

622
А 23

В.Е. АГАБЕКОВ, В.К. КОСЯКОВ

**НЕФТ И ГАЗ
ТЕХНОЛОГИИ И ПРОДУКТЫ
ПЕРЕРАБОТКИ**

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт химии новых материалов

В. Е. Агабеков, В. К. Косяков

НЕФТЬ И ГАЗ

ТЕХНОЛОГИИ И ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ



Минск

«Беларуская навука»

2011

УДК 622.323/324+665.6/7

Агабеков, В. Е. Нефть и газ: технологии и продукты переработки / В. Е. Агабеков, В. К. Косяков. – Минск : Беларус. навука, 2011. – 459 с. ISBN 978-985-08-1359-6.

Рассмотрены основные понятия и достижения нефтегазовых технологий. Описаны товарные продукты из нефти и газа, сырье и продукция нефтехимии, важнейшие производственные процессы газопереработки, нефтепереработки и нефтехимии, технологическое оборудование, его проектирование, а также использование углеводородов нефти и газа в разных отраслях промышленности.

Книга предназначена для научных работников, инженеров и экономистов, менеджеров и студентов, а также для всех интересующихся вопросами добычи и переработки нефти и газа.

Табл. 35. Ил. 60. Библиогр.: 76 назв.

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор Е. И. Щербина
кандидат технических наук, доцент С. М. Ткачев

ISBN 978-985-08-1359-6

РЕЗЕРВ 2226
8

© Агабеков В. Е., Косяков В. К., 2011
© Оформление. РУП «Издательский дом «Беларуская навука», 2011

*Светлой памяти Яночки Агабековой
посвящается*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Нефтегазовые технологии создаются, эксплуатируются и совершенствуются трудом огромной армии научных, инженерных и технических кадров многочисленных специальностей: геологов и геофизиков, специалистов по бурению скважин, эксплуатации месторождений и добыче нефти и газа и их дальнему транспорту, по газопереработке, нефтепереработке и нефтехимии, по разработке технологического оборудования, технической диагностике, контролю и автоматизации. Постоянные модернизация и совершенствование различных производств неминуемо заставляют каждого работника не только быть высококвалифицированным специалистом узкого профиля, но и обладать широким техническим и практическим кругозором в смежных сферах своей деятельности, знать прошлое и настоящее техники, взаимосвязь технической и экономической сторон производства и тенденции его развития.

В книге описаны товарные продукты из нефти и газа, сырье и продукция для нефтехимии, наиболее распространенные производственные технологические процессы газопереработки, нефтепереработки и нефтехимии, их производственные и экономические показатели, а также проектирование надежного и безопасного технологического оборудования. Показано широкое использование углеводородов нефти и газа практически во всех отраслях промышленности и различных сферах жизнедеятельности современного общества.

Мы надеемся, что книга будет полезной для повышения научной и технической грамотности большого круга читателей. Она может послужить также руководством, советчиком и путеводителем при самостоятельном более глубоком изучении отдельных разделов и последних достижений нефтегазовой тематики. Адресуется научным работникам и инженерам, может быть полезной для студентов высших учебных заведений инженерного и экономического профиля, в системе повышения квалификации и переподготовки кадров, а также для менеджеров в нефтегазовом бизнесе.

Авторы признательны рецензентам за внимание к рукописи, за все полезные рекомендации, замечания и обсуждение при редактировании книги. Будем также заранее благодарны за все критические замечания и советы читателей.

ВВЕДЕНИЕ

Уровень потребления энергии давно стал важнейшим показателем степени развития каждой страны и в большинстве из них удовлетворяется преимущественно за счет нефти и газа, ценность которых определяется содержащимися в них углеводородами.

Современные нефтегазопереработка и нефтехимия достигли удивительных успехов, повседневная жизнь человека окружена большим многообразием веществ, продуктов и материалов, которые получают из углеводородов. Топлива, масла и смазки для двигателей внутреннего сгорания автомобильной и авиационной техники, для железнодорожного, водного и морского транспорта, промышленное и бытовое топливо, битумы, синтетические пластмассы и волокна, ткани, меха, кожи, каучуки, моющие средства, краски, лаки, удобрения, средства защиты растений, растворители, полимерные полупроводники и многое другое – все это происходит из нефти и газа или из получаемого из них нефтехимического сырья. В настоящее время только на основе нефти и газа производят более 80 тыс. разных химических продуктов. Научно-технический прогресс непрерывно совершенствует и качественно изменяет основные параметры и характеристики большинства оборудования и готовой продукции.

Наука и техника, обслуживающие долгий и длинный путь от поиска и добычи нефти и газа до их транспортировки и дальнейшей переработки в необходимую обществу продукцию, вобрали в себя новейшие научные разработки прикладной математики, физики, химии, кибернетики, материаловедения, конструирования машин и оборудования, теории надежности, длительного и безопасного технического обслуживания оборудования, организации и управления производством. Возникающие при этом многовариантные задачи и принятие оптимальных решений по сложности не уступают проблемам, присущим другим важным сферам научно-исследовательской и инженерной деятельности общества.

Достижения современной химической технологии (химии и техники переработки углеводородного сырья) и успехи современного аппаратостроения позволили создать и успешно эксплуатировать различные технологические установки нефтегазопереработки и нефтехимии. Уникальное высокопроизво-

дительно технологическое оборудование позволяет осуществлять сотни разных физических и химических процессов в широком интервале рабочих температур и давлений. Например, температура применяемых процессов изменяется от близких к абсолютному нулю (около минус 273 °С) до 1500 °С, одни процессы могут быть эффективными только при вакууме, другие же осуществляются при давлении до 350 МПа (3500 ат) и более. Большинство химических процессов протекает в присутствии разнообразных, обычно дорогих и сложных катализаторов, которые постоянно совершенствуются, так же как и каталитические системы. Диаметр ректификационных колонн может достигать 6–12 м, а высота – до 100 м при массе до 1200 т, диаметр реакторов 3–14 м, а регенераторов 6–18 м (каталитический крекинг), толщина стенки сосудов высокого давления до 300 мм, масса отдельно монтируемого аппарата может быть 500–800 т и даже 1450 т (гидрокрекинг). Поверхность одного теплообменного аппарата достигает 16–20 тыс. м², а мощность турбокомпрессора – до 80 МВт. Скорость вращения ротора центробежных насосов составляет 9–24 тыс. об/мин, компрессоров – до 10–30 тыс. об/мин и более, а турбодетандеров – более 50 тыс. об/мин.

Современные нефтегазопереработка и нефтехимия отличаются большим энергопотреблением, высоким уровнем контроля и автоматизации ведения технологического процесса, дорогостоящим оборудованием, сложной трубопроводной системой и повышенной опасностью в случае аварий.

Глава 1.

ДОБЫЧА НЕФТИ, ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА И ГАЗА

1.1. Нефть и ее происхождение

Нефть – жидкий горючий минерал, который встречается в осадочных породах Земли [1–4]. Состав нефти представляет собой сложную смесь многих сотен различных углеводородов и соединений, содержащих помимо углерода и водорода разные количества серы, азота, кислорода и металлов. По внешнему виду нефть – маслянистая жидкость от темного до светлого цвета в зависимости от содержания в ней смолистых веществ. Она легче воды, практически не растворима в ней, ее относительная плотность обычно от 0,80 до 0,92. Вязкость нефти значительно выше, чем воды. Температура кипения составляющих нефть разных углеводородов и фракций изменяется от 40–50 °С до высоких температур (вплоть до 500–600 °С). Свое название нефть получила от персидского слова «нафата», что означает «просачивающаяся, вытекающая». Появление нефти на Земле остается до сих пор темой непрекращающихся научных дискуссий (в основном двух взаимоисключающих гипотез – ее органического и неорганического происхождения).

