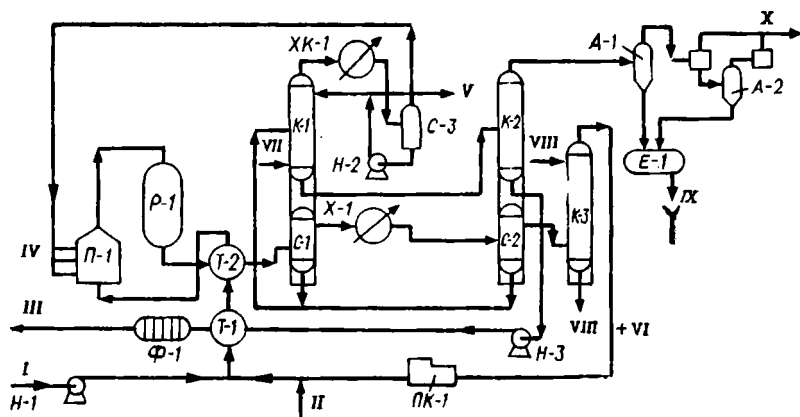


Рис. 100. Технологическая схема установки гидроочистки масел:

I—сырье; *II*—водородсодержащий газ риформинга; *III*—гидроочищенное масло; *IV*—углеводородный газ; *V*—отгон; *VI*—сероводород; *VII*—водяной пар; *VIII*—моноэтаноламин; *IX*—вода; *X*—неконденсируемые газы.

Гидрогенизат из сепаратора *C-1* и *C-2* самотеком поступает в отпарную колонну *K-1*, где легкие фракции и основная часть сероводорода отгоняются с водяным паром. Легкие фракции и газы с верха колонны *K-1* конденсируются в конденсаторе-холодильнике *XK-1* и разделяются в сепараторе *C-3*, откуда газ подается в печи установки в качестве топлива. Легкий продукт насосом *H-2* отводится с установки, часть его используется для острого орошения колонны *K-1*.

С низа колонны *K-1* масло, содержащее влагу, поступает в колонну вакуумной суши *K-2*, где вакуум поддерживается при помощи двухступенчатого пароструйного эжектора *A-2*. Гидроочищенное масло с низа колонны *K-2* насосом *H-3* прогоняется через теплообменник *T-1* и рамный фильтр *Ф-1*. В рамном фильтре отделяется катализаторная пыль. Чистое масло направляется с установки в товарный парк завода.

Схема очистки газа от сероводорода раствором моноэтаноламина описана в § 58.

Технологический режим процесса. В процессе применяется таблетированный неподвижный алюмокобальтмолибденовый или алю-

момолибденовый 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	550
Давление, МПа	4,0
Время выжига, ч	30

Материальный баланс процесса гидроочистки дистилятных и остаточных масляных фракций сернистой нефти [в % (масс.)]

	Легкие и средние дистилятные масла	Остаточные масла
<i>Поступило:</i>		
Масла	100,00	100,00
Водород 100%-ный (на реакцию)	0,93	1,25
<i>Итого</i>	100,93	101,25
<i>Получено:</i>		
Масла	90,00—98,50	97,50
Угледородные газы	0,63	0,85
Сероводород	0,16—0,27	0,36
Отгон	0,64—1,03	2,04
Потери	0,50	0,50
<i>Итого .</i>	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%-ный	3—5	Вода, м ³	7—10
Катализатор, кг	0,045—0,078	Электроэнергия, МДж	288,8—378
Пар, МДж	213,7—276,5	Топливо, кг	14—16

ПРОИЗВОДСТВО НЕФТЕПРОДУКТОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

§ 75. 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 °С, температура каплепадения церезинов 57—80 °С. 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 °С 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 °С, выделившиеся твердые углеводороды отделяют фильтрованием; во второй ступени охлаждают до 2 °С фильтрат первой ступени, снова отделяют твердые углеводороды. Твердый продукт объединяют. Он представляет собой неочищенный парафин, идущий в дальнейшей переработке, и носит название

парафиновых углеводородов с применением растворителей. Подробнее рассказано в § 71. Парафинистые масляные дистилляты используют сырьем для производства остаточных масел и получив-

ший название петролатума, 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 $12 \times 3 \times 0,2$ м, установленных одна над другой. Дно каждой тарелки представляет 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 рис. 101.

Рис. 101. 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 $5-6^\circ\text{C}$ ниже температуры полного затвердевания. Воду из тарелок спускают. Полученный тонкий слой парафина удерживается сеткой. Камеру плотно закрывают и начинают нагревать со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{ч}$ 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. Пар в паровой змеевик, и собирают в специальный резервуар. Из 100% гача получается парафин-сырец.

Обезмасливание парафина с растворителями. Непрерывный процесс парафинизации латумов с применением избирательных растворителей.

ном 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 I ступени	0—1
на II ступени . .	5—6
Давление раствора, МПа	1,2

**Материальный баланс установки обезмасливания гача
[в % (масс.)]**

<i>Поступило:</i>		<i>Получено:</i>	
Гач	100	Раствор парафина	
Растворитель	500	парафин неочищенный	56
		растворитель	132
<i>Итого</i>	600	Раствор масла	
		отходы масла	44
		растворитель	368
		<i>Итого .</i>	600

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 ГОСТа, поэтому его следует дополнительно очищать одним из следующих способов:

- 1) сернокислотная очистка с последующей доочисткой отбеливающими землями методом перколяции;
- 2) непрерывная адсорбционная очистка на крошке алюмосиликатного катализатора;
- 3) 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.

§ 76. ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ

В течение многих лет для уменьшения трения и износа в механизмах, а также для защиты металлов от коррозии используют пластичные смазки. Установлено, что загущенные

смазки применялись уже в древнем Египте за 3400 лет до нашей эры. 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, достигнув 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.

Классификация смазок по областям применения и ассортимент смазок, получаемых в Советском Союзе, уже были подробно рассмотрены в § 14.

Пластичные смазки — мазеообразные 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 признака загустителя. По этому признаку смазки подразделяют 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

дые 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, приготовляемые на мылах щелочных металлов (Na, Li). Эти смазки стабильны даже при небольших [5—6% (масс.)] концентрациях загустителя. В зависимости от концентрации загустителя и природы 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 щелочноземельных 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 некрупными 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 °С и добавляют к ней водный раствор щелочи или суспензии щелочного компонента, количество которого рассчиты-

вают заранее. При интенсивном перемешивании и температуре 80—100 °С происходит омыление жиров, после чего температуру повышают до 105—130 °С и выпаривают излишнюю воду. Затем к мыльной основе добавляют остальное количество масла и, тщательно перемешивая, нагревают. Кальциевые мыла необходимо нагревать до 100 °С, натриевые — до 200 °С. После окончания варки смазку охлаждают.

Основная аппаратура для изготовления смазки — варочный котел, снабженный паровой рубашкой и перемешивающим устройством. Применяют разнообразные типы мешалок: рамные, про-

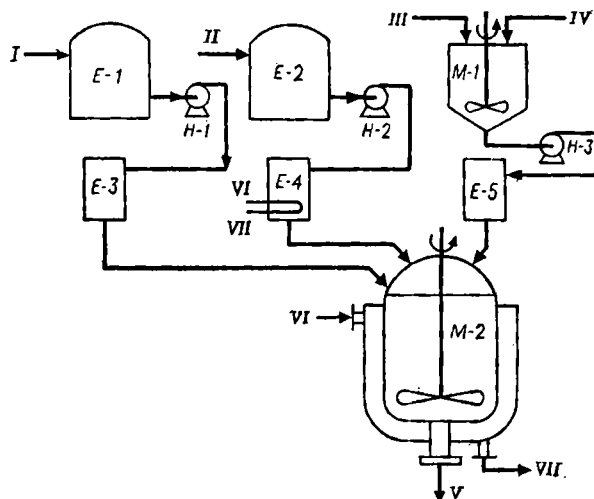


Рис. 102 Технологическая схема периодического процесса производства смазок:

I — масло; *II* — жировой компонент; *III* — вода; *IV* — суспензия щелочного компонента (известковое молоко); *V* — готовая смазка; *VI* — водяной пар; *VII* — конденсат.

пеллерные, 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.

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. Технологическая схема процесса приводится на рис. 102.

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 °С) 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 °С. Смазка, имеющая после смешения температуру 145 °С, охлаждается водой до 60 °С 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 пушечную смазку, готовят на высоковязких маслах. Этот процесс легко можно сделать непрерывным, так как рецептура и технология производства углеводородных смазок несложна.

§ 77. НЕФТЯНЫЕ БИТУМЫ

Потребление битумов во всех странах мира непрерывно возрастает. В СССР потребление битумов распределяется между промышленным и гражданским строительством и строительством дорог примерно как 65 35. В США и Западно-европейских 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 минеральным материалам: щебню, камню, песку. Все это ведет к разрушению дорог, толевых кровель, фундаментов, изоляции трубопроводов и пр.

Для целей дорожного строительства применяют быстро, средне 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 (в мм) при 25 °С, температурой размягчения (в °С), определяемой методом кольца и

ТАБЛИЦА 23

Характеристика битумов

Показатели	Дорожные битумы					Строительные битумы	
	БНД 40/60	БНД 60/90	БНД 90/130	БНД 130/200	БНД 200/300	БН-IV	БН-V
Глубина проникания иглы, мм, не менее при 25 °С	40—60	61—90	91—130	131—200	201—300	21—40	5—20
при 0 °С	13	20	28	35	45	—	—
Растяжимость при 25 °С, см, не менее	40	50	60	65	Не нормируется	3	1
Температура, °С размягчения, не ниже	52	48	45	40	35	70	90
хрупкости, не выше	—10	—15	—17	—18	—20	—	—
Испытание на сцепление с мрамором	Выдерживает					—	—

шара, растяжимостью (в см) при 25 °С, температурой хрупкости (в °С), когезией (в МПа, или кгс/см²) при 20 °С 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.

Основные технические требования к вязким дорожным и строительным битумам приведены в табл. 23. Для жидких битумов одной из главных величин является вязкость (в с), определяемая при 60 °С 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:

- 1) глубокая вакуумная перегонка мазута;
- 2) окисление остаточных нефтепродуктов воздухом при высокой температуре;
- 3) 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 табл. 24.

ТАБЛИЦА 24

Характеристика гудронов смолистых нефтей

Нефть	Содержание гудрона, % (масс.)	Плотность ρ_4^{20}	Температура размягчения, $^{\circ}C$	Групповой состав, % (масс.)			$\frac{A}{C}$	$\frac{A+C}{M}$
				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	5,8	30,4	63,8	0,19	0,56
Чернушинская	—	0,984	30	5,6	28,7	65,7	0,20	0,52

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.

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 карбонидов, 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.

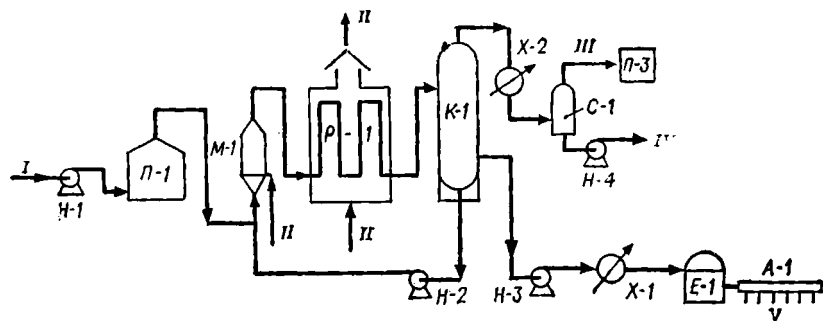


Рис. 103. Технологическая схема установки непрерывного производства окисленного битума:

I — гудрон; *II* — воздух; *III* — газы реакции; *IV* — отгон; *V* — готовый битум.

Дорожные битумы получают компаундированием переоxygenного компонента с температурой размягчения 65 °С и разжижителей.

Технологическая схема установки (одного блока) показана на рис. 103.

Гудрон насосом *H-1* подается через печь *П-1* в смеситель *M-1*, куда компрессором нагнетается воздух. В смеситель также поступает циркулирующий продукт с низа колонны *K-1*. Из смесителя *M-1* смесь воздуха и продукта входит в реактор *P-1*, окисляется и вводится в верхнюю часть испарителя *K-1*. Жидкость спускается сверху вниз, в это время от нее отделяются азот, остаток кислорода, газы окисления, пары отгона («черной солярки»). Часть битума с низа колонны *K-1* в качестве рецикулята подкачивается насосом *H-2* в смеситель *M-1*. Из середины колонны *K-1* готовый битум насосом *H-3* через холодильник *X-1* направляется в емкость *E-1*, откуда через специальное разливочное устройство битумом заполняют крафт-мешки.

Пары и газы с верха колонны *K-1* поступают в конденсатор-холодильник *X-2*, а затем сконденсировавшийся жидкий продукт отделяется от газов в сепараторе *C-1*. С низа сепаратора *C-1* отгон отводится с установки. Газы из сепаратора *C-1* дожигаются в печи *П-3*.

Технологический режим установки

Температура, °C

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 сырья

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
Асфальт деасфальтизации	41,10
Экстракт селективной очистки	25,30
ПАВ	3,40
Итого	100,0

Битум БНДп-130/200	13,39
Битум БНДп-90/130	13,39
Битум БНДп-60/90	26,78
Битум БНДп-40/60	13,39
Битум БН-IV	14,33
Битум БН-V	14,33
Отгон	2,30
Потери (газы окисления)	2,09

Итого 100,0

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 Х5М 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. 104) 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.

Техника безопасности. Битумы и гудроны, нагретые до высокой температуры, в присутствии кислорода воздуха способны самовос-

пламеняться. Резкое изменение расхода воздуха, сырья, рециркулянта может вызвать загорание внутри аппаратуры; резкое изменение температуры на выходе из печи может привести к закоксуыванию 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 рециркулянта 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	$0,95 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Электрoэнергия, Дж/кг	30,1	19,4	33,2
Топливо, кг/кг	0,011	0,004	0,011

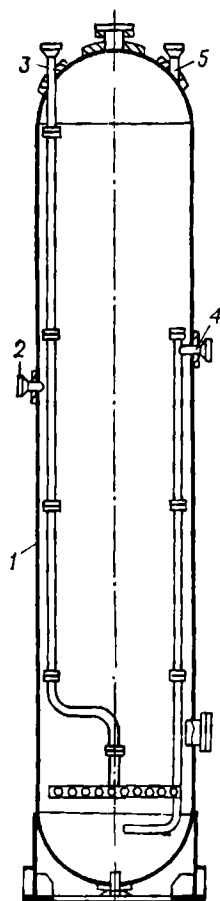
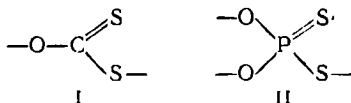


Рис. 104. Окислитель колонного типа:

1—корпус; 2—штуцер для ввода гудрона; 3—штуцер с распределителем для ввода воздуха; 4—штуцер для вывода продукта; 5—штуцер для вывода газов окисления.