Согласно гипотезе *неорганического* происхождения нефти (абиогенная гипотеза) углеводороды образовались в результате превращения неорганических соединений. Еще в 1805 г. немецкий ученый А. Гумбольдт утверждал, что нефть происходит из примитивных горных пород, под которыми покоится энергия всех вулканических явлений. В 1876 г. французский химик М. Бертелло, искусственно синтезировав углеводороды из неорганических веществ, высказал предположение, что нефть образовалась в недрах Земли из минеральных соединений.

В 1876 г. русский ученый Д. И. Менделеев изложил свою «карбидную» гипотезу образования нефти, согласно которой вода, просачиваясь в недра Земли и взаимодействуя с карбидами металлов, в частности железа, под воздействием высоких температур и давления образует углеводороды и соответствующие оксиды металлов. Подтверждением абиогенной теории служили опыты по получению водорода и ненасыщенных углеводородов при воздействии серной кислоты (H_2SO_4) на чугуны, содержащий значительные количества углерода. В 1878 г. французские ученые, обрабатывая соляной кислотой (HCl) зеркальный чугун и водяными парами железо при белом калении, получили водород и углеводороды, которые даже по запаху напоминали нефть.

Значительный вклад в развитие гипотезы о неорганическом происхождении нефти внес известный ленинградский геолог-нефтяник Н. А. Кудрявцев. В 1950-е годы, обобщив огромный геологический материал о нефтяных и газовых месторождениях мира, он создал свою магматическую гипотезу происхождения нефти, по которой в мантии Земли при высоких температуре и давлении из углерода и водорода сначала образуются углеводородные радикалы, которые, поднимаясь в слои земной коры (в области более низких температур и давлений), взаимодействуют друг с другом и с водородом, превращаясь в нефть. Перемещаясь как вертикально, так и горизонтально в породе по трещинам, образовавшаяся нефть скапливается в ловушках не только в верхних слоях Земли, но и в глубине. Эти представления Н. А. Кудрявцева подтверждаются все большей глубиной (более 10 км) бурения нефтяных скважин.

Но «карбидная» гипотеза не объясняет появления всех углеводородов разнообразного строения, которые имеются в нефти. Наряду с вулканической гипотезой происхождения нефти русский геолог В. Д. Соколов в 1889 г. выдвинул космическую теорию, согласно которой газовый ступок постепенно переходил в жидкую фазу, а содержащиеся в нем углеводороды (соединения углерода с водородом) растворялись в жидкой магме, превращающейся по мере охлаждения в твердую земную кору, по трещинам в которой углеводороды поднимались в верхние ее слои, образуя скопления нефти и газа.

Уже в наше время, объединив вулканическую и космическую гипотезы в единое целое, новосибирский исследователь В. А. Сальников предположил, что в результате столкновения спутника с Землей активизировалась вулканическая и горообразовательная деятельность. Миллиарды тонн вулканического пепла и грязевые потоки завалили в глубоких недрах Земли принесенные из космоса углеводороды, где под действием высоких температур и давлений они превратились в нефть и газ.

Сущность *органической* гипотезы происхождения нефти заключается в том, что нефть и газ появились из органического вещества, которое первоначально было в рассеянном состоянии в осадочных породах. Предполагается, что таким органическим веществом были отмершие остатки микрофлоры и микрофауны (планктон и др.), развивавшиеся в морской воде, к которым примешивались остатки животного и растительного мира. Основные процессы преобразования погребенного в осадочных породах органического вещества происходили после погружения на значительные глубины, где под воздействием высоких температур и давлений, а также из-за каталитического действия горных пород органическое вещество превращалось в углеводороды нефти. На это потребовались сотни (около 570) миллионов лет, что, однако, составляет всего около 10 % истории Земли. Еще в 1888 г. немецкие ученые Г. Гефер и К. Энглер получили прелестные углеводороды, парафины и смазочные масла при перегонке рыбьего жира при температуре 400 °С и давлении порядка 1 МПа.

В 1919 г. русский ученый академик Н. Д. Зелинский при переработке органического ила растительного происхождения (сапропель из озера Балхаш) получил бензин, керосин, тяжелые масла, а также метан.

Академик И. М. Губкин в своей книге «Учение о нефти» (1932 г.) в качестве исходного вещества для образования нефти также рассматривал сапропель – битуминозный ил растительно-животного происхождения. Пласты, обогащенные органическими остатками, перекрываются более молодыми отложениями, предохраняющими ил от окисления кислородом воздуха с последующим его превращением под воздействием анаэробных бактерий. В пласте по мере тектонических перемещений его в глубину возрастают температура и давление, что приводит к преобразованию органики в нефть. Взгляды И. М. Губкина на образование нефти лежат в основе современной гипотезы ее биогенного происхождения, согласно которой процесс формирования нефтяных месторождений включает в качестве основных стадии осадконакопления и преобразования органических остатков в нефть.

Член-корреспондент АН СССР А. А. Воробьев выдвинул предположение, что кроме температуры и давления в природных процессах участвует и электричество. Так, метан, выделяющийся из органических соединений под воздействием электрического разряда, возникающего при контакте горных пород в ходе тектонических процессов, превращается в ацетилен, этилен и другие углеводороды, входящие в состав нефти.

Основоположник современной геохимии нефти академик В. И. Вернадский в начале XX в. также придерживался биогенной гипотезы происхождения нефти: «Организмы, несомненно, являются исходным веществом нефтей». Согласно гипотезе, высказанной В. И. Вернадским, в строении нефти, газа, каменного угля и других пород участвуют углерод и его соединения, которые являются частью глобальной геохимической системы круговорота

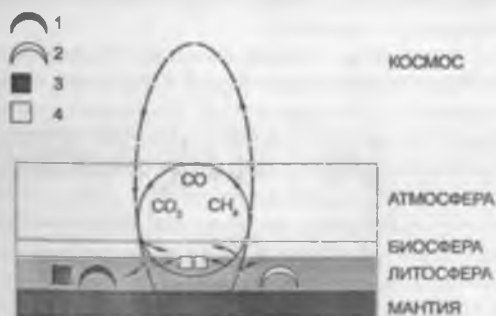


Рис. 1.1. Круговорот углерода в природе: 1 – залежи углеродистых железных руд, 2 – залежи каменного угля, 3 – залежи нефти, 4 – залежи карбонатных пород (стрелки показывают движение углерода)

в земной коре (рис. 1.1). Основным из этих соединений является диоксид углерода (CO_2), содержание которого в атмосфере оценивается в $4 \cdot 10^{11}$ т. При этом ежегодно в результате фотосинтеза и выветривания из атмосферы поглощается более $8 \cdot 10^8$ т CO_2 . То есть в отсутствие кругооборота углерод за тысячи лет мог бы полностью исчезнуть из атмосферы и быть «захороненным» в горных породах, где запасы CO_2 примерно в 500 раз больше, чем в атмосфере.

Метан (CH_4) также является переносчиком углерода, а его содержание в атмосфере составляет $5 \cdot 10^9$ т. Однако из атмосферы часть CH_4 попадает в стратосферу и далее в космическое пространство. Кроме того, метан расходуется и в результате фотохимических превращений. Если учесть, что продолжительность существования молекулы CH_4 в атмосфере около 5 лет, то для того чтобы пополнить его запасы, в атмосферу ежегодно должно поступать около 10^9 т метана из подземных запасов в виде метанового испарения или «газового дыхания Земли».

В настоящее время источниками поступления углерода считаются мантия Земли при извержении вулканов и дегазации недр за счет «газового дыхания» планеты. При этом пополнение углеродных запасов происходит в результате затягивания осадков океанической породы в мантию при надвигании плит друг на друга. В значительно меньшей степени (10^{-10} от общего количества ежегодно «складируемого») углерод поставляется вместе с метеоритным веществом из космического пространства.

Об органическом происхождении нефти и газа образно пишет профессор МГУ Б. А. Соколов: «Нефть – результат физико-химических реакций при столкновении двух противоположных движущихся потоков: опускающейся органоминеральной волны осадочных слоев, содержащих органическое вещество и испытывающих катагенетические превращения, с одной стороны, и поднимающейся флюидной, осуществляющей тепломассоперенос из недр Земли к ее поверхности – с другой».