§ 78. ПРИСАДКИ

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 молекул присадки в виде таких сложных группировок, как, например, ксантогенатная (I) или дитиофосфатная (II):

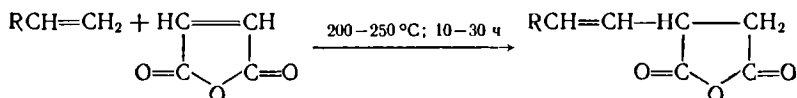


Производство присадок осуществляется путем многостадийного органического синтеза. В процессе синтеза чаще всего необходимо проведение таких промежуточных стадий, как алкилирование, фосфирование, осернение, сульфирование, карбоксилирование, хлорирование, конденсация, полимеризация. Кроме основных стадий не-

обходимы еще и вспомогательные процессы: отделение промежуточных продуктов реакции от непрореагировавших веществ, нейтрализация, сушка, удаление растворителей и катализаторов.

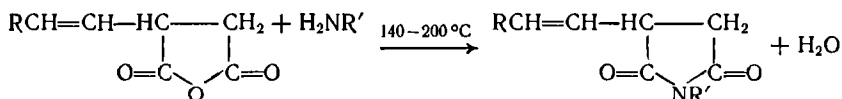
В качестве исходных веществ в производстве присадок применяют алкилфенолы, сульфокислоты, олефины, хлорированные парафины, нафталин, серный ангидрид, пентасернистый фосфор, углекислый газ, гидрат окиси бария, гидрат окиси кальция, органические кислоты, спирты и многие другие продукты, а в качестве растворителей — 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:



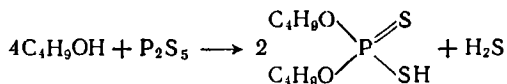
где R — полиалкил (M = 300—3000), например остаток полиэтилена, полипропилена, полиизобутилена, сополимера изобутилена и стирола.

Во второй стадии алкенилянтарный ангидрид взаимодействует с аминами и в результате образуется имид алкенилянтарной кислоты — алкилсукцинимид:

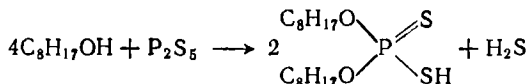


Процесс получения фосфорной противозадирной присадки ДФ-11 складывается из восьми этапов.

1. Получение диизобутилдитиофосфорной кислоты путем фосфорирования изобутилового спирта пентасернистым фосфором и разбавление продуктов реакции минеральным маслом:



2. Получение диизооктилдитиофосфорной кислоты путем фосфорирования изооктилового спирта пентасернистым фосфором и разбавление продуктов реакции минеральным маслом:



3. Отделение от раствора продуктов реакции фосфорирования механических примесей, непрореагировавшего пентасернистого фосфора и смол путем фильтрования или отстаивания.

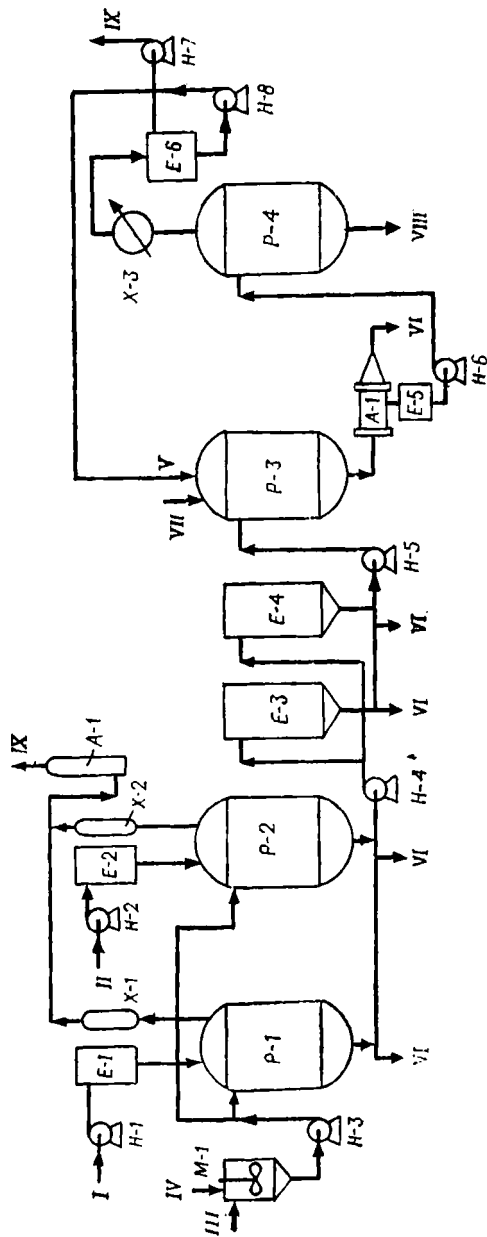
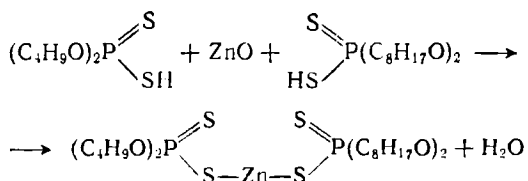


Рис. 105. Технологическая схема установки для производства присадки ДФ-11:

I — изобутиловый спирт; II — изоктиловый спирт; III — минеральное масло; IV — окись цинка; V — бутильный спирт; VI — отходы; VII — окись цинка; VIII — готовая присадка; IX — неконденсированные газы.

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 рис. 105.

Изобутиловый спирт из емкости товарно-сырьевой базы завода насосом *H-1* через мерник *E-1* подается в реактор *P-1*. Одновременно в аппарате *M-1* готовится суспензия пентасернистого фосфора в минеральном масле. Изеокиловый спирт вводится в реактор *P-2* из емкости *E-2*. Спирты нагреваются в реакторах до 60 °С, суспензия пентасернистого фосфора до 80 °С, затем суспензия подается в реакторы *P-1* и *P-2* и перемешивается в течение 40—60 мин. В следующие 20 мин температуру поднимают до 90—95 °С, выдерживают 30 мин и охлаждают смесь до 35 °С.

После отбора пробы продукты реакции разбавляют минеральным маслом. Из реактора *P-1* (*P-2*) продукты реакции поступают в отстойник *E-3* (*E-4*). Отстой длится 2 ч. Затем нижний слой сливается, а верхний перекачивается насосом *H-5* в нейтрализатор *P-3*, куда также добавляется растворитель — бутиловый спирт — и окись цинка. Температура нейтрализации 20—25 °С, продолжительность нейтрализации 10—12 ч. После нейтрализации продукт отстаивается в течение 24 ч.

От отстоявшегося продукта — готовой присадки в растворе бутилового спирта — в центрифуге *A-1* отделяются механические примеси, а затем в реакторе *P-4* — растворитель под неглубоким вакуумом 26,6 кПа при 85 °С. Пары бутилового спирта конденсируются в холодильнике *X-3* и собираются в вакуум-приемнике *E-6*, откуда насосом *H-8* возвращаются в нейтрализатор *P-3*. Готовую

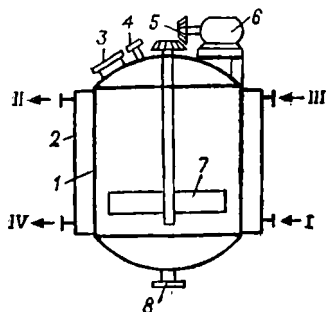


Рис. 106. Реактор с перемешивающим устройством:
 1 — вода холодная; II — вода теплая; III — водяной пар; IV — конденсат;
 1 — корпус; 2 — рубашка; 3 — люк;
 4 — штуцер для ввода сырья;
 5 — редуктор; 6 — электродвигатель;
 7 — лопастное перемешивающее устройство; 8 — штуцер для вывода продуктов.

присадку разбавляют веретенным маслом АУ и затаривают в железные бочки. Все отходы производства разбавляют мазутом и сжигают в специальной печи.

**Материальный баланс производства присадки ДФ-11
[в % (масс.)]**

<i>Поступило:</i>		<i>Получено:</i>	
Изобутиловый спирт	4,54	Присадка ДФ-11 . .	33,70
Изооктиловый спирт	7,94	Отгоняемый растворитель	57,31
Пятисернистый фосфор	7,14	Сероводород	1,01
Масло веретенное АУ	16,82	Потери растворителя . .	3,37
Окись цинка .	2,83	Отходы отстоя и центрифуги-	
Растворитель	60,73	рования	3,57
		Прочие потери	1,04
<i>Итого .</i>	<i>100,00</i>	<i>Итого .</i>	<i>100,00</i>

Аппаратура. Основным аппаратом для проведения фосфирования, нейтрализации и отгона растворителя является реактор с перемешивающим устройством (рис. 106), 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.

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:

- 1) надежно герметизируются насосы, фланцы, трубопроводы и аппаратура;
- 2) для продувки аппаратов к ним подводится инертный газ;
- 3) сероводород улавливается в щелочном скруббере;
- 4) устанавливается звуковой сигнализатор, оповещающий о присутствии сероводорода в воздухе помещения;
- 5) устанавливается общая вентиляция всего помещения.

§ 79. НЕФТЯНЫЕ КИСЛОТЫ

Нефтяные кислоты содержатся в керосиновых, дизельных и масляных фракциях. Чем выше температурные пределы выкипания нефтяных фракций, тем больше молекулярная масса сопутствующих им нефтяных кислот. Как правило, нефтяные кислоты содержат в составе молекулы одну карбоксильную группу, поэтому кислотное число с повышением молекулярной массы уменьшается.

Кислотное число (количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации одного грамма кислот) нефтяных кислот керосиновых фракций составляет 270—280 мг КОН/г, дизельных фрак-

ций — 220—230 мг КОН/г. Молекулярная масса нефтяных кислот колеблется от 200 до 350 и находится в обратной зависимости от кислотного числа (КЧ):

$$M = \frac{56,1 \cdot 1000}{\text{КЧ}}$$

Нефтяные кислоты при взаимодействии со щелочами образуют соли, называемые мылами. Мыла растворяются в водном растворе щелочи лучше, чем в нефтяной фракции, и поэтому концентрируются при щелочной очистке нефтепродуктов в щелочных отходах. В раствор щелочи вместе с мылами переходит часть углеводородов очищаемой фракции, получивших название неомыляемых веществ. Количество увлекаемых углеводородов увеличивается с возрастанием температурных пределов выкипания очищаемых фракций. При очистке керосиновых фракций неомыляемые вещества составляют 5—6% (масс.) от органической части щелочных отходов, при очистке дизельных фракций эта величина возрастает до 18% (масс.), а для масляных фракций — даже до 40—60% (масс.).

Щелочные отходы являются источником для получения мылонафта, асидол-мылонафта, асидола, эмульсола, дистиллированных нефтяных кислот.

Мылонафт — мазеобразное вещество от соломенно-желтого до темно-коричневого цвета. Содержит в своем составе натриевые мыла нефтяных кислот, неомыляемые вещества, минеральные соли и примерно 50% и выше воды. Для выделения мылонафта из щелочного раствора применяют высаливание, т. е. вытеснение мыл из раствора поваренной солью. Поваренная соль лучше растворяется в воде, чем натриевые мыла нафтеновых кислот, вследствие чего мылонафт всплывает на поверхность раствора. Кроме высаливания применяют также выпаривание воды.

Асидол-мылонафт представляет собой смесь мылонафта и свободных нефтяных кислот (асидола). Асидол-мылонафт содержит около 30% воды и около 70% смеси кислот, мыл и неомыляемых веществ. При обработке щелочных отходов слабой серной кислотой, взятой в недостатке, часть мыл разлагается с выделением свободных нефтяных кислот. Вследствие большой растворимости мыл в кислотах достаточно выделить только часть кислот, чтобы в образовавшийся кислотный слой перешел из щелочного раствора весь остаток нефтяных мыл.

Асидол — маслянистая жидкость, состоящая из свободных нефтяных кислот с растворенными в них углеводородами масла (неомыляемыми) и 5% воды. Получают асидол при обработке щелочных отходов слабой серной кислотой в количестве, достаточном для разложения всех натриевых мыл нефтяных кислот, содержащихся в растворе.

Эмульсол — продукт, применяемый для охлаждения металлорежущих инструментов. Для его приготовления используют щелочные отходы после очистки маловязких масляных фракций. Мыла нефтяных кислот вытесняют (высаливают) из щелочных отходов

крепким раствором едкого натра. Выделенный мылонафт при 60 °С и интенсивном перемешивании разбавляют веретенным маслом.

Дистиллированные нефтяные кислоты с содержанием неомыляемых компонентов от 1,5 до 5% (масс.) получают при обезмасливании асидола путем перегонки под вакуумом. Для получения светлых нафтенowych кислот, применяемых в лакокрасочной промышленности для выработки сиккативов и цветных лаков, применяют двухкратную вакуумную перегонку.

§ 80. НЕФТЯНЫЕ СУЛЬФОКИСЛОТЫ

Сульфокислоты — продукт обработки нефтяных дистиллятов серной кислотой. В молекуле сульфокислоты содержится сульфогруппа SO_2OH и углеводородный радикал, чаще всего ароматический.

Применение сульфокислот в народном хозяйстве разнообразно. Техническая смесь нефтяных сульфокислот получила название контакта Петрова. Контакт Петрова используется для расщепления жиров, при обработке кож, в текстильной промышленности в качестве моющего средства, в производстве пластмасс, присадок к смазочным маслам.

Сырьем для производства контакта Петрова служат керосино-газойлевые фракции, содержащие от 20 до 40% ароматических углеводородов, так как именно ароматические углеводороды наиболее легко сульфируются с образованием сульфокислот. Как обычно, при сульфировании нефтепродуктов образуется два слоя: верхний — кислое масло, нижний — кислый гудрон. Высокомолекулярные ароматические сульфокислоты, которые и являются целевым продуктом процесса, хорошо растворяются в кислом масле, а затем, после разделения кислого масла и кислого гудрона, экстрагируются из кислого масла пресной водой.

В качестве сульфлирующего агента для ароматических углеводородов обычно применяется газообразный серный ангидрид.

Описание технологической схемы. Технологическая схема непрерывного процесса сульфирования керосино-газойлевой фракции приводится на рис. 107.

Обезвоженный керосиновый или газойлевый дистиллят подается насосом *Н-1* последовательно в два сульфуратора *М-1* и *М-2*. Для перемешивания продукта в сульфураторы под небольшим давлением нагнетается воздух. К воздуху в количестве 7—8% добавляется газообразный серный ангидрид из баллонов. Температура процесса 40—60 °С; продолжительность сульфирования 4—6 ч.