Большинство белорусских ученых (академик Национальной академии наук Беларуси и Российской академии наук Р. Г. Гарецкий, члены-корреспонденты НАН Беларуси Р. Е. Айзберг и А. В. Кудельский) связывают генезис нефти и природного газа с органической (осадочно-миграционной) теорией. Их позиция обусловлена тем, что почти все известные скопления нефти и углеводородных газов приурочены к осадочным толщам и районам развития так называемых нефтегазоматеринских (нефтегазогенерирующих) комплексов. Отмечается очень большое сходство большинства органических соединений, обнаруженных в осадочных породах, с углеводородами, составляющими основную массу нефти, при этом показано, что в составе нефти органическое вещество имеет биогенное происхождение. В соответствии с осадочно-миграционной теорией нефтегазность недр является историческим явлением. Она зависит от количества и качества органического вещества генерационных пород, интенсивности их погружения на большие глубины

ны (2–10 км и более) в условиях нарастающей высокотемпературной среды (от 60–80 до 150–200 °С).

В связи с этим все поисково-разведочные работы по обнаружению новых месторождений нефти и газа на территории Беларуси основаны на концепции их органического происхождения.

В то же время, по мнению академика Р. Г. Гарецкого, выявленные случаи нахождения нефтепроявлений в кристаллических или изверженных породах (если они не связаны с перетоком из осадочных толщ) могут быть свидетельством возможности генезиса нефти и нафтидов и неорганическим (абиогенным) путем. Но такие нафтидопроявления несоизмеримо более редки, чем нефтепроявления в осадочных комплексах.

Белорусский ученый, член-корреспондент НАН Беларуси Ю. М. Плскачевский в конце 1980-х годов предложил радиационно-химическую гипотезу генезиса нефти, которая основана на известных явлениях взаимодействия ионизирующих излучений с веществом. Согласно этой гипотезе, нефть образуется как из органического вещества осадочной толщи, так и из углеродистых газов глубинного и сверхглубинного происхождения. Под влиянием естественной радиации земных пород газы мантийного (абиогенного) происхождения, такие как метан и низкомолекулярные углеводороды, присутствующие и в продуктах деструкции органических веществ, «захороненных» в осадках, т. е. биогенного происхождения, полимеризуются и превращаются затем в нефть. При этом глубина этих превращений в значительной мере определяется поглощенной дозой радиации, которая и обуславливает образование различной по составу и вязкости нефти.

В пользу радиационно-химической гипотезы образования нефти свидетельствует присутствие в ней природных радиоактивных веществ: урана, тория и т.п., а также соединений ванадия (концентрация которого в тяжелых нефтях и природных битумах нередко превосходит его концентрацию в твер-

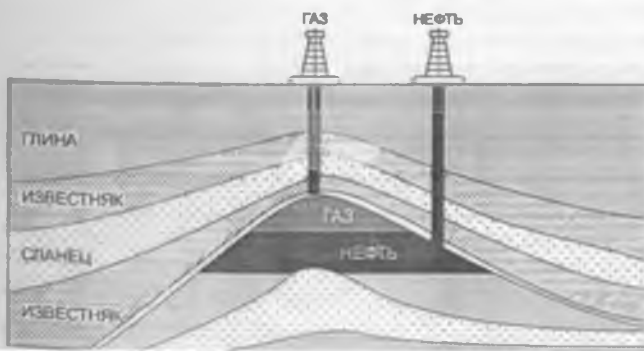


Рис. 1.2. Схема нефтяной залежи

дых рудах), германия, никеля и др., являющихся основой эффективных катализаторов полимеризации и химических превращений низкомолекулярных углеводородов в нефть.

Вследствие своей подвижности нефть и газ, так же как и вода, способны передвигаться в толще пористых пластов осадочных пород. Эти перемещения называются миграцией. При вертикальной миграции нефть и газ скапливаются в так называемых ловушках, т. е. в таких участках пористых горных пород, откуда дальнейшая миграция невозможна. Скопления нефти в этих ловушках называются нефтяными залежами (рис. 1.2). Если количество нефти и газа в залежи достаточно велико или в данной структуре пластов горных пород имеется несколько залежей, то говорят о нефтяном, нефтегазовом или газовом месторождении.

1.2. Газовый конденсат и углеводородные газы

На газоконденсатных месторождениях добывают газ и газовый конденсат в количестве 0,1–0,5 кг/м³ [1, 3], на газовых – природный газ, состоящий преимущественно из метана и примесей этана, пропана и бутана, на нефтяных (или нефтегазовых) – не только нефть, но и газ, если над уровнем нефти (иногда только в первоначальный период добычи) располагается газовый слой (так называемая газовая шапка). При этом возможна раздельная добыча нефти и газа: после удаления газовой шапки в залежи остается практически одна нефть. Газ в количестве от 10 до 300 м³/т также выделяется из добываемой нефти и на нефтяных месторождениях, так как давление нефти на поверхности меньше ее давления в залежи. Такой газ называется *путным нефтяным газом* (ПНГ). Он тяжелее природного из-за большего содержания в нем пропана, бутана, пентана, гексана и др.

Жидкий газовый конденсат выделяется из поднятого на поверхность газа в результате обратной конденсации при понижении давления газа. В прошедшие годы полная утилизация ПНГ часто не проводилась из-за отсутствия необходимого технического обустройства месторождений, поэтому много ПНГ сжигалось на факельных установках. В целях выполнения государственной программы к 2012 г. планируется довести уровень утилизации ПНГ на российских месторождениях до 95 %. Состав газового конденсата существенно зависит от особенностей и параметров залежи. Он содержит не только легкие, но и тяжелые углеводороды с температурой кипения до 180–320 °С. Газовые конденсаты могут содержать также сероводород, азот, углекислый газ. В природных газах также могут быть разные количества сероводорода, азота, углекислого газа, гелия и редких инертных газов (аргон, неон, криптон, ксенон). В общем балансе добываемого газа природный газ составляет около 80–85 %, а путный нефтяной газ – 15–20 % [1–6].

1.3. Состав нефти, газового конденсата и газа

Нефть, извлекаемая из недр Земли по скважине на поверхность, является не только смесью жидких углеводородов. Она выносит с собой *путный нефтяной газ, механические примеси* до 1 % на нефть (например, частички горных пород) и *пластовую воду*. *Пластовая вода* и *минеральные соли* в количестве до 10–15 кг/т [1, 2] – хлориды, сульфаты и другие химические соединения, которые находятся в ней практически полностью в растворенном состоянии, являются неизбежными спутниками нефти. Содержание хлоридов в разных нефтях обычно колеблется от 20 до 3000 мг/л, а в карачаганакском конденсате общее содержание хлоридов 3500 мг/л [4]. В начальный период обводненности нефти мала, однако по мере эксплуатации месторождения обводненность нефти обычно увеличивается, например, средняя величина этого показателя в целом по России достигала 50 % [1, 2].

1.3.1. Фракционный состав

Фракционный состав нефти (газового конденсата) представляется зависимостью количества выкипающих фракций от температуры. Каждая нефтяная фракция выкипает в некотором интервале температур. Фракционный состав нефти по стандартному методу (периодическая простая дистилляция, Engler distillation ASTM) представляют в виде таблицы или кривой ОИ (однократного испарения), где по оси абсцисс откладывают выход фракций в объемных процентах: 0, 10, 20, 30 и т.д. до 90 %, а по оси ординат – температуру начала кипения (НК), температуру конца выкипания 10 %-ной фракции, температуру конца выкипания 20 %-ной фракции и т.д. до температуры конца кипения (КК). Этим методом (ГОСТ 2177–99) состав нефти может быть определен от начала кипения (обычно 30–40 °С) до температуры кипения не выше 320–340 °С, поскольку при атмосферном давлении более высококипящие фракции (углеводороды) нефти термически разлагаются. Фракционный состав тяжелой высококипящей части нефти (выше 320–340 °С) определяют по описанному методу при таких пониженных давлениях, чтобы выкипание тяжелых фракций проходило при температурах не выше 340–350 °С. Затем полученные температуры пересчитывают на нормальное атмосферное давление. Таким способом можно получить фракционный состав нефти до температур кипения 460–560 °С и даже до 600 °С, однако и при 600 °С нефть полностью не испаряется. При необходимости выход в объемных процентах может быть пересчитан в массовые проценты. Более надежные данные по фракционному составу нефти и нефтепродуктов получают на стандартном лабораторном ректификационном аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011–85 (периодическая ректификация, distillation TBP) [1, 2]. Нефть подвергают атмосферно-вакуумной ректификации с отбором 10 %-ных или даже 3 %-ных фракций, которые затем анализируют для определения плотности, вязкости, температуры вспышки, молекулярной массы и др. Выход или отбор фракций на нефть определяют

ется в массовых процентах. На аппарате АРН-2 получают кривую истинных температур кипения фракций. Кривые ИТК нефти и нефтепродуктов используют для расчета физико-химических и эксплуатационных свойств нефтепродуктов и параметров технологического режима процессов ректификации нефтяных смесей.

При промышленной атмосферной и вакуумной ректификации нефти получают нефтяные фракции, имеющие разные пределы выкипания. Эти фракции не являются еще товарными нефтепродуктами, которые, в свою очередь, производят обычно смешением многих фракций (прямогонные фракции, фракции вторичных химических процессов: бензины крекинга, коксования, алкилаты, изомеризаты, риформаты и др.). Так, фракции выкипают в пределах: бензиновые 35–180 °С, керосиновые 120–315, дизельные 180–350, мазут выше 320–360, легкие масляные фракции 350–420, тяжелые масляные фракции 420–490, фракции остаточных масел выше 490, гудрон выше 500–550 °С.

1.3.2. Элементный химический состав

Расшифровать, т. е. идентифицировать, «плотный» химический состав нефти современными средствами пока не представляется возможным (поскольку можно получать и изучать химический состав нефти только до температур кипения узких фракций в максимальных пределах 500–580 °С), поэтому химический состав нефти выражают двумя способами – элементным химическим составом и групповым химическим составом [1–4].

Элементный химический состав – количественный состав химических элементов, входящих в нефть, выраженный в массовых долях или в массовых процентах. Число химических элементов в составе нефти очень велико, но основными из них являются следующие.

Углерод содержится в нефти различного состава в количестве от 83 до 87 мас. %, причем чем тяжелее нефть по плотности и фракционному составу, тем выше содержание углерода. Углерод входит в состав всех химических соединений нефти.

Водород составляет 11–14 мас. % нефти, в более тяжелых нефтях водорода меньше. Так же как углерод, водород является составной частью всех химических соединений нефти. Водород и углерод – основные горючие элементы нефти, носители тепловой энергии.

Сера входит в состав многочисленной группы серосодержащих гетероатомных соединений. Нефти сильно различаются по содержанию серы: в малосернистых сера составляет от 0,02 до 0,50 мас. %, а в высокосернистых – от 1,5 до 6,0 мас. %. В высококипящих фракциях нефти (выше 400 °С) серы обычно содержится значительно больше, чем в низкокипящих. Она является одним из нежелательных элементов нефти.

Азот содержится в нефти в значительно меньших, чем сера, количествах (0,01–0,60 мас. %) и лишь в отдельных случаях до 1,5 мас. % Азотсодержащие

соединения концентрируются в основном в тяжелых фракциях нефти (выше 400 °С). Азот является нежелательной примесью нефти.

Кислород представлен в виде карбоновых и нафтенowych кислот, содержание его может быть от 0,05 до 0,80 мас. %, а иногда до 3 мас. %. Кислород концентрируется в тяжелых фракциях нефти и является нежелательным элементом.

Металлы составляют большую группу гетероэлементов, образующих с углеводородами сложные соединения. Содержание около 30 металлов в нефтях невелико и редко превышает 0,05 мас. % (500 мг/кг); наиболее распространены ванадий, никель, железо, цинк, медь, магний и алюминий. Металлы входят в состав высококипящих фракций (450 °С и выше), их присутствие обычно нежелательно для катализаторов, они ухудшают эксплуатационные свойства нефтепродуктов.

В составе нефти уже установлено более 500 индивидуальных и около 350 серо-, азот- и кислородсодержащих углеводородов, в ней обнаружено более 50 химических элементов. Содержание указанных соединений и примесей в нефти разных месторождений колеблется в широких пределах, поэтому говорить о среднем химическом составе нефти можно только условно.

1.3.3. Групповой химический состав

Химический состав нефти и нефтепродуктов принято характеризовать содержанием основных групп углеводородов и других соединений [1–4]. Углеводороды нефти представлены тремя группами: парафиновые (алканы), нефтяные (цикланы, или циклоалканы), ароматические (арены). В нефтепродуктах появляются и олефиновые углеводороды (алкены), обладающие повышенной реакционной способностью, которые образуются при реакционных процессах переработки нефтяных фракций термодеструктивными и термokatалитическими методами.

Парафиновые углеводороды (алканы или метановые углеводороды, гомологи метана, насыщенные углеводороды метанового ряда) – основная часть углеводородов нефти. Они имеют химическую формулу C_nH_{2n+2} , где С – углерод, Н – водород, n – количество атомов углерода, например $n = 1$ CH_4 (метан), $n = 2$ C_2H_6 (этан), $n = 3$ C_3H_8 (пропан), $n = 4$ C_4H_{10} (бутан) и т.д.

Газообразные алканы с числом атомов углерода от 1 до 4 растворены в нефти в условиях давления и температуры нефтяного пласта и выделяются дегазацией из нефти при ее добыче в виде попутного нефтяного газа. Самые легкие углеводороды метан и этан составляют основную часть «сухих» природных газов (до 96,5–98,6 об. %). В более «жирном» газе из газоконденсатных месторождений доля метана 55–90 об. %, а содержание этана, пропана, бутана и пентана (C_5H_{12}) может достигать 6–16 об. % и более. Попутные нефтяные газы могут содержать метана от 30 до 50 об. % и 50–70 об. % этана, пропана, бутана, пентана и более тяжелых углеводородов. Природные газы обычно не содержат сероводорода или в них обнаруживаются только его сле-

ды. Но некоторые газы, например, Оренбургского, Астраханского газоконденсатных месторождений содержат повышенное содержание сероводорода. Особо отличается по этим примесям газ Астраханского месторождения, в котором содержание CO_2 достигало 16,5–25,4 об. % и H_2S – 14–20 об. % [1, 6].

Парафиновые углеводороды от C_3 (температура кипения 36 °С) до C_{18} (температура кипения 320 °С) являются жидкими. По своему строению алканы с числом атомов углерода 4 и более делятся на алканы нормального строения и разветвленные алканы изостроения (изоалканы, изопарафины). Для C_4 углеводород имеет одно нормальное строение и одно изостроение, для C_5 имеется уже три изомера, для C_6 – пять, для C_8 – 18 изомеров и т.д. Содержание алканов в нефтях очень разнообразно – от 10 до 70 % (считая на светлые фракции). Жидкие изоалканы желательны для автобензинов и масел.

Твердые парафиновые углеводороды условно начинают считать таковыми с углеводородов C_{19} или C_{20} и до максимально возможных в нефти. Такой термин в этом случае относится к нормальным алканам, представляющим действительно твердые микрочастицы, а изоалканы при нормальной температуре остаются жидкими. Твердые n-парафины – это наиболее высокозастигавшие углеводороды нефти. Они определяют температуру застывания нефти и нефтепродуктов, поэтому их содержание в топливах и маслах ограничено. Их содержание в нефтях колеблется от 0,5 до 20 мас. % и является классификационным признаком, по которому нефти относят к трем видам: до 1,5 % – малопарафинистые, 1,51–6 % – парафинистые и более 6 % – высокопарафинистые.