Из сульфуратора *М-2* продукт самотеком поступает в емкости *Е-1*, *Е-2* и *Е-3* для дополнительного отстоя кислого гудрона (черного контакта). С низа сульфураторов и отстойников отстоявшийся кислый гудрон откачивается с установки насосом *Н-5*. Из отстойника *Е-3* сульфированный продукт, нагретый до 70 °С в па-

роподогревателе $T-1$, поступает последовательно в два экстрактора $M-3$ и $M-4$, где сульфокислоты вымываются из нефтепродукта пресной водой. Водный раствор сульфокислот (раствор контакта) отводится с установки насосом $H-3$.

Товарный контакт Петрова содержит примерно 50% сульфокислот, остальное составляют неомыляемые продукты. Керосино-газойлевая фракция, из которой выделены сульфокислоты, частично возвращается насосом $H-2$ в сульфуратор $M-1$ для более полного использования, частично же поступает в мешалку $M-5$ для нейтрализации раствором щелочи, после чего откачивается с установки насосом $H-4$.

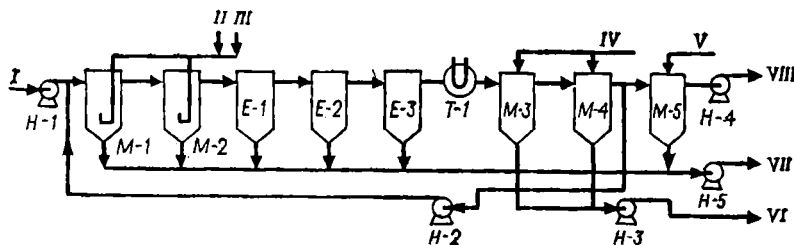


Рис. 107. Технологическая схема производства сульфокислот:
 I — сырье; II — серный ангидрид; III — воздух; IV — вода; V — раствор едкого натра;
 VI — раствор контакта; VII — кислый гудрон; VIII — нейтральное масло.

Основная аппаратура при получении сульфокислот — мешалки и отстойники с коническими днищами. Для защиты аппаратуры от коррозии применяются неметаллические защитные покрытия: диэлектрическая плитка, фаолит.

Утилизация кислых гудронов. При очистке серной кислотой топливных дистиллятов (см. § 65), дистиллятных и остаточных масел (см. § 73), а также при получении сульфокислот в виде отходов производства образуются кислые гудроны, которые состоят из продуктов реакции, свободной серной кислоты и некоторого количества неомыляемых компонентов.

Пути утилизации кислых гудронов различны. Кислый гудрон, полученный при сульфировании керосина, используется для производства грубого моющего средства — пасты РАС. Эта паста применяется для мытья аппаратуры, полов и т. п.

При обработке кислых гудронов водой получают два слоя: нижний, состоящий из серной кислоты крепостью 30—75%, и верхний, содержащий органическую смолистую часть. Слабая серная кислота применяется в производстве минеральных удобрений и строительных материалов, правда, весьма ограниченно. Остаточную смолу смешивают с мазутом и сжигают.

При наличии на НПЗ сернокислотного производства целесообразно применять метод термического расщепления кислого гудрона. В печь для сжигания сероводорода на установке получения

серной кислоты подается кислый гудрон с содержанием 71—85% кислоты. Органические примеси сгорают почти полностью и не влияют на качество получаемой серной кислоты.

Из кислого гудрона можно также получать битумы. Процесс проводится в реакторе с перемешивающим устройством и заключается в обработке кислого гудрона водяным паром, водой и воздухом. В результате более легкие масляные составляющие концентрируются в верхней части аппарата, кислота осаждается в нижней части, смолисто-асфальтеновые вещества — посередине. Более легкие масла удаляются выпариванием. Остаток промывается водой и перегоняется с перегретым водяным паром до получения битума требуемой консистенции. Битум, полученный из кислого гудрона, в чистом виде не применяется.

ОБЩЕЗАВОДСКОЕ ХОЗЯЙСТВО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

§ 81. ПРИЕМ И ТРАНСПОРТИРОВКА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Слив и налив нефти и нефтепродуктов. На нефтеперерабатывающий завод нефть поступает по трубопроводу, по железной дороге (в цистернах) или по воде (в танкерах и наливных баржах). Наиболее экономична транспортировка нефти по трубопроводам. Каждый сооружаемый в нашей стране НПЗ, как правило, соединен с источником сырья — районом добычи нефти — трубопроводом. В десятой пятилетке намечается построить около 15 тыс. км магистральных нефтепроводов.

Экономически выгодна также транспортировка нефти по воде. Водным путем снабжаются, например, НПЗ Японии и стран Западной Европы.

В зависимости от способа доставки организуется и прием сырья на заводе. Нефть, поступающая по трубопроводу, подается непосредственно в резервуары сырьевого склада (парка). При поступлении по воде ее откачивают из танкеров установленными на них насосами также в сырьевые парки.

Для приема нефти из железнодорожных цистерн на заводах сооружают специальные сливные устройства, которые называются эстакадами. Существуют одно- и двухсторонние железнодорожные эстакады, приспособленные для приема нефти верхним и нижним сливом. При нижнем сливе нефть из цистерн самотеком сливается в подземные резервуары, откуда насосами перекачивается в сырьевой парк завода. Если применяется верхний слив, в цистерну с нефтью погружают через верхний люк гибкий шланг, соединенный со стояком сливной эстакады. Через стояки нефть поступает на прием насоса, которым и откачивается в сырьевые резервуары.

Готовую продукцию отправляют также трубопроводным, железнодорожным и водным транспортом. Трубопроводный транспорт нефтепродуктов — наиболее экономичен, и поэтому в нашей стране непрерывно растет сеть магистральных нефтепродуктопроводов, связывающих заводы с крупными потребителями продукции. Только в текущей пятилетке намечается построить 3,5 тыс. км продуктопроводов.

Налив нефтепродуктов в цистерны осуществляется на наливных эстакадах. Существуют эстакады стоякового и галерейного типа (рис. 108). На эстакадах стоякового типа коллекторы, подводящие

нефтепродукты, уложены внизу, под эстакадой. Коллектор соединен со стояком, а от стояка идет гибкий шланг, который опускается в горловину цистерны. Продукт, подлежащий отправке, забирается насосом из товарного резервуара, перекачивается по коллектору, а затем через стояк и гибкий шланг попадает в цистерну.

Эстакады галерейного типа удобнее, чем стояковые, так как контроль и управление наливом осуществляются сверху. Эстакады галерейного типа выполняются с нижним и верхним подводом продукта. В первом случае коллектор укладывается на землю и налив осуществляется через стояки, во втором — подводящие коллекторы находятся выше уровня цистерны и продукт подается в цистерну из бокового отвода коллектора.

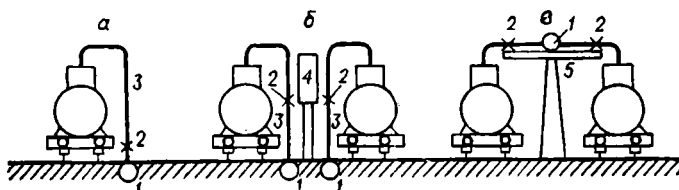


Рис. 108. Схемы наливных эстакад:

а — стояковая; *б* — галерейная с нижним подводом продукта; *в* — галерейная с верхним подводом продукта.
1 — наливной коллектор; 2 — задвижки; 3 — стояки; 4 — галерея; 5 — верхняя площадка.

На заводах сооружается несколько эстакад, каждая из которых предназначена для отправки определенной группы нефтепродуктов: светлых, темных, масел, сжиженных газов. На каждой эстакаде укладывается несколько коллекторов, что позволяет одновременно наливать несколько разных продуктов одной группы. Например, в один и тот же состав на эстакаде светлых нефтепродуктов одновременно наливают бензин и дизельное топливо.

§ 82. ХРАНИЕНИЕ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Резервуарные парки. Нефть и нефтепродукты на заводах хранятся в резервуарах, которые объединены в группы. Группа резервуаров единого назначения носит название резервуарного парка. Парки делятся на сырьевые, промежуточные, товарные и парки смешения.

Сырьевой парк предназначен для хранения нефти. Его емкость зависит от условий снабжения сырьем. Если нефть подается на завод по трубопроводу или железной дороге, запас сырья в сырьевом парке должен обеспечивать непрерывную работу завода в течение 7 сут. Если нефть поступает по воде, то срок хранения должен быть увеличен до 10 сут. В сырьевых парках устанавливаются резервуары большой вместимости — по 20—50 тыс. м³ каждый.

Промежуточные парки (промпарки) предназначены для хранения сырья соответствующих технологических установок и располагаются в непосредственной близости от этих установок. Сырье из промежуточных парков, как правило, забирается насосами производственных установок. Обвязка трубопроводами промежуточных парков предусматривает возможность поступления в эти парки некондиционных продуктов установки и обратного возврата этих продуктов.

Многие технологические установки переведены на работу по схеме «жесткой связи». При такой схеме продукция одной установки, являющаяся сырьем для другой, передается на дальнейшую переработку, минуя промежуточные парки.

Парки смешения предназначены для приготовления товарных продуктов. Необходимость в создании парков смешения вызвана увеличением количества компонентов, используемых для приготовления того или иного вида товарной продукции. Так, для приготовления автомобильного бензина на современном НПЗ применяют до 15 различных компонентов.

В резервуары парков смешения поступают с технологических установок различные продукты, которые затем перемешиваются путем циркуляции. Циркуляция продолжается до тех пор, пока смесь по всем показателям не будет соответствовать требованиям, предъявляемым к товарному продукту.

В парках смешения к нефтепродуктам добавляются различные присадки, улучшающие их качество. Этиловая жидкость вводится в бензины на специальных блоках, называемых этилосмесительными установками. Этилосмесительные установки располагаются возле железной дороги, по которой подаются цистерны с этиловой жидкостью. При этилировании должны соблюдаться особые меры безопасности, поскольку тетраэтилсвинец — сильный яд.

Для приготовления товарной продукции циркуляцией затрачивается большое количество электроэнергии, парки смешения занимают большую территорию. Устранить эти недостатки позволяет применение для приготовления товарной продукции систем непрерывного компаундирования. При непрерывном компаундировании в трубопроводе смешиваются все компоненты товарного продукта и присадки в точно заданном соотношении. Товарный продукт требуемого качества образуется непосредственно в смесительном трубопроводе. Комплекс устройств для приготовления товарных продуктов непрерывным компаундированием носит название *автоматической станции смешения*.

При работе автоматической станции смешения оператор непосредственно из операторной открывает электроздвижки на выходе из резервуаров, на входе и выходе насосов, включает насосы, устанавливает задание счетчикам на подачу определенных количеств компонентов. Приготовленный продукт передается в товарный парк.

Товарные парки завода. Готовая продукция хранится в товарных парках, которые размещаются вне зоны технологических установок. Вместимость товарного парка зависит от установленного

нормами срока хранения: для сжиженных газов 3 сут, а для остальных жидких нефтепродуктов 15 сут. Для нефтепродуктов, отгружаемых с завода в таре или навалом (масла, присадки, битум, кокс и др.), существуют особые сроки хранения.

Для хранения нефти и нефтепродуктов применяются резервуары стальные и железобетонные. По характеру размещения резервуары делятся на наземные, подземные и полуподземные. Наземные резервуары обычно изготавливаются стальными, а полуподземные и подземные — железобетонными.

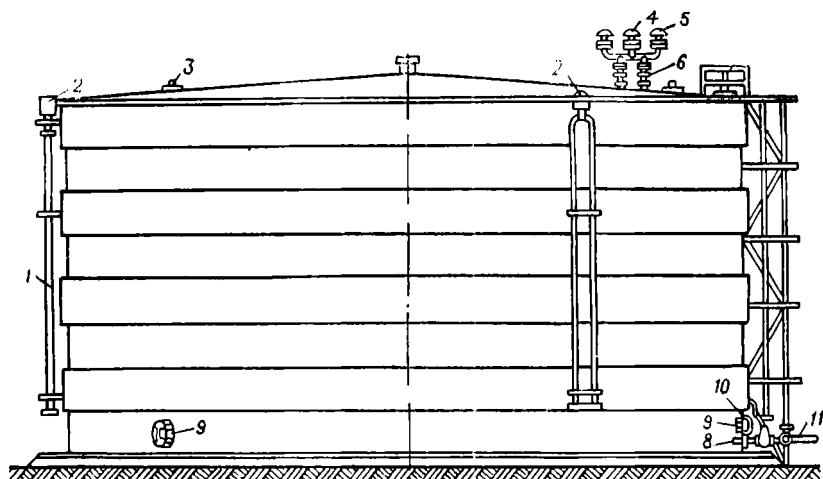


Рис. 109. Стальной вертикальный цилиндрический резервуар для хранения светлых нефтепродуктов:

1 — пенопроводы; 2 — пеносливная камера; 3 — световой люк; 4 — дыхательный клапан; 5 — предохранительный клапан; 6 — огневой предохранитель; 7 — замерный люк; 8 — сифонный кран; 9 — лаз; 10 — подъемник-хлопушка; 11 — приемно-раздаточный патрубок.

Наземные резервуары в свою очередь подразделяются на вертикальные цилиндрические, горизонтальные цилиндрические и шаровые.

Наиболее распространены на заводах вертикальные цилиндрические резервуары с неподвижной крышей (рис. 109) вместимостью от 100 до 20 000 м³. На крыше резервуара находятся замерный и световой люки, предохранительный и дыхательный клапаны. Последние при хранении темных нефтепродуктов не устанавливаются. В нижней части резервуара, на нижнем поясе размещаются спускной (сифонный) кран, люк-лаз и приемно-раздаточные патрубки, по которым поступают в резервуар и откачиваются из него нефтепродукты. Если в резервуаре хранятся легкозастывающие продукты (масла, мазуты и др.), он снабжается специальным обогревающим устройством.

Цилиндрические резервуары удобны для монтажа. Стальные стенки резервуаров заранее сваривают в полотнища, которые сворачивают в рулоны и доставляют к месту строительства. Здесь ру-

лоны специальными приспособлениями разворачивают и приваривают полотнища к подготовленному днищу.

При хранении нефти и бензина в обычных вертикальных резервуарах со стационарными крышами теряется большое количество легких фракций. Особенно велики потери газов и легких фракций нефти за счет так называемого дыхания резервуаров. Дело в том, что каждый раз при заполнении резервуара из него в атмосферу вытесняется определенный объем воздуха, насыщенного газообразными углеводородами. Этот объем равен объему закачиваемой в резервуар нефти. Потери такого рода носят название «большого дыхания». Кроме того, имеют место так называемые «малые дыхания» — потери, вызываемые изменением условий хранения в течение суток. Днем за счет солнечного тепла газовое пространство резервуара нагревается и давление в нем повышается. Когда давление превысит нагрузку дыхательного клапана, этот клапан открывается и в атмосферу для выравнивания давления сбрасывается избыточный газ. Ночью, при понижении температуры, в резервуаре создается вакуум, вновь открывается дыхательный клапан и в резервуар устремляется атмосферный воздух.