Нафтенновые углеводороды (цикланы, насыщенные циклические) являются моноциклическими и полициклическими по строению и имеют химическую формулу C_nH_{2n} . В бензиново-керосиновых фракциях моноцикланы C_5 – C_8 распространены как в виде нормальных циклов, так и в виде изомеров. В бензиновых фракциях преобладают цикlopentanовые углеводороды C_5 и циклогексановые C_6 , причем C_5 может быть до 15 %. Полициклические нафтенны содержатся в основном во фракциях нефти выше 300 °С, а во фракциях 400–550 °С количество всех изомеров достигает 70–80 мас. %. Нафтенны – желательный компонент всех нефтяных топлив, они имеют высокие теплоту сгорания и плотность и низкую температуру застывания. Это сочетание особенно важно в реактивных топливах для летательных аппаратов.

Ароматические углеводороды (арены) являются ненасыщенными циклическими углеводородами. Содержание аренов в нефтях и нефтепродуктах различно. В бензиновых фракциях их присутствие (может быть до 30 мас. %) желательно (в определенных пределах) и необходимо для улучшения эксплуатационных характеристик (повышение детонационной стойкости). Эту роль играют моноциклические (бензолыные) ароматические углеводороды $\text{C}_6\text{H}_{10-6}$, их до 67 % среди всех аренов, присутствующих в нефтях. Формула бензола C_6H_6 , его гомологи – толуол C_7H_8 , C_8H_{10} орто-, мета- и парахилолы, этилбензол и др. Бензол, толуол и ксилолы (БТК) – ценнейшее сырье нефтехимии.

К ароматическим углеводородам относятся также и другие углеводороды: бициклические (нафталиновые), трициклические (антраценовые) и др.

Олефиновые углеводороды (алкены) – это ненасыщенные углеводороды. Газы химических деструктивных процессов нефтепереработки и нефтехимии (заводские вторичные газы) содержат низшие олефины C_nH_{2n} : этилен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 , бутилены C_4H_8 , которые составляют от 20 до 60 мас. % от состава заводских вторичных газов. Среднемолекулярные алкены (C_5-C_{18}) и высокомолекулярные алкены (C_{19} и выше) образуются в меньших количествах по сравнению с низшими олефинами и входят в состав легких (30–350 °C) и тяжелых (350–500 °C) нефтяных фракций вторичного происхождения (вторичные процессы переработки нефтяных фракций – это химические деструктивные процессы). Алкены являются незаменимым сырьем нефтехимии.

Гетероатомные соединения – это химические соединения углеводородов с одним или несколькими атомами различных химических элементов: серы, азота, кислорода, хлора и металлов. Нежелательные гетероатомные соединения существенно осложняют технологию переработки нефти, влияют на эксплуатационные свойства конечных нефтепродуктов и уровень загрязнения окружающей среды.

Серосодержащие соединения. Сера находится в нефти в связанном виде в количестве от 0,02 до 6 мас. %. По содержанию общей серы нефть условно подразделяется на малосернистую (до 0,5 %), сернистую (0,51 – 1,90 %) и высокосернистую (1,91–3 % и более). Идентифицировано около 300 серосодержащих соединений в нефти, которые можно выделить в несколько групп. Простейшее соединение – сероводород H_2S , хотя его обычно определяют отдельно от других серосодержащих веществ. В природной нефти сероводорода немного (0,01–0,03 мас. %), он растворен в ней, и основное его количество уходит с попутным нефтяным газом. При переработке сернистой нефти за счет химических термокаталитических реакций деструкций сероводород образуется в больших количествах, он выделяется из заводских вторичных газов и направляется на производство серы. Уникальной по содержанию сероводорода (до 24–25 мас. %) является нефть некоторых месторождений Прикаспийской впадины (например, месторождение Тенгиз в Казахстане) [4]. Как бурение и добыча, так и переработка такой необычной высокосернистой нефти требуют особых технико-эксплуатационных решений (более дорогое оборудование, повышенная безопасность для персонала, жесточайшие требования по экологии и др.).

Меркаптаны – серосодержащие вещества (их называют еще тиоспирты, тиолы), в нефти их немного (2–10 % от всех серосодержащих веществ). Они вместе с сероводородом аккумулируются в легких бензиновых фракциях, очень коррозионны и токсичны. Кроме меркаптанов различают также сульфиды, тиофены и др. Применяют разнообразные процессы очистки нефтяных фракций от серосодержащих веществ (механическая очистка, экстракция, каталитическая гидрокислотка в присутствии водорода и др.).

22246
8

Азотсодержащие соединения в нефти встречаются в количестве не более 0,6 мас. %, в бензиновых фракциях они практически отсутствуют (до 0,0005 мас. %), а концентрируются в более высококипящих фракциях. Эти соединения чрезвычайно нежелательны, так как они отравляют многие катализаторы, например, ароматизации при переработке бензиновых фракций (поэтому их содержание в таких бензиновых фракциях ограничено величиной 0,00005 мас. %). Азотсодержащие соединения осмоляют дизельное топливо, вызывают его помутнение. Их удаляют в процессе гидроочистки одновременно с соединениями серы.

Кислородсодержащие соединения (карбоновые, присутствующие в бензиновых и керосиновых фракциях, и нафтеновые кислоты, фенолы и др.) коррозионны, заметно ухудшают эксплуатационные свойства нефтяного топлива и масел, поэтому всегда требуется гидроочистка нефтепродуктов для совместного удаления от соединений серы, азота и кислорода.

Смолы и асфальтены – сложная смесь наиболее высокомолекулярных углеводородов и гетероатомных соединений с числом атомов углерода от 50 до 100. Смолы – очень вязкие жидкости темно-коричневого или бурого цвета, плотностью выше единицы и молекулярной массой 600–1200 являются сильными красителями, они нестабильны и окисляются уже при 20–40 °С, удаляются при гидроочистке. Будучи нежелательными компонентами всякого топлива, смолы служат в то же время сырьем производства кокса.

Асфальтены – концентрат наиболее высокомолекулярных соединений нефти (в основном гетероатомных соединений) с молекулярной массой от 1500 до 4000. В нефти они присутствуют в виде подвижных коллоидных микрочастиц, а будучи выделенными из нефти, представляют собой твердые аморфные частицы черного цвета. Содержание асфальтенов в нефти не превышает 10 мас. %, они химически активны, легко окисляются. Концентрированная смесь смол и асфальтенов представляет собой битум – хорошее связующее и гидроизолирующее вещество. Из нефтяных масляных фракций необходимо обязательно удалять асфальтены и смолы (деасфальтизация) с целью получения качественных базовых масляных фракций.

1.3.4. Газовые конденсаты

Газовые конденсаты отличаются от нефти фракционным составом, содержанием углеводородных газов, отсутствием или значительно уменьшенным содержанием парафинов, смол, асфальтенов. Газовые конденсаты – жидкая смесь углеводородов, выделяющаяся из потока газа, добываемого на газоконденсатных и реже на газовых месторождениях, за счет обратной конденсации газовой смеси при понижении ее давления и температуры как по мере подъема по подземной скважине, так и в наземных сепараторах [1, 2, 5, 6]. Сырой газовой конденсат, выходящий газом в виде жидкой жидкости из скважины в количестве 100–500 г/м³, содержит парафиновые углеводороды от этана

(в малых количествах) до додекана C_{20} и выше, а также ароматические (до 20 мас. %) и нафтеновые (до 30 мас. %) углеводороды. Стабильный газовый конденсат получают удалением из сырого газового конденсата наиболее легких углеводородов (этан, пропан, бутаны). Для того чтобы его можно было транспортировать в обычных железнодорожных цистернах для бензина или по трубопроводу, давление его насыщенного пара не должно превышать 67–93 кПа (500–700 мм рт.ст.). Иногда стабильный газовый конденсат смешивают со стабильной нефтью в целях дальнейшей совместной первичной переработки. Однако более выгодной может быть раздельная переработка нефти и газового конденсата; например, в системе ОАО «Газпром» имеются небольшие НПЗ для переработки газового конденсата. Групповой химический и фракционный составы газовых конденсатов различаются в разных месторождениях. Классификационными признаками при этом служат содержание общей серы, массовая доля ароматических и нормальных алкановых углеводородов и фракционный состав. Например, 80 мас. % газовых конденсатов облегченного состава выкипают при температуре до 250 °С, газовые конденсаты промежуточного состава полностью выкипают при 250–320 °С, а тяжелые – выше 320 °С. По содержанию ароматических углеводородов газовые конденсаты делят на три группы: менее 15, 15–20 и более 20 мас. %. По содержанию парафиновых углеводородов во фракции 200–320 °С газовые конденсаты делят на четыре группы: менее 12, 12–18, 18–25 и более 25 мас. %. Наконец, по содержанию серы газоконденсаты бывают малосернистые (не более 0,05 мас. %), сернистые (0,05–0,80 мас. %) и высокосернистые (выше 0,8 мас. %). Содержание светлых (бензиновых и дизельных) фракций в газоконденсатах может достигать 90–100 мас. %, в то время как в нефти их 30–40 мас. %.

1.3.5. Природные и попутные нефтяные газы

Природные и попутные нефтяные газы, содержащие углекислый газ CO_2 и сероводород H_2S , принято называть «кислыми» сернистыми газами [1–6]. Эти газы могут содержать также и другие сернистые соединения, например меркаптаны и т.д. В качестве примера можно привести химический состав (об. %) некоторых газовых и газоконденсатных месторождений [1, 2, 5]:

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12} и выше	CO_2	H_2S	N_2
Медвежье	98,56	0,17	0,01	0,01	0,02	0,22	–	1,00
Уренгойское	85,31	5,81	5,31	2,05	0,18	0,44	–	0,91
Оренбургское	84,10	4,80	1,70	0,80	1,50	0,60	1,70	4,80
Астраханское	52,79	2,12	0,82	0,54	4,00	25,37	13,96	0,30

Газ Астраханского газоконденсатного месторождения в составе H_2S содержит небольшое количество (mg/m^3) сероуглеродных соединений: серооксид углерода COS – 1000, сероуглерод CS₂ – 10, а также сероорганических соединений: меркаптаны (тиолы) – 2000.

Химический состав природных и нефтяных газов определяет выбор тех или иных процессов их первичной переработки на газоперерабатывающих установках или на заводах с целью очистки от сернистых соединений, осушки, производства серы, выделения газового конденсата и при необходимости его полной или частичной переработки.

По мере эксплуатации месторождений количество и химический состав добываемых нефти, газового конденсата, природных и попутных нефтяных газов обычно заметно изменяются (и часто в худшую сторону).

1.4. Поиск и разведка нефтяных и газовых месторождений. Бурение скважин

1.4.1. Геологические, геофизические и геохимические методы разведки

Скопления нефти и газа связаны с геологическим строением недр Земли, поэтому изучение этого строения и составление геологических карт регионов лежат в основе всех методов поиска нефти и газа [1, 2]. Первый поисковый этап – это *геологическая разведка* по сбору данных о геологическом строении с использованием не разрушающих недр методов. Широко применяют также различные *геофизические методы* (сейсморазведка на суше и в море, магниторазведка с применением авиационной техники и космических аппаратов и др.) с целью воссоздать глубинное строение недр и найти предполагаемые нефтяные и газовые залежи (рис. 1.3). При *сейсморазведке* измеряют скорость распространения взрывной волны в толще горных пород на глубине исследований не более 2–3 км. Взрыв заряда на небольшой глубине вызывает глубинные сейсмические колебания горных пород. В качестве источника упругих

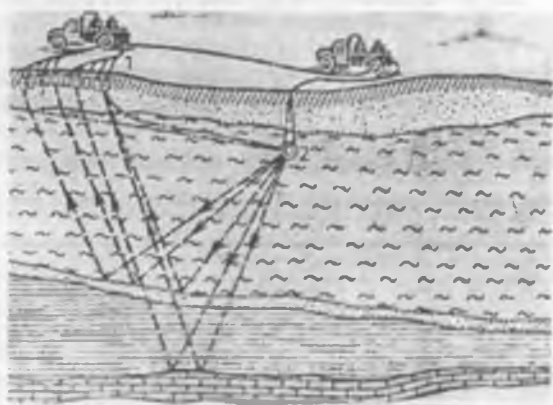


Рис. 1.3. Схема сейсмической разведки:
1 – приемная система; 2 – передающая система

колебаний используют также специальные вибраторы необходимой частоты. Продольные (раньше изучали только эти волны) и поперечные волны этих упругих колебаний, отраженные от слоев горных пород (с различной плотностью и упругостью), регистрируются сейсмоприемниками (датчиками), которые располагаются по определенной схеме на поверхности изучаемой территории. Полученные данные в виде сейсмограмм затем обрабатываются на ЭВМ и на основе анализа полученных результатов составляется глубинная карта границ залегания тех или иных пород с различными свойствами, по которым можно предположить наличие нефтегазоносных залежей. При этом сопоставление продольных (P-wave) и поперечных (S-wave) волн дает больше информации о свойствах геологических пород, чем только по продольным волнам.

Магниторазведка позволяет изучать с помощью высокочувствительных магнитометров аномалии магнитного поля Земли, которые связаны с различиями магнитных свойств разных горных пород на глубине до 7 км. Такие найденные аномалии, измеряемые у поверхности Земли, позволяют предположить в ряде случаев существование в недрах складчатых структур или пластов плотных кристаллических пород, среди которых возможны нефтегазовые залежи. Разновидностью магнитной разведки является *электроразведка* с той лишь разницей, что измеряется не магнитное, а электрическое поле глубинных пород в изучаемом районе. Замеченное снижение электрического сопротивления недр и служит косвенным признаком возможного скопления нефти и газа.

Геохимические методы, обычно дополняющие геофизические, включают газовую, микробиологическую, люминесцентно-битуминологическую и радиоактивную съемки. *Газовая съемка* проводится для определения микроконцентраций углеводородных газов в пробах грунта и припочвенного слоя воздуха, а также подземных вод, вытекающих на поверхность. *Микробиологическая съемка* выявляет в почве микроорганизмы, питающиеся углеводородами. Над залежами нефти обычно увеличено содержание битумных соединений в породе. Если пробу породы облучить ультрафиолетовым светом, то микропримеси битумных соединений начинают светиться. По характеру свечения и его интенсивности определяют присутствие битумных соединений в породе и его возможную связь с нефтяной залежью. В этом сущность принципа *люминесцентно-битуминологической съемки*. При *радиоактивной съемке* измеряется радиоактивный фон, который обычно ниже над нефтяными и газовыми залежами.

Эффективность геохимических методов может быть обеспечена прежде всего высочайшей чувствительностью регистрирующих приборов, которые, например, должны надежно обнаруживать один атом примеси (углеводородов, микроорганизмов и др.) среди десяти или даже ста миллионов других атомов.

Достижения последних 15–20 лет позволили широко применять *геоинформационные компьютерные технологии* для обработки и интерпретации

получаемой геолого-геофизической информации. В отличие от старых *двухмерных плоскостных* геологических моделей типа 2D с середины 70-х годов XX в. применяется *трехмерное, объемное, пространственное* моделирование – сейсморазведка 3D особенно для случаев сложного геологического строения при шельфовых поисках нефти и газа, что также обязательно для глубоких скважин на суше и в море (фирма «Chevron» и др.). С 1993 г. передовые нефтяные и геофизические фирмы («Shell», «Schlumberger» и др.) используют сейсморазведку 4D – *сейсмониторинг*, позволяющий отслеживать также и изменения во времени, проследящие в месторождении по мере его разработки.