Для уменьшения потерь применяют различные газоуравнительные системы обвязки резервуаров. Газоуравнительные системы обвязки резервуарных парков предусматривают объединение газового пространства группы резервуаров и подключение к ним резервуара с дышащей крышей (газометра). Крыша газометра выполняется в виде колокола, перемещающегося по вертикали в специальном гидравлическом затворе. Когда резервуар с нефтепродуктом заполняется, вытесняемые пары попадают в газометр, а оттуда в тот резервуар, из которого откачивается продукт. Метод не получил широкого распространения из-за сложности эксплуатации газометров в зимнее время и повышенной стоимости строительства резервуарных парков.

Гораздо чаще для снижения потерь от испарения применяются резервуары специальной конструкции — с понтоном и плавающей крышей. В этих резервуарах зеркало испарения жидкости отделяется от окружающей среды специальными плавающими мембранами (понтанами). Эти резервуары используются при хранении бензина, керосина и нефти.

Плавающая крыша представляет собой полый диск из стальных листов толщиной 2—5 мм, покоящийся на поверхности жидкости. В резервуарах с плавающей крышей (рис. 110) почти полностью отсутствует газовое пространство и поэтому исключаются потери от больших и малых дыханий. Чтобы предотвратить затопление плавающей крыши, диск крыши разделен радиальными перегородками на ряд герметичных отсеков. Перегородки, кроме того, обеспечивают необходимую жесткость крыши.

Диаметр плавающей крыши меньше внутреннего диаметра резервуара. Зазор между крышей и стенками резервуара уплотняется затворами специальной конструкции для создания герметичности при прохождении крыши через сварные швы и неровности поверхности

резервуара. Эффективность работы плавающих крыш зависит в первую очередь от надежности уплотняющих затворов.

Плавающий понтон является разновидностью плавающей крыши. Особенность резервуаров с понтоном — неподвижная кровля и упрощенная конструкция понтона, который представляет собой полый герметичный диск диаметром на 200 мм меньше внутреннего диаметра резервуара. Зазор между корпусом резервуара и понтоном герметизируется специальным затвором. Понтон изготавливается из металла или полимерных материалов.

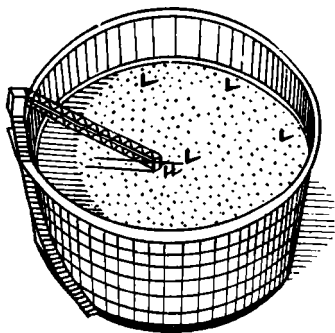


Рис. 110. Резервуар с плавающей крышей

Для хранения сжиженных газов и легких фракций бензина, упругость паров которых намного превышает атмосферное давление, применяют горизонтальные цилиндрические резервуары. Вместимость этих резервуаров не превышает 200 м³, они рассчитаны на давление 0,25; 0,7; 1,8 МПа.

В тех случаях, когда надо хранить большие количества сжиженных газов, более рациональны шаровые резервуары (рис. 111). Промышленностью освоен выпуск шаровых резервуаров вместимостью 600 и 2000 м³ на давление 0,6 и 1,8 МПа.

Подземные и полуподземные (заглубленные) резервуары применяются для хранения нефти и тяжелых нефтепродуктов, они сооружаются из сборного железобетона. Монтаж этих резервуаров сводится к установке панелей заводского изготовления. В процессе эксплуатации железобетонных резервуаров выявлены их серьезные недостатки: из них трудно удалить отстоявшуюся воду, вследствие неплотности стыков между панелями нефть и нефтепродукты попадают в почву и загрязняют ее.

Межцеховая транспортировка нефти и нефтепродуктов. Внутри завода нефть и нефтепродукты перемещаются по трубопроводам. Трубопроводы, которые связывают между собой оборудование внутри установки или цеха, называются внутрицеховыми, а соединяющие различные цехи — межцеховыми или общезаводскими.

В зависимости от способа прокладки трубопроводы делятся на наземные и подземные. Наземные трубопроводы прокладываются на низких или высоких железобетонных опорах. При прокладке на низких опорах в местах пересечения с дорогами устраиваются специальные переезды и переходы. Прокладка на высоких опорах (стойках) обеспечивает беспрепятственный проезд транспорта и проход людей. Наземные трубопроводы, по которым перекачиваются легкозастиывающие продукты, имеют единую изоляцию с трубопроводами, по которым движется водяной пар («спутниками»).

Перемещение нефтепродуктов по заводу происходит самотеком (за счет разности в высотных отметках местности) и с помощью насосов. Насосные станции располагают по возможности ближе к емкостям, из которых забирается нефтепродукт. Помимо насосных станций, расположенных внутри установок, существуют насосные общезаводского хозяйства: при резервуарных парках, сливно-наливными эстакадами, узлах оборотного водоснабжения и т. д.

Техника безопасности. При сливно-наливными операциями и перекачках перемещаются значительные количества горючих, взрыво-

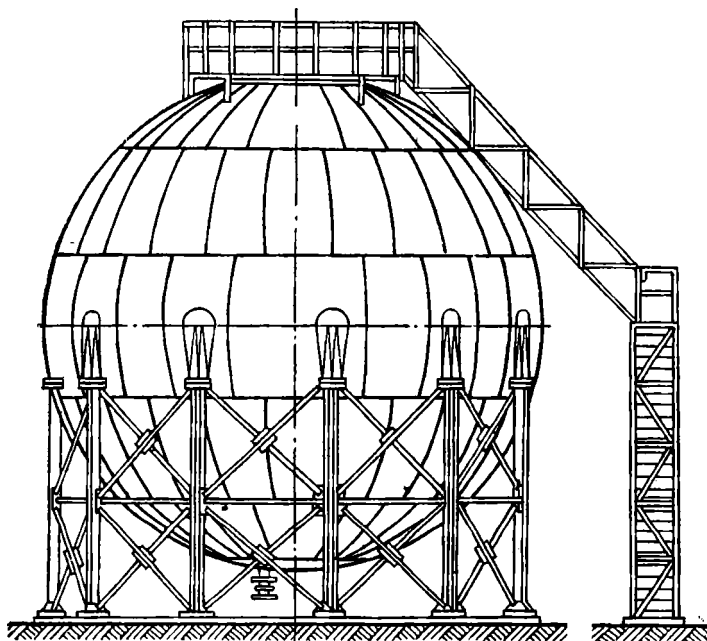


Рис. 111. Шаровой резервуар для хранения сжиженных газов.

опасных и токсичных веществ. Поэтому очень важно строго соблюдать условия и правила техники безопасности. Сливно-наливные эстакады следует сооружать из негорючих материалов. Налив легковоспламеняющихся и горючих жидкостей необходимо производить на отдельных эстакадах. Для каждой эстакады предусматривается самостоятельный обгонный путь, который позволяет в случае пожара быстро отцепить и отогнать в безопасное место воспламенившуюся цистерну. На расстоянии 15—50 м от сливно-наливных устройств устанавливаются аварийные задвижки. При пожаре с помощью этих задвижек мгновенно прекращается подача продукта на эстакаду. Особые меры безопасности следует выполнять при отгрузке весьма токсичных этилированных бензинов.

При проектировании и строительстве трубопроводы необходимо размещать на определенном, установленном противопожарными

нормами, расстоянии от производственных зданий, проезжих и пешеходных дорог.

Запорная арматура на внутрицеховых трубопроводах, а также задвижки на междцеховых трубопроводах, по которым перемещаются сжиженные газы, токсические жидкости, бензин и продукты, которые при перекачке имеют температуру выше 200 °С, должны быть выполнены из стали.

§ 83. ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЕ ЗАВОДА

Пароснабжение. Современный нефтеперерабатывающий завод является крупным потребителем тепловой энергии; в течение часа расходуется до 500 и более тонн водяного пара. Пар необходим для технологических целей: в ректификационных колоннах — для снижения температуры кипения продуктов, в трубчатых печах — на распыл топлива, в пароструйных эжекторах — для создания вакуума, в нагревателях и кипятильниках — для подогрева продуктов и т. д. Немало пара расходуется и на энергетические нужды — в качестве привода для паровых насосов и компрессоров.

Водяной пар нефтеперерабатывающий завод получает с тепловых электростанций (ТЭЦ), которые сооружаются в непосредственной близости от завода и обеспечивают его не только тепловой, но и электрической энергией. С ТЭЦ на завод подается пар с давлением 0,7; 1,6; 4,0 МПа (давление указано на выходе с ТЭЦ). По заводу прокладываются трубопроводы, транспортирующие пар этих параметров. Если потребителям необходим пар иного давления, оно снижается с помощью специальных редуцирующих устройств. Для горячего водоснабжения и отопления зданий применяют водяной пар или горячую воду. Последний способ более удобен, так как при паровом отоплении не удастся добиться тонкой регулировки температуры.

Значительные количества пара и горячей воды можно получить, используя в котлах-утилизаторах тепло отходящих нефтепродуктов и горячих газов. Котлы-утилизаторы эксплуатируются на установках первичной перегонки, каталитического риформинга и крекинга, пиролиза и др. Сооружение котлов-утилизаторов экономически выгодно, если их мощность превышает 15—20 ГВт.

Конденсат пара всех параметров собирается и возвращается на ТЭЦ. Специальными трубопроводами-конденсатопроводами паровой конденсат с технологических установок и от прочих потребителей передается на конденсатные станции. На заводе имеется несколько конденсатных станций, на каждой из которых конденсат охлаждается. Затем охлажденный конденсат направляется на центральную конденсатную станцию, где отстаивается от масла и нефтепродуктов и анализируется. Возврат конденсата на ТЭЦ имеет большое практическое значение, поскольку в конденсате не содержится минеральных солей и не требуется затрачивать средства на подготовку свежей воды перед подачей в котлы ТЭЦ.

Электроснабжение. Основными потребителями электроэнергии на заводе являются электродегидраторы, электродвигатели насосов, компрессоров, газодувок, вентиляторов, дымососов, осветительные устройства. На каждую тонну перерабатываемой нефти расходуется 180-288 МДж электроэнергии.

НПЗ снабжается электроэнергией от двух независимых источников, один из которых является аварийным. Основным источником электроснабжения служит заводская ТЭЦ, а аварийным — ближайшая районная подстанция энергосистемы. Аварийное питание в случае выхода из строя заводской ТЭЦ должно обеспечить возможность нормальной остановки завода и удовлетворить неотложные нужды связи, пожарного водоснабжения и освещения. Потребители электроэнергии НПЗ делятся на три категории по бесперебойности электроснабжения.

К I категории относятся электроприемники, перерыв в снабжении которых может вызвать опасность для жизни людей и принести значительный ущерб народному хозяйству. Эти потребители должны обеспечиваться электроэнергией от двух независимых источников питания, а перерыв в их снабжении допускается только на время, необходимое для автоматического ввода резервного питания.

К электроприемникам II категории относятся такие, перерыв в электроснабжении которых связан с массовым простоем рабочих, механизмов, транспорта. При прекращении подачи электроэнергии резервное питание для этих электроприемников включается, как правило, автоматически, но допускается и ручное включение — силами дежурного персонала.

Прочие электроприемники относятся к III категории. Для них допустим перерыв в электроснабжении на время, необходимое для ремонта и возобновления подачи энергии.

Топливоснабжение. На каждую тонну перерабатываемой нефти расходуется 50—70 кг топлива. В качестве топлива нефтезаводских печей используется мазут, углеводородный газ, являющийся побочным продуктом переработки нефти, а иногда — природный газ.

Для снабжения жидким топливом (мазutom) на НПЗ создается топливное хозяйство, включающее резервуарный парк и насосную. Из насосной топливного хозяйства мазут по системе трубопроводов передается на установки. Топливные трубопроводы закольцованы и избыток мазута, не использованный потребителями, возвращается в резервуары топливного хозяйства. Для бесперебойности снабжения и предотвращения застывания мазута количество циркулирующего по кольцу жидкого топлива должно в 4—5 раз превышать его потребление.

На НПЗ имеются большие ресурсы газообразного топлива, которым при правильной системе сбора и переработки можно обеспечить до 50% от потребности в топливе. При использовании газа в качестве топлива его следует предварительно подогреть, чтобы испарить обычно содержащийся в нем конденсат.

§ 84. ВОДОСНАБЖЕНИЕ И КАНАЛИЗАЦИЯ

Водоснабжение. Вода на НПЗ потребляется для производственных, противопожарных и хозяйственно-питьевых нужд. Требования к качеству воды зависят от того, для какой цели она используется. На хозяйственно-питьевую воду распространяются общие требования, предъявляемые стандартами, а качество производственной

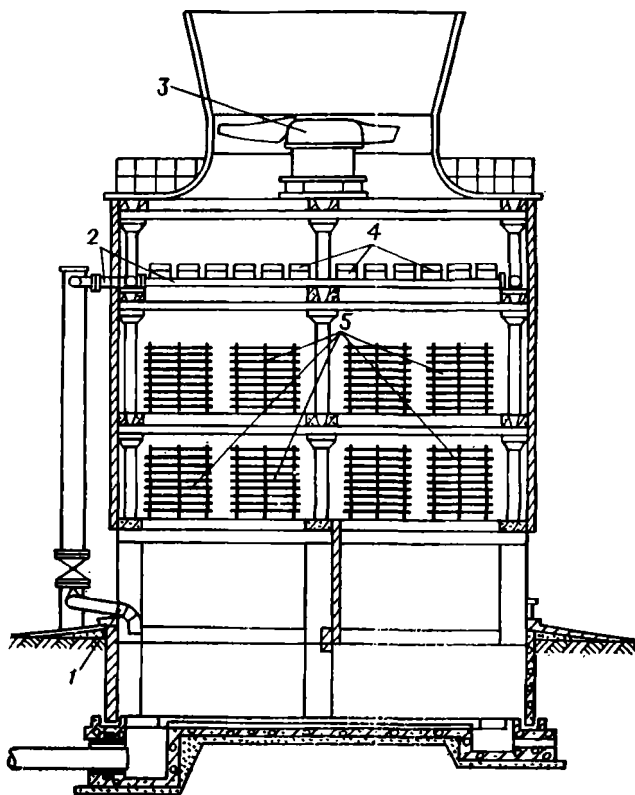


Рис. 112. Вентиляторная градирня:

1 — отвод для сброса воды в бассейн; 2 — водораспределительная система; 3 — вентилятор; 4 — водоулавливающие решетки; 5 — блоки капельного орошения.