Для *сейсмической разведки морских нефтяных и газовых месторождений* успешно используют специальные суда сейсмической разведки типа «Ramform», позволяющие получать сейсмическую информацию на мониторах в режиме 3D. С кормы судна, которая значительно больше носовой ширины судна, на глубину моря опускаются 8–24 специальных стримера (кабеля) диаметром до 70 мм с многоэлементными зондами для всерного покрытия поверхности морской глубины на расстояние до 9,5 км от судна (длина судна до 100 м, ширина кормы до 48 м, экипаж 60–80 чел.). Информация поступает на судно от 24 тыс. и более микрофонов, средняя площадь разведки 15 тыс. км². Эта революционная сейсмическая морская разведка применяется передовыми нефтяными компаниями в последние 10–15 лет, эффективность такой сейсмической разведки может превышать на 60–80 % результаты сейсморазведки на суше.

1.4.2. Буровое оборудование для разведочных и эксплуатационных скважин

Однако доказать присутствие нефтяной (газовой) залежи глубоко в недрах Земли может только второй этап – геологическая разведка с помощью подземного бурения разведочных скважин [1, 2]. Разведка недр Земли на большие глубины (до 3–7,5 км, а иногда до 10 км) является сложным и дорогостоящим технологическим процессом. Бурение одной скважины длится месяцы и даже годы, при этом используется сложное и тяжелое буровое оборудование и очень часто в труднодоступных для нормального обитания человека местах.

Сначала пробуривают разведочные скважины глубиной 500–700 м с целью составления надежных структурных карт строения геологических пластов на этих глубинах. Затем приступают к бурению разведочных скважин до предполагаемой глубины залегания нефти или газа. Задача разведочного бурения – однозначно доказать наличие месторождения нефти или газа, определить контуры месторождения и установить запасы углеводородов.

Бурение скважины (сначала разведочной, потом эксплуатационной большего диаметра) производится с помощью *буровой установки* (рис. 1.4), основными блоками которой являются буровая вышка, блок бурения, блок

спускоподъемных работ, блок подготовки и нагнетания бурового раствора, блок привода и др.

Буровая вышка — пространственная металлоконструкция, в верхней части которой крепится подъемное устройство (*налиспаст*) для подъема и опускания *бурильных труб*. Высокопрочные толстостенные бурильные трубы длиной 6–10 м (могут быть и до 16–30 м), соединяемые между собой резьбой специального профиля, образуют *бурильную колонну*. В нижней части бурильной колонны крепится на резьбе *долото*, имеющее на своей внешней поверхности множество зубьев из твердых сплавов (иногда это кристаллы технических алмазов — алмазные долота). При вращении долота его зубья скалывают, раздавливают, дробят разбуриваемую породу, создавая подземную скважину (ствол) в виде вертикальной цилиндрической полости. Вращение долота может осуществляться специальными *подземными двигателями* (применяют *электробур* или *турбобур* с гидротурбинным двигателем), расположенными в низу невращающейся бурильной колонны.



Рис. 1.4. Буровая установка

В настоящее время передовые нефтяные компании применяют турбобуры (рис. 1.5) для 75–80 %-ной проходки скважин на нефть и газ и особенно в случаях наклонного (вплоть до горизонтального) бурения. Высокооборотные турбобуры со скоростью вращения 400–600 об/мин используют для скважин глубиной до 1,8–2,0 км и более. При глубинах скважин более 2 км все чаще применяют низкооборотные гидродвигатели со скоростью вращения 100–200 об/мин (длина турбобура от 10 до 40 м). С другой стороны, можно осуществлять вращение всей бурильной колонны вместе с долотом с помощью ротора, расположенного на поверхности на постаменте буровой вышки. *Ротор* — специальное редукторное устройство с приводом вращает опирающуюся и проходящую через него верхнюю бурильную трубу (отсюда термин «роторное бурение»). Роторное бурение имеет недостатки, так как только около 30 % времени является полезным для проходки скважины, а остальное время предназначено для спускоподъемных операций бурильных труб и т.д. С начала 1990-х годов (Канада, 1992 г.) широко внедряется *передовая технология буре-*



Рис. 1.5. Турбобур
(↑↓ — направления
движения бурового
раствора)

ния с применением малогабаритных верхнеприводных систем, половина из которых электрические и столько же гидравлические. Верхний привод увеличивает полезное время бурения до 40 % и более, но пока он ограничен глубинами бурения до 3 км.

Бурение скважины возможно только с применением *бурового* (промывного) *раствора*, содержащего тяжелые глины (обычно бентонитовые) в виде мелкодисперсных смесей плотностью 1600–2400 кг/м³. Буровой раствор подается в верхнюю буровую трубу через вертлюг, подвешенный на крюке полиспаста, и направляется по бурильной колонне вниз до *забоя* (зона непосредственного бурения породы) и далее поднимается по кольцевому пространству между бурильными трубами и стенками пробуренной скважины на поверхность в специальные *отстойники*. Для движения бурового раствора используют мощные *буровые насосы* (в количестве 1–3) обычно поршневого типа, при этом 70–85 % энергии, затраченной на бурение, поглощается буровыми насосами. Буровой раствор выполняет очень важные функции: охлаждение долота (температура в забое может достигать 240 °C); промывка забойной зоны скважины от частиц разрушенной породы;

транспортировка разрушенной породы на поверхность Земли; привод двигателя турбобура (если он используется); уравнивание больших пластовых давлений недр Земли в случае неожиданного достижения нефтяной или газовой залежи, в которой давление может быть до 20 – 100 МПа и более.

Конструкция скважины в верхней части имеет так называемое *устье*. Для его устройства выкапывают шурф глубиной 6–8 м до устойчивых и твердых пород. В него опускают *обсадную колонну*. Наверху устья скважины устанавливают *превентор* – устройство, предотвращающее выброс бурового раствора из скважины в случае ее неожиданного фонтанирования при достижении нефтяной или газовой залежи. При проходке первых 50–400 м стенки скважины укрепляют другой обсадной колонной меньшего диаметра. Чем глубже, тем меньший диаметр имеет следующая обсадная колонна и соответственно меньший диаметр бурового инструмента. Последняя обсадная колонна называется эксплуатационной.

Режущие зубья бурового долота изнашиваются в зависимости от твердости пород через каждые 10–40 м проходки скважины. При проходке наиболее твердых пород долота усиливают техническими алмазами и карбидвольфрамовыми таблетками (в этом случае их требуется заменить через 150–200 м, а иногда через 1200 м проходки скважины). Для замены долота необходимо *поднять* из скважины всю бурильную колонну и развинтить все бурильные трубы. Для этого и служит буровая вышка с *полиспастом*, соединенным

с *буровой лебедкой* высокой мощности, необходимой для подъема бурильной колонны.

После замены долота проводятся операции поочередного свинчивания всех бурильных труб и опускания бурильной колонны с новым долотом до забоя скважины. Спускподъемные операции бурильной колонны — самые трудоемкие, длительные и опасные из всех операций бурения скважины. С разной глубины при бурении скважины поднимают с помощью специального устройства образцы породы — *керны*. Периодически поднятые керны и буровой раствор постоянно изучают на предмет уточнения геологического строения породы вокруг скважины и появления первых микропримесей углеводородов в забое скважины. Чем чаще поднимаются с глубины скважины керны и чем точнее применяемые методы анализа керна и бурового раствора, тем больше надежность прогнозирования приближения забоя скважины к залежи нефти и газа. Например, уникальный масс-спектрометр может идентифицировать *сверхмикроконцентрации меньше 1 нг* (одна миллиардная часть грамма), что позволяет обнаружить в кернах сопутствующие *биомаркеры* (микробиологические примеси, следы органических соединений $C_{19}-C_{35}$ и выше), которые указывают на присутствие углеводородов нефти и газа в породе около скважины (американские данные 1988 г.). С буровыми трубами в скважину опускают также датчики геофизического и химического изучения залегающих пластов породы. Если результаты такого изучения свидетельствуют о существовании несколько глубже или около забоя нефтегазовой залежи, то бурение прекращают. Поднимают бурильную колонну и спускают в скважину последнюю обсадную колонну. Затем в забой опускают *перфоратор* — устройство для простреливания металлическими пулями стенок эксплуатационной колонны и проникновения в толщу пласта, а также создания каналов для облегчения притока (фильтрации) нефти и газа из пласта в забой.