воды регламентируется внутриведомственными нормами и зависит от требований, предъявляемых конкретными потребителями воды. Так, вода, используемая для конденсации и охлаждения, должна иметь возможно более низкую температуру и не выделять при нагревании солей жесткости (карбоната и бикарбоната кальция).

Производственное водоснабжение на первых этапах развития нефтеперерабатывающей промышленности было прямоточным. Заводы получали холодную воду прямо из водоема. Горячая вода проходила простейшие отстойники-нефтеотделители и сбрасыва-

лась обратно в водоем. При этом происходило интенсивное загрязнение источников водоснабжения — рек и озер — нефтепродуктами, которые неполностью удалялись из воды перед сбросом.

Начиная с середины 1950-х гг. на заводах внедряется оборотная система водоснабжения. Принцип оборотной системы состоит в многократном использовании однажды забранной из водоема воды. Горячая вода после конденсаторов и холодильников самотеком или под напором направляется на узлы оборотного водоснабжения, где проходит аварийные нефтеотделители и специальные охлаждающие устройства: пруды, брызгательные бассейны или градирни. Наиболее эффективное охлаждение достигается в градирнях.

Градирни оборотного водоснабжения различаются по конструкции. Вода в них стекает по орошаемым поверхностям (щиты, рейки и др.) в виде тонкой пленки или капель. В некоторых конструкциях вода разбрызгивается с помощью сопел. Охлаждение стекающей воды происходит под действием естественной тяги наружного воздуха (башенные градирни) и благодаря искусственной тяге, создаваемой вентиляторами (вентиляторные градирни). Вентиляторная градирня изображена на рис. 112. На градирнях вода охлаждается от 45—50 до 25—28 °С. Охлажденная вода собирается в бассейнах градирен и насосом под давлением 0,3—0,4 МПа возвращается потребителям.

Существует четыре системы оборотного водоснабжения НПЗ:

- 1) для аппаратов, связанных с переработкой нефти и нефтепродуктов; эта вода в аварийных случаях поступает с установок загрязненной нефтью, мазутом, бензиновыми и газойлевыми фракциями;

- 2) для аппаратов и оборудования газоперерабатывающих установок, охлаждения подшипников насосов и компрессоров; эта вода не загрязняется нефтепродуктами;

- 3) для барометрических конденсаторов смешения; в воде в большом количестве содержатся нефтепродукты, а при переработке сернистых нефтей — сероводород;

- 4) для аппаратов, из которых возможно попадание в воду парафина и жиров.

Потери воды в оборотных системах компенсируются подачей свежей воды из водоемов или очищенных канализационных стоков.

Чтобы предотвратить выпадение из оборотной воды солей кальция и магния, образование накипи в теплообменной аппаратуре и воспрепятствовать развитию в воде биоорганизмов, воду обрабатывают фосфатами, кислотой, купоросом и хлором.

Помимо оборотных систем водоснабжения на заводах сохраняется подача свежей воды для промышленных целей. Свежая вода используется для питания котлов, приготовления реагентов, промывки некоторых продуктов (в частности, авиакеросина) после щелочной промывки, для пополнения систем оборотного водоснабжения.

Хозяйственно-питьевая вода используется для питьевых нужд, в душевых и санитарных узлах. Источником этой воды служат подземные воды или речная вода, прошедшая специальную очистку.

Противопожарный водопровод, как правило, устраивается на НПЗ совмещенным либо с производственным водопроводом свежей воды (противопожарно-производственный водопровод), либо с хозяйственно-питьевым водопроводом (противопожарно-хозяйственный водопровод). В отдельных случаях устраиваются специальные сети пожарного водопровода.

Запас воды для пожаротушения хранится в специальных, нередко подземных резервуарах и пожарных водоемах. Существуют нормы, которыми определяется необходимый запас воды в пожарных водоемах, число пожарных насосов, расстановка гидрантов (на сети водопровода). Резервными источниками пожарного водоснабжения являются системы оборотного водоснабжения, свежей воды и очищенных стоков.

Каждая из существующих на НПЗ систем водоснабжения имеет в своем составе набор определенных сооружений. Так, оборотные системы включают насосные, градирни, нефтеловушки, установки химической обработки, сети горячих и охлажденной воды, а система свежей воды — водозабор, насосные первого, второго, а иногда и третьего подъема, сооружения фильтрования, всасывающие резервуары и трубопроводы.

Канализация. Сточные воды НПЗ имеют весьма сложный состав, который зависит от характера сырья, применяемых процессов переработки и других факторов. Они делятся на три вида: производственные, ливневые и бытовые.

Производственные сточные воды отводятся с завода по двум основным системам промышленной канализации. В первую (промливневую) систему собираются нейтральные нефтесодержащие стоки, которые образуются: а) при охлаждении сальников насосов; б) при промывке лотков и полов производственных помещений; в) при промывке и пропарке аппаратуры; г) при выпадении атмосферных осадков на территорию, загрязненную нефтепродуктами.

Вторая система канализации предназначена для сточных вод, содержащих соли, минеральные или органические кислоты, сернистые соединения, фенолы и т. п. Она включает несколько раздельных сетей, по которым выводятся стоки с различными загрязнениями: а) сеть стоков ЭЛОУ, в которую сбрасываются сточные воды установок обессоливания, подтоварная вода из сырьевых резервуаров; б) сеть сернисто-щелочных стоков, в которую попадает отработанная щелочь; в) сеть сернокислых стоков от сернокислотного цеха и установок сернокислотной очистки нефтепродуктов; г) сеть стоков, загрязненных жирными кислотами, парафином, этиловым спиртом, фенолом и другими химическими продуктами.

Отдельно собираются и выводятся на очистные сооружения ливневые воды с незастроенной территории (дорог, тротуаров, грунтовых поверхностей) и бытовые (хозфекальные) стоки.

После очистки сточные воды первой канализационной системы возвращаются на завод для пополнения системы оборотного водоснабжения, а стоки второй системы сбрасываются в водоем.

Очистка сточных вод. На очистных сооружениях завода каждый канализационный сброс очищается по собственной схеме в зависимости от степени и характера загрязнений.

Очистка сточных вод первой канализационной системы заключается в механическом отстаивании и фильтровании (или флотации) воды, с помощью которых улавливаются минеральные и органические вещества.

Сточные воды последовательно проходят песколовку, в которой задерживаются грубые взвешенные частицы, и нефтеловушки, где улавливается основная масса нефтепродуктов. После ловушек, которые рассчитаны на двухчасовой отстой, сточные воды проходят через пруды дополнительного отстоя, а затем подаются на фильтрование и флотацию. Прошедшие механическую очистку стоки первой системы рекомендуется доочищать биологическим способом. Биологическая очистка использует способность отдельных видов микроорганизмов разлагать нефть и нефтепродукты. Прошедшие биоочистку стоки первой системы используются в системах водоснабжения нефтеперерабатывающего завода.

Стоки второй системы после механической очистки по схеме, аналогичной описанной выше, нейтрализуются, усредняются и доочищаются на сооружениях биологической очистки совместно с бытовыми стоками. Бытовые стоки перед подачей на биоочистку подвергаются механической очистке от примесей.

Ловушечные продукты, сбор и использование. Нефтепродукты, уловленные на очистных сооружениях, возвращаются на завод для повторной переработки. В производственной практике их называют «ловушечной нефтью» или «ловушечным продуктом».

Перед возвратом на завод ловушечные продукты освобождаются от воды отстаиванием в так называемых разделочных резервуарах. В эти резервуары поступают нефтепродукты, уловленные при механической очистке стоков первой и второй системы, а также нефтепродукты, уловленные на узлах оборотного водоснабжения. В разделочных резервуарах обводненные нефтепродукты подогреваются до 60—70 °С и отстаиваются при этой температуре. Общее время цикла разделки обводненного нефтепродукта — 3 сут.

Отстоявшаяся ловушечная нефть перерабатывается на установках первичной перегонки совместно со свежим сырьем или на специальных узлах. По своему составу ловушечный продукт легче сырой нефти, в нем около 80% фракций, выкипающих до 350 °С.

Народнохозяйственное значение очистки сточных вод. Увеличение добычи и переработки нефти приводит к значительному росту потребления воды для промышленных целей и одновременно к загрязнению водоемов сточными водами промыслов и нефтеперерабатывающих заводов. Большой ущерб наносится рыбному хозяйству, санитарным условиям жизни населения прибрежных районов. Водоемы могут быть до такой степени загрязнены производствен-

ными стоками, что становятся непригодными не только для хозяйственно-питьевого, но и для производственного водоснабжения.

Поэтому очень важно полно и эффективно очищать стоки, обеспечивать непрерывную и нормальную работу очистных сооружений. Дальнейшее развитие и совершенствование системы очистки стоков должно идти в направлении резкого сокращения и в конечном итоге полного прекращения сброса каких-либо стоков нефтепереработки в водоемы.

За последние годы резко уменьшился расход воды на производственные нужды, сократились сбросы в водоемы сточных вод. Расход свежей воды на производственные нужды уменьшился в несколько раз, сократился в 2—3 раза сброс стоков. Такого результата удалось добиться благодаря применению воздушного охлаждения, внедрению глубокой очистки стоков первой системы с последующим возвратом их в оборот. Соотношение между воздушным и водяным охлаждением на передовых отечественных заводах достигло 70 : 30, причем степень оснащенности технологических установок аппаратами воздушного охлаждения постоянно растет.

Большую роль в уменьшении количества стоков играют и такие мероприятия, как замена барометрических конденсаторов смешения аппаратами поверхностного типа на установках АВТ, сокращение применения регенерируемых реагентов (щелочи и кислоты), внедрение поверхностных аппаратов для охлаждения сбрасываемых с установок стоков и технологических конденсатов.

§ 85. СНАБЖЕНИЕ ВОЗДУХОМ И ИНЕРТНЫМ ГАЗОМ. ФАКЕЛЬНОЕ ХОЗЯЙСТВО

Снабжение воздухом. Воздух на НПЗ расходуется на технологические нужды и для приборов автоматического регулирования и контроля. С помощью сжатого воздуха чистят от коксовых отложений змеевики трубчатых печей, регенерируют катализатор на установках каталитического риформинга, крекинга и гидроочистки. В период ремонта воздух подводится к пневматическим инструментам.

Для обеспечения завода сжатым воздухом сооружаются центральные воздушные компрессорные, которые выдают потребителям воздух под давлением 0,8 МПа. Компрессорные размещаются таким образом, чтобы потеря давления в сетях сжатого воздуха не превышала 0,2 МПа.

К приборам автоматического контроля и регулирования должен подводиться очищенный и осушенный воздух. Поэтому в составе воздушных компрессорных предусматривается аппаратура для осушки воздуха и фильтры. Кроме того, в воздушной компрессорной имеются резервные емкости — ресиверы, в которых хранится избыточное количество сжатого воздуха на случай аварийной остановки компрессорной. Ресиверы, рассчитанные на часовой запас воздуха, устанавливаются и на технологических установках.

Снабжение инертным газом. Инертный газ потребляется при регенерации катализаторов, для создания «подушек» в резервуарах, в которых хранятся легкоокисляемые продукты, для продувки аппаратуры перед остановкой на ремонт. В качестве инертного газа используется азот, извлекаемый из воздуха. На заводах находят применение два способа получения азота из воздуха. Один из них состоит в сжигании топливного газа в токе атмосферного воздуха

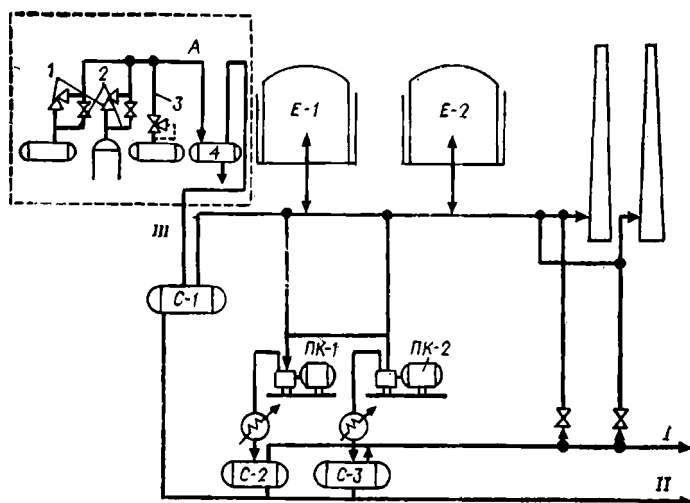


Рис. 113. Принципиальная схема факельного хозяйства нефтеперерабатывающего завода:

I—газ в топливную сеть; *II*—конденсат газа на переработку; *III*—факельный газ от установок и прочих объектов; *A*—схема сбора факельного газа внутри установки; *ПК-1*—предохранительный клапан для аварийного сброса; *2*—линия сброса газа при продувке и освобождении аппаратов; *3*—линия технологического выброса в факельную линию; *4*—сепаратор факельного газа внутри установки.

при минимальном избытке последнего и последующей очистке образовавшегося дымового газа от окиси и двуокиси углерода. В очищенном газе содержится около 98,5% азота. Второй способ осуществляется на так называемых азотно-кислородных станциях. Здесь атмосферный воздух при высоком давлении и пониженной температуре разделяется на азот и кислород.

Факельное хозяйство. При превышении допустимого давления в технологических аппаратах и емкостях, где хранятся сжиженные газы, происходит сброс избыточных углеводородных газов через предохранительные клапаны. Сбрасываемые газы собирают и сжигают на специальных устройствах—факелах. В систему сбора газа для последующего сжигания на факеле—факельную систему—подаются также сбросы газа при ремонте установок и освобождении аппаратуры. Количество газов, сбрасываемых по различным причинам на факел, довольно значительно и достигает на некоторых заводах 0,2—0,3% на перерабатываемую нефть.

Горящий факел представляет собой серьезный источник загрязнения воздушного бассейна. При сгорании на факеле теряется большое количество ценных продуктов. Необходимо полностью утилизировать факельные выбросы, возвратить продукты из факельных систем на повторную переработку. С этой целью на заводе сооружается факельное хозяйство. Примерная схема факельного хозяйства нефтеперерабатывающего завода приводится на рис. 113.

Факельный газ поступает в отделители конденсата *С-1*, затем в газгольдеры *Е-1* и *Е-2* и во всасывающие линии компрессоров *ПК-1* и *ПК-2*. Сжатый компрессорами газ охлаждается и частично конденсируется. Конденсат факельного газа из сепараторов *С-2* и *С-3* передается для переработки на газофракционирующую установку, а газ — в топливную сеть завода.

С помощью системы контрольно-измерительных приборов проводится регулировка работы компрессоров. С уменьшением уровня газа в газгольдерах по очереди выключаются работающие компрессоры, при увеличении уровня — они вновь включаются. Часть газа постоянно подается для сжигания на контрольном факельном устройстве. Для ликвидации дыма и копоти при сжигании газа на факеле предусматривают подачу пара в факельную трубу, организуя так называемое «бездымное» сжигание.

СОВРЕМЕННЫЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИЙ ЗАВОД

§ 86. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ СОВРЕМЕННЫХ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

Выбор точки строительства нефтеперерабатывающего завода зависит от ряда факторов, главный из которых — потребность близлежащих районов в нефтепродуктах. Разумеется, желательно, чтобы вблизи завода имелись источники сырья — нефти. В недалеком прошлом именно наличием нефти определялось местонахождение перерабатывающего завода. Так возникли, в частности, районы переработки нефти в Баку, Грозном, Уфе. Качество нефти определяло и схему ее переработки. Масла, например, в течение длительного времени получали только из специальных сортов нефтей.

С течением времени требование о наличии сырьевых ресурсов в непосредственной близости от нефтеперерабатывающего завода перестало быть обязательным. Широкое развитие транспорта, в особенности трубопроводного, сделало экономически целесообразной передачу нефти на большие расстояния. Как показал технико-экономический анализ, транспорт нефти более рентабелен, чем перевозка готовых нефтепродуктов с заводов, расположенных вблизи нефтепромыслов, к месту их потребления. Нефтеперерабатывающие заводы начали строить в районах, где совершенно отсутствуют нефтяные месторождения, но очень велика потребность в нефтепродуктах. Исходя из этого принципа, были построены, например, нефтеперерабатывающие заводы в Ярославле, Киришах (Ленинградская область), Москве.

Потребностью экономического района в нефтепродуктах того или иного ассортимента определяется в основном и выбор направления переработки нефти на заводе. Качество сырья при этом уже не имеет такого значения, как это было раньше, поскольку разработаны процессы, позволяющие получать большинство нефтепродуктов, в том числе и высокого качества, из любых нефтей.

При выборе конкретной точки строительства нефтеперерабатывающего завода в пределах района немаловажную роль играет, конечно, наличие энергетических ресурсов, обеспеченность рабочей силой и другие факторы.

По своему профилю нефтеперерабатывающие заводы делятся на топливные, топливно-масляные, заводы с нефтехимическими производствами. Принято также характеризовать заводы по

глубине переработки нефти — уровню отбора светлых нефтепродуктов. Рассмотрим далее существующие и возможные схемы переработки нефти.

Схема переработки по топливному варианту с невысоким уровнем отбора светлых. Эта схема (схема 1) применяется в тех случаях, когда велика потребность окружающего района в котельном топливе — мазуте. Заводы с неглубокой переработкой строятся там, где отсутствуют другие источники энергетического топлива (природный газ, уголь).

Нефть сначала обессоливается и обезвоживается, а затем перегоняется на установках АТ с получением бензинового, керосинового и дизельного дистиллятов. Бензиновый дистиллят разделяется на фракции. Одна из фракций подвергается каталитическому риформингу с получением ароматического концентрата, из которого затем выделяют ароматические углеводороды. Другая бензиновая фракция, более тяжелая, также направляется на каталитический риформинг. Катализатор этой установки является основным компонентом товарного автомобильного бензина.

Средние дистилляты (керосиновый и дизельный) подвергаются облагораживанию и очистке от серы на установках гидроочистки. Благодаря гидроочистке получают реактивное топливо высокого качества и малосернистое дизельное топливо. Часть очищенного дизельного топлива подвергается депарафинизации с получением жидкого парафина и зимнего дизельного топлива.

Газовые потоки установок первичной перегонки нефти и каталитического риформинга перерабатываются на газофракционирующей установке. При этом получают товарные сжиженные газы: пропан, бутан и изобутан.

Автомобильный бензин, выработка которого на заводе с неглубокой схемой переработки составляет 10—20% (в зависимости от содержания бензиновых фракций в нефти), готовится смешением 2—4 компонентов. Основным (базовым) компонентом служит катализатор установок каталитического риформинга, который содержит большое количество ароматических и изопарафиновых углеводородов и имеет высокое октановое число. Однако катализатор риформинга не обладает требуемыми пусковыми свойствами — у него очень высока температура 10% отгона и низка упругость паров. Поэтому к катализатору добавляют 20—25% легкой прямогонной фракции н. к. — 62°C и 3—5% бутана. По такой рецептуре можно получить топлива А-72 и А-76. Для автомобилей новых марок необходим бензин более высокого качества — АИ-93. Его получают двумя путями: добавив к описанной выше смеси ТЭС или подвергнув изомеризации фракцию н. к. — 62°C.

На заводах с неглубокой схемой переработки, как и на других нефтеперерабатывающих предприятиях, организуется производство различных марок битума. Битум получают окислением гудрона, который выделяется из мазута на специальном блоке, входящем в состав установки по производству битума. Основное количество мазута отправляется потребителям в качестве котельного топлива.

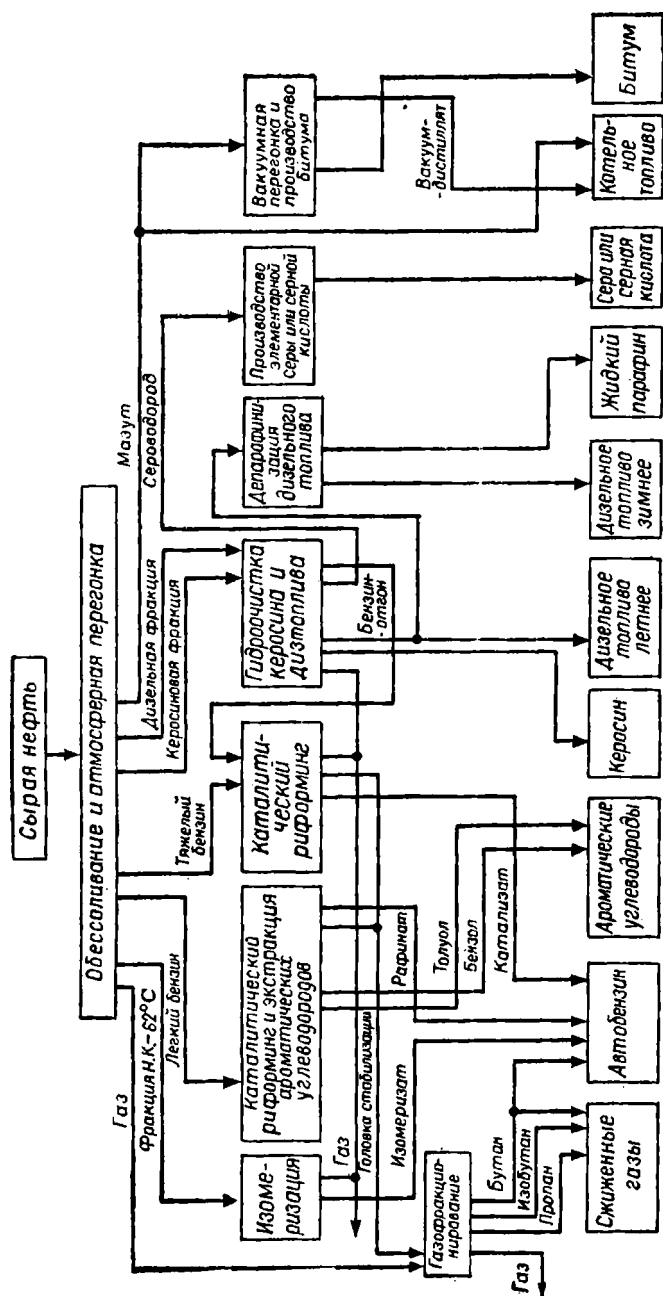


Схема 1. Переработка сернистой нефти по топливному варианту с невысоким уровнем отбора светлых.

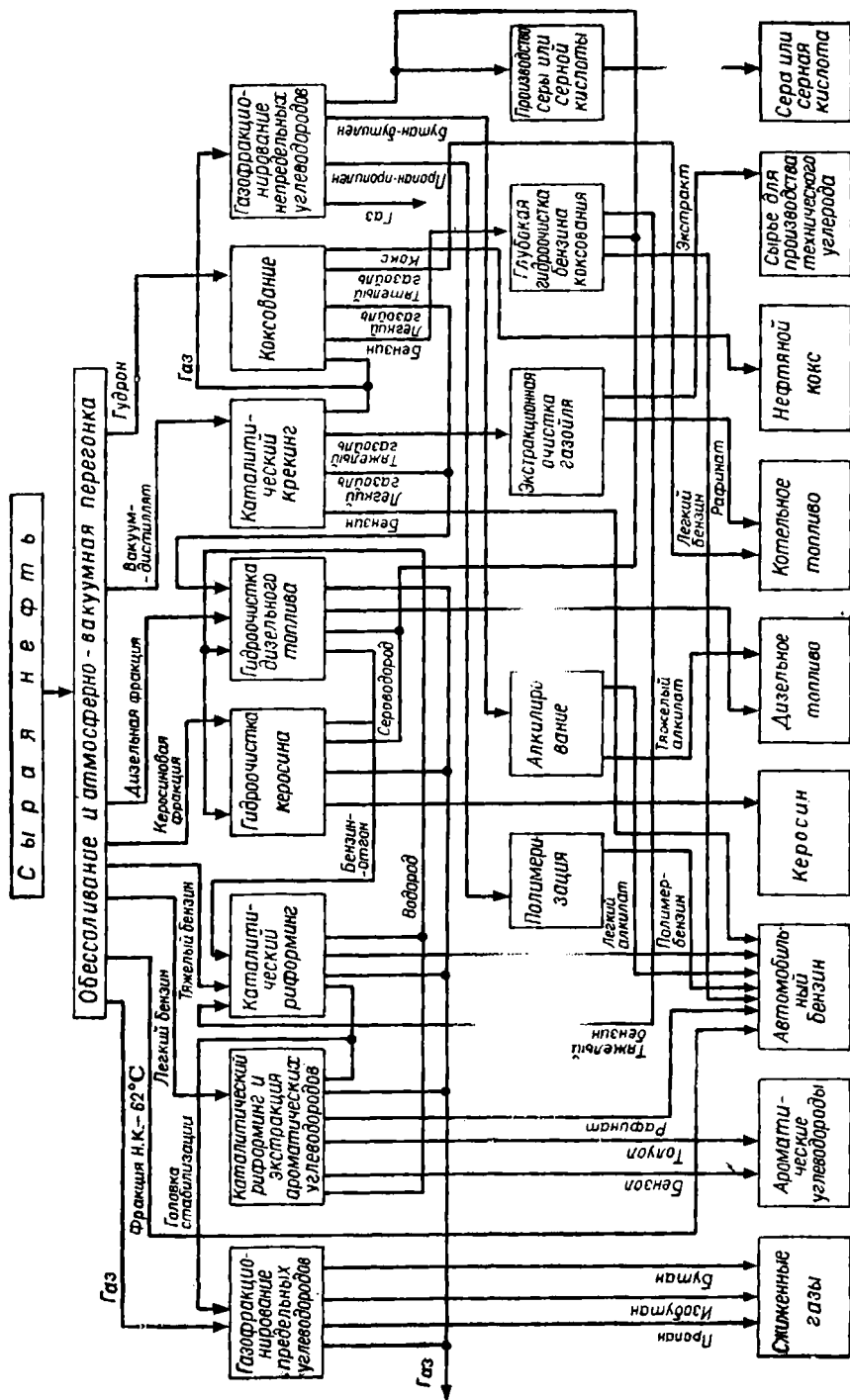


Схема 2. Переработка сернистой нефти по топливному варианту с высоким уровнем отбора светлых

Сероводород, выделившийся при гидроочистке, утилизируется на установках получения серной кислоты или серы.

Схема переработки по топливному варианту с высоким уровнем отбора светлых. Заводы с такой схемой переработки (схема 2) имеют в своем составе установки, на которых с помощью различных термических и каталитических процессов можно получить дополнительные количества светлых нефтепродуктов.

Первичная перегонка нефти проводится на установке АВТ. Помимо атмосферных дистиллятов на этой установке получают вакуумный дистиллят — фракцию 350—500 °С и гудрон.

Атмосферные дистилляты, бензиновый, керосиновый и дизельный, перерабатываются так же, как и на заводе с неглубокой переработкой нефти. Вакуумный дистиллят направляется на установку каталитического крекинга. При каталитическом крекинге получают газ, бензин, легкий и тяжелый газойли. Газ направляется на ГФУ, бензин используется как компонент товарного автомобильного бензина, а легкий газойль очищается в смеси с прямогонной дизельной фракцией на установке гидроочистки и затем используется как компонент дизельного топлива. Экстракт, полученный после обработки фенолом или фурфуролом тяжелого газойля, представляет собой превосходное сырье для получения технического углерода.

Наряду с каталитическим крекингом для переработки вакуумных дистиллятов применяется гидрокрекинг. Если при каталитическом крекинге основным продуктом всегда является бензин, то при гидрокрекинге можно изменять соотношения получаемых продуктов, увеличивая выход бензина или средних дистиллятов. Это позволяет удовлетворять сезонные изменения в спросе на нефтепродукты.

Гудрон подвергается переработке с применением одного из термических процессов — коксования или термического крекинга. При термической переработке гудрона получают газ и дистилляты, набор которых аналогичен получаемому при каталитическом крекинге. Бензин термических процессов целесообразно перед подачей в товарное автомобильное топливо подвергнуть облагораживанию с применением процессов глубокого гидрирования и каталитического риформинга. Легкий газойль используется как компонент газотурбинного, моторного или печного топлива, после гидроочистки может направляться в дизельное топливо.

Газовые потоки установок коксования и каталитического крекинга содержат непредельные углеводороды и поэтому перерабатываются отдельно от предельных газовых потоков первичной перегонки и риформинга. Выделенные из этих потоков пропан-пропиленовая и бутан-бутиленовая фракции используются для получения дополнительных количеств высококачественного бензина методами полимеризации и алкилирования.

Схема переработки нефти по топливно-масляному варианту. При этой схеме (схема 3) на установках АВТ, помимо светлых дистиллятов (бензинового, керосинового, дизельного), получают

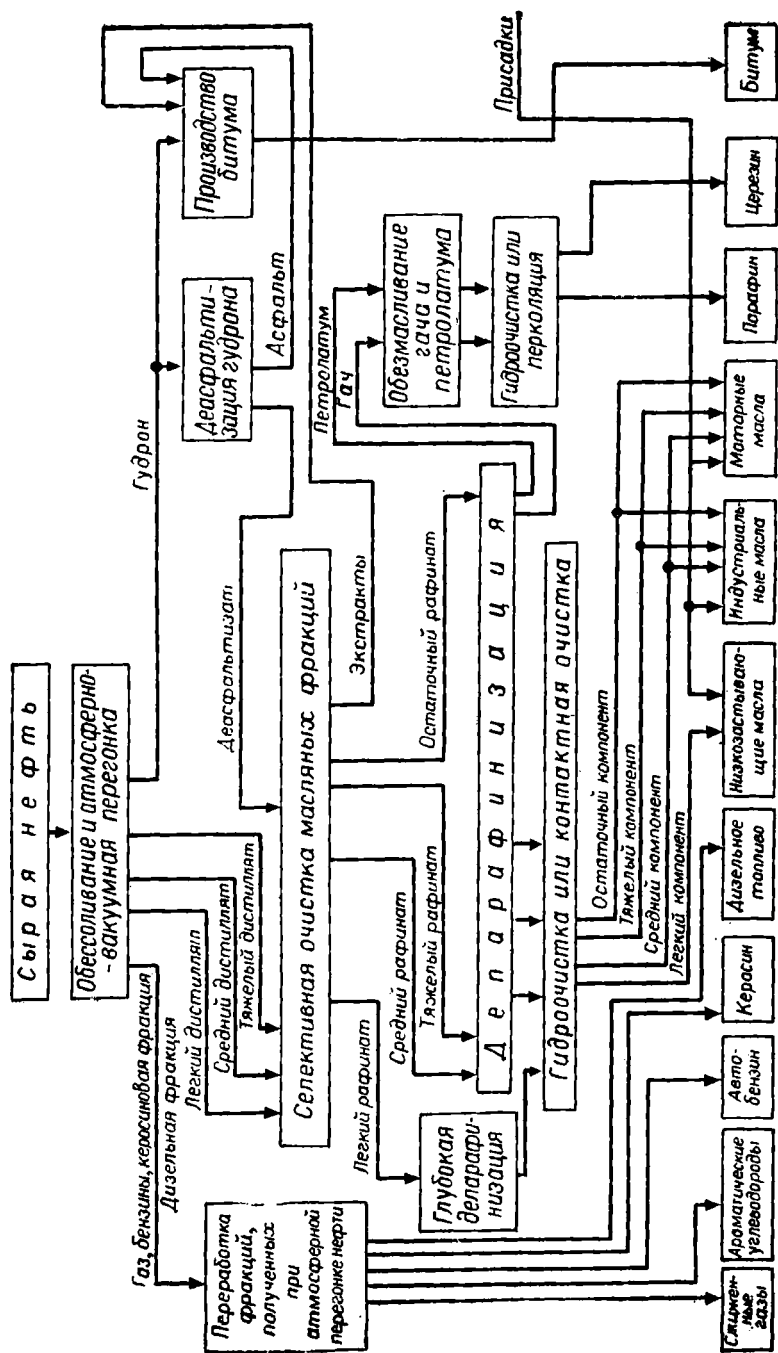


Схема 3. Переработка нефти по топливно-маляному варианту.

несколько вакуумных дистиллятов и гудрон. Затем каждый из дистиллятных погонов проходит: а) селективную очистку от смолисто-асфальтеновых компонентов, б) депарафинизацию, в) доочистку отбеливающими глинами или доочистку с применением процесса гидроочистки.

Из гудрона сначала с помощью пропана извлекают асфальтовые вещества. Полученный деасфальтизат далее обрабатывается по той же схеме, что и дистиллятные фракции (селективная очистка, депарафинизация, контактная или гидроочистка).

После доочистки дистиллятные и остаточный компоненты направляются на компаундирование. Изменяя соотношение компонентов и вводя различные присадки, получают необходимые сорта масел.

Существуют и другие схемы масляного производства. При очистке парными растворителями (дуосол-процесс) на одной установке совмещаются деасфальтизация и избирательная очистка масел.

Побочные продукты масляного производства используются следующим образом. Асфальты и экстракты применяются как сырье для производства битума или направляются в котельное топливо, а из полученных при депарафинизации гача и петролатума выделяют парафин и церезин. Гач и петролатум проходят дополнительную обработку на установках обезмасливания, фильтрования через отбеливающие земли или гидроочистки парафинов. После обработки получают из гача — парафин, а из петролатума — церезин.

Схема с нефтехимическими производствами. Ассортимент продукции нефтеперерабатывающего завода можно значительно расширить, если включить в состав завода нефтехимические производства, которые комплексно используют различные виды углеводородного сырья. Сочетание в едином комплексе нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств создает благоприятные условия для кооперирования основных производств и объектов общезаводского хозяйства.

В состав нефтехимического комплекса нефтеперерабатывающих заводов включаются крупнотоннажные производства этилена и пропилена и получаемых на их основе пластических масс (полиэтилена, полипропилена, полистирола), синтетических спиртов, моющих средств и т. д.

§ 87. УКРУПНЕННЫЕ И КОМБИНИРОВАННЫЕ УСТАНОВКИ

Развитие технологии переработки нефти в настоящее время характеризуется тенденцией роста мощности технологических установок. За прошедшие 25 лет мощность установок первичной переработки нефти выросла более чем в 10 раз, установок каталитического крекинга в 5 раз. На смену установкам каталитического реформинга мощностью 300 тыс. т/год пришли установки мощностью 1 млн. т/год.

При увеличении единичной мощности установки сокращаются удельные, т. е. рассчитываемые на 1 т перерабатываемого сырья, затраты на строительство установок, эксплуатационные расходы, производственный штат. Например, благодаря увеличению мощности установок первичной перегонки нефти с 3 до 6 млн. т/год капитальные вложения на единицу мощности уменьшаются на 31%, а производительность труда повышается в 2—2,4 раза. Укрупнение установок позволяет перейти к более прогрессивным видам оборудования, например, от поршневых компрессоров к центробежным. Нужно стремиться, чтобы на нефтеперерабатывающем заводе было не более двух установок, осуществляющих один и тот же процесс.

При строительстве укрупненных технологических установок необходимо с особой тщательностью подходить к выбору оборудования. Следует иметь в виду трудности, возникающие при изготовлении и в особенности при перевозке к месту строительства крупной аппаратуры и оборудования; нельзя не учитывать и того, что даже краткая остановка мощной технологической установки приносит большой материальный ущерб. К оборудованию укрупненных установок предъявляется требование повышенной надежности.

Другая особенность современной нефтепереработки — комбинирование процессов, создание комбинированных технологических установок. Внедрение комбинированных установок сокращает общую сумму капиталовложений, позволяет уменьшить площадь территории установки и всего завода. Значительно сокращается протяженность трубопроводов, уменьшаются тепловые потери вследствие того, что тепло горячих потоков одного технологического процесса используется для подогрева холодных потоков другого процесса.

В случае комбинирования процессов электрообессоливания, первичной перегонки нефти, каталитического и термического крекинга в одной установке при одновременном укрупнении агрегатов капитальные затраты снижаются на 22%, расход металла — на 62%, численность обслуживающего персонала уменьшается почти в три раза, а площадь застройки — в 4,5 раза.

К недостаткам комбинированных установок относится жесткость связей между отдельными процессами. Нарушения в работе одной секции могут влиять на всю установку, расстраивая другие технологические процессы. Комбинированную установку сложнее, чем обычную, остановить на ремонт и затем вывести на режим.

Первые комбинированные установки появились в середине 1950-х гг. Сначала в составе таких установок комбинировалось 2—3 процесса. Были, например, построены комбинированные установки электрообессоливания, первичной перегонки нефти и вторичной перегонки бензина. Процесс каталитического риформинга на платиновом катализаторе комбинировался с предварительной гидроочисткой бензина и экстракцией ароматических углеводородов из катализатора.

В девятой пятилетке была введена в эксплуатацию мощная комбинированная установка по переработке нефти типа ЛК-6у.

В текущей пятилетке установки этого типа строятся еще на нескольких нефтеперерабатывающих заводах. Установка ЛК-6у состоит из четырех секций:

1) электрообессоливание и первичная перегонка нефти (ЭЛОУ-АТ);

2) каталитический риформинг с предварительной гидроочисткой бензина;

3) гидроочистка авиакеросина и дизельного топлива;

4) компрессия прямогонного газа и газофракционирование (секция ГФУ).

На установке ЛК-6у применено новое укрупненное оборудование: центробежные компрессоры с паровым и электрическим приводом, воздушные холодильники с высоким коэффициентом оребрения, ректификационные тарелки клапанного типа, вертикально-секционные печи новой конструкции.

Применение комбинированных установок ЛК-6у взамен отдельно стоящих позволяет на 45% повысить производительность труда, на 40 человек уменьшить штат обслуживающего персонала, повысить фондоотдачу и рентабельность производства, сократить себестоимость производства автобензина, керосина и дизельного топлива.

В десятой пятилетке будут построены первые комбинированные установки производства масел, позволяющие из мазута получить 4 сорта высококачественных базовых масел, на базе которых можно приготовить моторные и индустриальные масла 12 наименований. Будут построены высокопроизводительные комбинированные установки производства этилена и пропилена, включающие процессы пиролиза, получения ароматических углеводородов, бутadiена, цикlopentadiена, полимерных материалов, сырья для производства технического углерода.

§ 88. ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПЛАН ЗАВОДА

Технологические установки, объекты общезаводского и энергетического хозяйства располагаются на заводской территории в определенном порядке. Чертеж планировки территории, отведенной под строительство завода, носит название генерального плана. На генеральный план наносятся все здания и сооружения проектируемого и строящегося завода, автомобильные и железные дороги, подземные и наземные трубопроводы, электролинии, линии связи и т. п.

Решения генерального плана должны обеспечивать минимальную протяженность технологических трубопроводов, сокращение количества перекачек нефтепродуктов, соответствие требованиям поточности технологического процесса и удобства эксплуатации. При составлении генерального плана нужно обеспечивать пожарную и санитарную безопасность эксплуатации, принимать во внимание направление господствующих ветров («розу ветров»). Все

объекты должны иметь удобные пути подъезда. Поскольку большинство объектов нефтеперерабатывающего завода — пожароопасные и взрывоопасные производства, их необходимо отделять друг от друга незастроенной территорией. Расстояния между отдельными объектами и группами объектов регламентируются противопожарными и санитарными нормами.

Планировка завода выполняется на основе блочно-квартальной системы: создается четкая сетка прямоугольных кварталов, разделенных улицами, по которым прокладываются коммуникации. Внутри отдельных кварталов объекты размещают таким образом, чтобы избежать чередования объектов, вводимых в эксплуатацию в разное время. Предусматривается территория для дальнейшего расширения завода.

Для четкости планировки завода генеральный план разбивается на различные по назначению зоны:

1) предзаводская, в которой размещаются административно-хозяйственные здания (заводоуправление, учебный комбинат, столовая, пожарная команда);

2) производственная — цеха и установки основного назначения;

3) зона вспомогательных и подсобных сооружений и складов;

4) товарно-сырьевая база.

На отдельных площадках за пределами ограждения завода располагают очистные сооружения, товарный парк и эстакаду для налива в железнодорожные цистерны сжиженных газов.

Примерный генеральный план нефтеперерабатывающего завода показан на рис. 114.

Центральная дорога АА делит завод на две части: топливную и масляную. В топливной части находятся установки атмосферной перегонки с блоком электрообессоливания 1, каталитического риформинга 3 и 4, гидроочистки дизельного топлива 5 и керосина 6, карбамидной депарафинизации дизельного топлива 7, газофракционирующая 8, изомеризации 17.

В масляной части располагается головная установка ЭЛОУ-АВТ, вырабатывающая сырье для производства масел 2, установки деасфальтизации 9, селективной очистки 10, депарафинизации 11 и гидроочистки масел 12. Здесь же находится комплекс по производству парафинов, включающий установки обезмасливания гача 13 и перколяционной очистки парафина-сырца 14. Сырье для установок топливной и масляной части хранится в промежуточных парках 19.

В состав завода входят также установки производства битума 16 и получения элементарной серы 15.

Оборотной водой объекты завода снабжаются с водоблоков 18, а инертным газом и воздухом — из центральной компрессорной 27. Товарная продукция готовится в парках и на автоматических станциях смешения 23 и 24. На территории завода находятся также склады 25, факельное 28 и реагентное 29 хозяйство.

Рис. 114. Генеральный план нефтеперерабатывающего завода:

1 — установка; 2 — установка ЗЛОУ-АВТ; 3, 4 — установок каталитического риформинга; 5, 6 — установки гидроочистки; 7 — установка карбамидной дессульфизации; 8 — ГФУ; 9 — установка деасфальтизации; 10 — установка селективной очистки масел; 11 — установка деаэрификации масел; 12 — установка гидроочистки масел; 13 — установка обезмасливания гача; 14 — установка периферийной очистки парафина; 15 — производственно элементарные; 16 — производство битумов; 17 — установка изомеризации; 18 — блоки обратного водоснабжения; 19 — промежуточные паркы; 20 — ремонтно-механическая база (РМБ); 21 — административный блок; 22 — ТЭЦ; 23, 24 — автоматические станции смешения топлива и масел; 25 — склады; 26 — тонарно-сырьевая база; 27 — центральная компрессорная; 28 — факельное хозяйство; 29 — реакгентное хозяйство.

Вне территории завода (за границей его ограждения) находятся теплоэлектростанция (ТЭЦ) 22, ремонтно-механическая база 20 и административный блок 21. ТЭЦ располагается по возможности ближе к энергоемким потребителям. Объекты, требующие подвода железнодорожных путей (установки производства битума, элементарной серы, реагентное хозяйство), располагаются компактной зоной вблизи границы завода. Этим территория завода полностью освобождается от железнодорожных линий, что обеспечивает безопасность прохода людей и свободу для проезда автомобильного транспорта.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Багиров И. Т. Современные установки первичной переработки нефти М., «Химия», 1974. 240 с.
- Бендеров Д. И., Походенко Н. Т., Брондз Б. И. Процесс замедленного коксования в необогриваемых камерах. М., «Химия», 1976. 176 с.
- Гальперин А. Е. Производство присадок к моторным и трансмиссионным маслам. М., «Химия», 1974. 198 с.
- Глазов Г. И., Фукс И. Г. Производство нефтяных масел. М., «Химия», 1976. 192 с.
- Голомшток И. С., Овсянников Д. В., Самсонов Н. А., Проектирование и принципы сооружения нефтезаводов. М., Гостоптехиздат, 1960. 354 с.
- Гольдберг Д. О., Крейн С. Э. Смазочные масла из нефтей восточных месторождений. М., «Химия», 1972. 360 с.
- Гун Р. Б. Нефтяные битумы. М., «Химия», 1973. 429 с.
- Гуревич И. Л. Технология переработки нефти и газа. Ч. I. М., «Химия», 1972. 360 с.
- Дорогочинский А. З., Лютер А. В., Вольвова Е. Г. Серноокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. М., «Химия», 1970. 216 с.
- Дронин А. П., Пугач И. А. Технология разделения углеводородных газов. М., «Химия», 1975. 176 с.
- Каспарьянц К. С. Промысловая подготовка нефти и газа. М., «Недра», 1973. 375 с.
- Кулиев А. М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. М. «Химия», 1972. 358 с.
- Левченко Д. Н., Бергштейн Н. В., Худякова А. Д., Николаева Н. М. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. М., «Химия», 1967. 200 с.
- Нефти СССР. Справочник. М., «Химия».
- Т. I. Нефти северных районов европейской части СССР и Урала. 1971. 504 с.
- Т. II. Нефти Среднего и Нижнего Поволжья. 1972. 392 с.
- Т. III. Нефти Кавказа и западных районов европейской части СССР. 1972. 616 с.
- Т. IV. Нефти Средней Азии, Казахстана, Сибири и о. Сахалин. 1974. 792 с.
- Орочко Д. И., Сулимов А. Д., Осипов Л. Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1971. 352 с.
- Переверзев А. Н., Богданов Н. Ф., Рошин Ю. И. Производство парафинов. М., «Химия», 1973. 224 с.
- Правила безопасности при эксплуатации нефтегазоперерабатывающих заводов (ПТБ НП—73). М., ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 124 с.
- Прокопюк С. Г., Масагутов Р. М. Промышленные установки каталитического крекинга. М., «Химия», 1974. 176 с.
- Смидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Ч. 2. М., «Химия», 1968. 376 с.
- Сулимов А. Д. Каталитический риформинг бензинов. М., «Химия», 1973. 152 с.
- Сулимов А. Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М., «Химия», 1973. 296 с.
- Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М., «Химия», 1973. 414 с.
- Сюняев З. И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. М., «Химия», 1973.
- Товарные нефтепродукты, их свойства и применение. М., «Химия», 1971. 414 с.
- Усачев В. В. Карбамидная депарафинизация. М., «Химия», 1967. 263 с.
- Фарамазов С. А. Эксплуатация оборудования нефтеперерабатывающих заводов. М., «Химия», 1969. 304 с.
- Фукс И. Г. Пластичные смазки. М., «Химия», 1972. 158 с.
- Черножуков Н. И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. М., «Химия», 1967. 360 с.
- Черный И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1973. 264 с.
- Чуракаев А. М. Газоперерабатывающие заводы. М., «Химия», 1971. 240 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция 288, 289
 Автосервисы 77
 Автоалкилирование 297
 Агрегат закально-испарительный 212
 Алмаз 27, 28
 Алдуки 60
 Адсорбционное извлечение жидких парафинов 316, 317
 Адсорбция 57, 58
 Активаторы 217, 312
 Алкилирование
 деструктивное 296
 парафиновых углеводородов 293 сл.
 аппаратура 302—304
 катализаторы 298
 установка 297 сл.
 Асидол 35, 389
 Асидол — мылонафт 389
 Асфальтены 41—43

 Бедково-витаминные концентраты (БВК) 25
 Бензины 77
 авиационные 77
 автомобильные 77
 вторичная перегонка 163—165
 газовый 23
 замедленного коксования 193
 каталитического крекинга 230
 Бензол 29—31
 Физические свойства 30
 Битумы нефтяные 82, 378—384
 производство 380—384

 Вещества смолисто-асфальтеновые 40—43
 содержание в нефтях 41
 Висбрекинг 187

 Газ(ы) 8 сл.
 жирные (богатые) 23
 искусственные 284
 месторождения 9—11
 миграция 8, 9
 осушка 286, 287
 очистка 296
 пиролизный 205
 пористые нефтяные 22, 108, 109, 284
 применение 13
 природные 284
 разделение 287 сл.
 сухие 22
 углеводородный сжиженный 124
 Газовые месторождения 11
 поиск и разведка 9, 10
 типы 22
 Газовый 185
 легкий 230
 тяжелый 194, 230
 Гачи 25
 Гидрогенизация 263 сл.
 деструктивная 264
 катализаторы 264 сл.
 Гидрогенолиз 267
 Гидрокрекинг 264—268
 газойлей
 двухступенчатый 277—281
 оборудование 276, 277, 281
 одноступенчатый 275, 276
 остатков 281—283
 Гидроочистка 263, 264
 дистиллятов 269 сл.
 катализаторы 269
 остатков 281—283
 Гидроформинг 243
 Гудрон 19, 125

 Дегидрогенизация каталитическая 66
 Депарафинизация 25
 дизельных топлив 311 сл.
 Депрессаторы 96, 99, 103
 Детонационная стойкость (ДС) 84—87
 углеводородов 87
 Детонация 84
 Дисперсия удельная 50, 51
 Диспропорционирование водорода 223
 Дистилляция 120, 121

 Изомеризация легких парафиновых углеводородов 304 сл.
 катализаторы 304—307
 установка 307 сл.
 Ингибиторы см. Присадки антикоррозионные
 Индукционный период 89
 Испаритель
 высокого давления 189
 низкого давления (фляшинг) 189

 Камера коксовая 201
 Катализ
 гетерогенный 214 сл.
 гомогенный 214, 215
 Катализатор(ы)
 активность 217, 218
 индекс 217
 стабильность 220
 алюмомолибденовый 243
 алюмоплатиновый 243, 244
 кратность циркуляции 228
 регенерация 218
 селективность (избирательность) 218
 угломерение (деактивация) 218
 Каустобиолиты 7
 Керосины осветительные 78
 Кислоты
 асфальтогенные 41
 нафтенные 34
 нефтяные 388—390
 дистиллированные 390
 Кокс нефтяной 82, 194—196
 Коксование нефтяных остатков 190 сл.
 в кипящем слое 202, 203
 замедленное 191 сл.
 аппаратура 201
 техника безопасности 201, 202
 технологическая схема 196—201
 периодическое 191
 полунепрерывное см. замедленное
 продукты 193—196
 сырье 193
 Комплексы включения 60
 Компрессия 288
 Конденсация 287
 Крекинг
 ароматических углеводородов 180—182
 каталитический 219 сл.
 механизм 221 сл.
 параметры процесса 228, 229
 продукты 230
 с пылевидным катализатором 236 сл.
 с шариковым катализатором 230 сл.
 сырье 226, 227
 тепловой эффект 229, 230
 нафтен 178—180
 термический 182 сл.
 аппаратура
 газоблаговоние 183, 184
 гуськом 184
 коксаобразование 183, 184
 материальный баланс 188
 механизм 173 сл.
 параметры процесса 182, 183
 продукты 184, 185

Крекинг

термический

- режим 187, 188
- с рециркуляцией 184, 186
- тепловой эффект 183
- технологическая схема 185—187
- термоконтактный 202, 203

Крекинг — остаток 185

Критическая температура растворения (КТР) 51

Мазут 19, 125

- Масла 78 сл., 322 сл.
- гидроочистка 366—370
- деасфальтизация 325, 328 сл.
- градиент 329
- депарафинизация 325, 348 сл.
- аппаратура 354
- растворители 349
- температурный градиент 349
- очистка 325 сл.
- адсорбционная 356 сл.
- контактная 357—360
- методом перколяции 360—363
- парными растворителями 342 сл.
- сериокислотная 363—365
- фенольная 333, 338—342
- фурфурольная 333—338
- щелочная 365, 366

- присадки 96, 98 сл.
- смазочные 78—81, 94 сл.
- для паровых машин 79
- индустриальные 79
- компрессорные 79
- моторные 79, 80, 95 сл.
- индексация 80
- типы 80, 81
- осевые 81
- смазывающая способность 96
- трансмиссионные 81
- турбинные 79
- цилиндровые 79

специальные (несмазочные) 81, 95 сл.

Масляные фракции, вторичная перегонка 165

Масс-спектрометрия 62

Меркаптаны 36, 37

содержание в нефтях 36

химические свойства 37

Метод анилиновых точек 63

Молекулярные сита 316

Мылонафт 35, 389

Нефтепродукты 43 сл., 77 сл.

- вязкость 44—47
- молекулярная масса 44
- плотность 43, 44
- тепловые свойства 52—55
- теплоемкость 53
- теплопроводность 53
- теплота сгорания (теплотворная способность) 54, 55
- экзальпия 54

Нефть(и)

- внешний вид 7
- высококипящие фракции 68 сл.
- структурно-групповой анализ 70—74
- хроматографический анализ 69, 70
- вязкость 7, 44—47
- индекс 47
- кинематическая 44
- температурный коэффициент 47
- условная 45
- краткая характеристика 76
- кристаллизация 60
- месторождения 9 сл.
- миграция 8, 9
- молекулярная масса 44
- кафталанская, физиологические свойства 29
- обезвоживание 113, 114, 118
- обессоливание 114—118

Нефть(и)

- образование комплексов с мочевиной 80, 61
- пиролиз 166, 167, 204 сл.
- плотность 43, 44
- применение 13
- происхождение 7, 8
- прямая перегонка 120 сл.
- аппаратура 136 сл.
- продукты 124, 125
- установки 124 сл.
- растворимость 7, 51, 52
- растворяющая способность 51, 52
- свойства

- оптические 49—51
- электрические

содержание

- азотистых соединений 39
- ароматических углеводородов 29
- асфальтенов 41
- кислородных соединений 33
- меркаптанов 36
- нафтенных 26
- парафинов 24
- сернистых соединений 35
- смола 41

сульфидов алифатических 37

способы добычи 11—13

глубинно-насосный 12, 13

компрессорный 12

фонтанный 12

способы разделения 56—61

стабилизация 106—108

сырье 74

технологическая классификация 75 сл.

флуоресценция 50

фракционный состав 18, 19

химический состав 19—21

Нефтяные месторождения 9 сл.

поиск и разведка 9, 10

Одорант 36

Озокерит 25

Очистка светлых дистиллятов 317 сл.

адсорбционная 320, 321

каталитическая 320, 321

кислотная 319, 320

щелочная 318, 319

Парафины 21 сл., 82

жидкие 82

твердые 82, 371—373

Паровые агрегаты 150, 151

Перегонка 56, 57

в глубоком вакууме 57

молекулярная 57

с ректификацией 56, 57

Период задержки самовоспламенения 93

Петролатумы 25

Печи(и)

пиролиза 209—212

трубчатые 139—144, 154, 189, 209—212

Пиролиз 166, 167, 204 сл.

автоматизация процесса 212

параметры 204, 205

продукты 205

смола 206

сырье 204

технологическая схема 207—209

технологический режим 209—212

Платформинг 243 сл.

катализаторы 247, 249, 254

материальный баланс 251

оборудование 256—259

технологическая схема 252—254

технологический режим 250, 251

Полугидрогенизация 19

Порфирины 40

Потенциал изобарно-изотермический 168

Принцип Ле-Шателье 171

Присадки 83, 384—388
 антикоррозионные 92, 98, 185
 антиокислительные 88, 92, 98
 антипенные 102
 алитистатические 92
 биоцидные 92
 вязкостные 99
 многофункциональные 102
 моющие (антинагарные, диспергирующие) 100—102
 Производство водорода 283
 Промоторы 217
 Распад алканов 174—176
 цепной 175
 Растворители селективные 51
 Реакция(и)
 деалкилирования 175, 179
 дегидрирования 178, 179
 дециклизации 179, 180
 ионные (кислотно-основные) 215
 окислительно-восстановительные 215
 Ректификационная колонна 122—124, 144 сл., 201, 239
 Ректификация 121 сл., 283
 Рефрактометрическая разность (интерцент рефракции) 50, 51
 Рефракция удельная 50
 Реформинг каталитический 241 сл.
 на платиновом катализаторе см. Платформинг
 параметры 249, 250
 продукты 248
 сырье 246, 247
 Сажа 82
 Смазки
 пластичные (консистентные) 81, 82, 373—378
 Смола(ы)
 нейтральные 42
 пиролиза 108, 206
 Соединения
 азотистые 39, 40
 кислородные 33—35
 сернистые 35 сл.
 полициклические 38, 39
 Спектры поглощения инфракрасные 62
 Степень превращения 172
 Сульфиды
 алифатические 37, 38
 содержание в нефтях 37
 химические свойства 37, 38
 моноциклические 38
 Сульфокислоты нефтяные 390—392
 Температура
 воспламенения 48
 вспышки 47
 застывания 48, 49
 начала кристаллизации 48, 49
 помутнения 48, 49
 самовоспламенения 48
 Температурный коэффициент вязкости (ТКВ) 47
 Теория
 карбоний-иона 221, 222
 Льюиса 215
 свободных радикалов Ф. О. Райса
 С. К. Райса 175
 Теллонапряженность поверхности нагрева 140
 Теплообменники 136—139, 258
 Термическая диффузия 59
 Термодинамическая вероятность процесс 168
 Тетраэтилсвинец (ТЭС) 85, 86
 Технический углерод (сажа) 82
 Тиолы см. Меркаптаны

Тиофан 38
 Топливо(а)
 для воздушно-реактивных двигателей 89 сл.
 жидкое 77, 78
 газотурбинное 77, 78
 дизельное 77, 78
 карбюраторное 77
 котельное 77, 78
 печное 77, 78
 реактивное 77
 карбюраторные 83 сл.
 Углеводороды
 ароматические 29—31, 87, 225, 226, 267, 268
 определение содержания 63, 61
 реакционная способность 30, 31
 содержание в нефтях 29
 газообразные 22, 23
 жидкие 23, 24
 метановые 65
 нафтеновые 26—29, 87, 224, 225, 266, 267
 определение содержания 64, 65
 непредельные 265, 266
 определение содержания 62, 63
 термические превращения 176—178
 парафиновые 21 сл., 87, 224
 растворимость 51, 52
 растворяющая способность 51, 52
 смешанного строения 31—33
 твердые 24, 25
 тепловые свойства 52—55
 теплоемкость 53
 теплопроводность 53
 теплота сгорания (теплотворная способность) 54, 55
 энтальпия 54
 Установка(и)
 атмосферная трубчатая 124 сл.
 атмосферно-вакуумная трубчатая 124 сл.
 газофракционирующие 289—293
 Фляшинг 189
 Формула
 Зальтера 46
 Войнова 44
 Гладстона и Дейля 50
 Л. Лоренца и Г. Лоренца 50
 Фракции керосино-газойлевые 194
 Характеризующий фактор 52, 53
 Хемосорбция 216
 Химмотология 103, 104
 Хроматография 58, 59
 Цеолиты 219, 220
 Церезины 25, 82, 371—373
 Число
 бромное 63
 иодное 63
 люминиметрическое 90
 октановое 85
 цетановое 94
 Эвапорация 122
 Экстракция 59, 60
 температурный градиент 334
 Электродегидратор 115, 116
 Эмульгаторы 111, 112
 Эмульсии нефтяные 109—113
 Эмульсол 389, 390
 Энергия
 Гиббса 168—171
 связи 173
 Энтальпия 54
 Этиловая жидкость 86
 ЯМР — спектроскопия 62

Владимир Николаевич Эрих
Майя Григорьевна Русина, Михаил Григорьевич Рудин
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕФТИ И ГАЗА