Следующей операцией является *освоение скважины* с целью создания условий для притока нефти в забой. Для этого постепенно уменьшают циркулирующую плотность бурового раствора до полной его замены на воду. При этом снижается давление в забое по сравнению с давлением в нефтяном (газовом) пласте и нефть (газ) из пласта поступает в забой и поднимается по скважине на поверхность Земли. На устье скважины предварительно устанавливается сложная и безопасная *скважинная арматура* высокого давления (*фонтанная арматура*), от которой по *трубопроводам* поднимается нефть (газ) направляется в *сепараторы и резервуары*.

Следует отметить насыщенность буровой установки специальным оборудованием для *привода* (электрический, дизельный) подъемной системы, лебедки, ротора, насосов, для приготовления бурового раствора, для отделения от него поднятой разрушенной породы, для складирования и перемещения буровых труб. Применяется разнообразный *буровой инструмент* для свинчивания и развинчивания буровых труб, для их захвата и удержания.

Целый ряд трудностей и сложностей (износ труб, прихват труб стенками скважины и др.) при бурении требует выполнения *подземного ремонта* скважины и оборудования в ней. Буровые скважины могут быть вертикальные и наклонные (и даже горизонтальные), с одним стволом или кустовые с несколькими стволами, пробуриваемыми из одного устья.

Размеры буровой установки и технические характеристики бурового оборудования зависят от необходимой глубины скважины. Высота буровой вышки обычно от 25 до 40 м, иногда до 50–60 м, ее размеры в плане внизу до 10×10 м. Наружный диаметр обсадных труб может быть 630–324 мм для глубин до 4,2 км и 245–168 мм для глубин 1,2–7,5 км. Некоторые технические характеристики основного бурового оборудования могут быть следующими: грузоподъемность полиспаста 600–1000 т; мощность бурового насоса до 1000–2300 кВт (около 1400–3000 л.с.); давление нагнетания бурового насоса 20–37 МПа; масса бурового насоса 10–40 т; масса буровой лебедки 20–30 т; масса ротора 3–6 т. Буровая установка имеет блок привода и трансмиссий, используются электропривод и стационарные дизельные двигатели, количество которых может достигать 3–5.

За рубежом более 25–30 % нефти и газа добывают в море на континентальном шельфе; например, в настоящее время это более 700 млн т нефти (доля морской добычи нефти в мире составила 35 % в 2001 г.) и 300 млрд м³ газа в год. На шельфе (включая и российский) открыты многочисленные месторождения нефти и газа, в том числе супергигантские. Даже пессимистические оценки российских морских углеводородных ресурсов составляют около 100 млрд условного топлива, в том числе 16 млрд т нефти и 84 трлн м³ газа.



Рис. 1.6. Нефтедобывающая морская платформа

Технология морского бурения существенно отличается в первую очередь как использованием морских буровых платформ (сейчас в мире около 420 действующих морских буровых платформ), так и привлечением больших финансовых и специальных технических средств. *Буровая платформа* (рис. 1.6) — это уникальное техническое сооружение (длина 100 м и более до 300 м, ширина 80 м и более, высота может быть с 50-этажный дом, масса до 30 тыс. т и более) с автономным жизнеобеспечением (персонал до 120 человек и более) и энергоснабжением. Морское бурение скважин и добычу нефти и газа ведут как на мелководье (10–100 м), так и на глубинах моря от 200–500 м вплоть до 1,5–2,8 км при глубине самих скважин от 1,5 до 4,5–7,5 км. Удаление точки бурения от берега может быть самым разным — от 10 до 500 км и более.

Применяют морские стационарные и плавучие платформы для бурения скважин и добычи нефти и газа, подводные трубопроводы, плавучие терминалы и новейшие сложные и дорогие технологии бурения, добычи, хранения, отгрузки и транспорта нефти и газа. Платформа может жестко опираться на морское дно несколькими мощными колоннами; в водах глубиной до 100–200 м чаще используют полузатопляемые платформы. Наиболее сложными являются проблемы фиксации на точке бурения скважины гигантской буровой платформы (особенно при ледовой обстановке) и герметизации устья скважины для исключения загрязнения моря буровым раствором при бурении и нефтью при ее добыче. Стоимость крупной ледостойкой морской платформы для добычи нефти или газа может достигать 2–3 млрд долл. США (включая все оборудование).

В мире уже эксплуатируется около 7 тыс. морских платформ в шельфовой зоне 53 стран на более 1000 месторождений, а число морских скважин глубиной до 4–5 км превысило 100 тыс. еще к началу 1980-х годов. В настоящее время успешно эксплуатируются крупные морские платформы шестого поколения. Ледовые условия северных морей в сочетании с большими морскими глубинами создают огромные нагрузки на надводные стационарные и плавучие технические средства и могут исключить их применение. В таких случаях подводные и подледные нефтегазопромыслы имеют преимущество, но они очень сложны в техническом отношении и могут быть сопоставимы с космическими системами.

Одна из самых совершенных самоходных буровых морских платформ «Oil Rig» строилась четыре года. Она эксплуатируется на шельфе восточного побережья Канады. Глубина моря в точке бурения до 3 км, глубина скважины в морском дне до 6 км, удаление точки бурения от берега 200 км. Платформа состоит из шести погруженных понтонов, каждый из которых имеет шесть подруливающих устройств (двигатель, гребной винт и др.); скорость движения платформы при самотранспортировке 11 км/ч, буксировка платформы до 7 км/ч. Она имеет четыре якоря по 22 т, подъем якоря за 2 ч. Суммарное усилие подруливающих устройств 600 т; точное позиционирование платфор-

мы в точке бурения осуществляется автоматически через спутниковую связь и с помощью системы ЭВМ, управляющей подруливающими устройствами понтонов; надстройки платформы (как верхушка айсберга) возвышаются над уровнем моря на 24 м. Платформа выдерживает шторм на море до 9 баллов, волны высотой 15 м и ветер со скоростью до 110 км/ч; высота (длина) наращиваемых бурильных труб 30 м, применяется верхнеприводная система вращения бурильных труб (вместо распространенного роторного привода); количество электроэнергии, потребляемой оборудованием платформы и необходимой для автономного жизнеобеспечения экипажа, соизмеримо с расходами электроэнергии крупного города (например, г. Галифакс, Канада); двойная система пожарной безопасности; вертолетная система; спасательные непотопляемые катера с автономной системой жизнеобеспечения на 6 сут.; численность экипажа (персонала) 120 человек, экипаж работает три недели по 12 ч в сутки, после чего отдыхает на берегу в течение недели; платформа эксплуатируется 365 дней в году; аренда платформы 250 тыс. долл. США в сутки; только одна из пяти пробуренных скважин на шельфе может быть успешной.

Для представления комплекса научно-технических проблем, связанных с поиском нефти и газа, приводим уровень капиталовложений на бурение скважин (зарубежные данные 1988 г.): на 10 пробуренных разведочных нефтяных скважин в среднем только одна будет рентабельной, т. е. только одна скважина «найдет» нефть в количестве и качестве, которые будут гарантировать рентабельность дальнейшей эксплуатации этой скважины. Каждое бурение скважины на суше требует 0,7–0,9 млн долл. США и на море 18–27 млн долл. (одна сверхглубоководная скважина в Мексиканском заливе стоит 30–50 млн долл. и выше), т. е. надо израсходовать 7–9 млн долл. на суше и 180–270 млн долл. на море, чтобы получить одну рентабельную скважину.

На Кольском полуострове была пробурена самая глубокая в мире разведочная вертикальная скважина СТ-3, ее забой достиг 12 262 м (на 1994 г.), где температура превысила 180 °С. Применялся турбобур и буровые трубы диаметром 147 мм. Обсадные трубы были установлены до глубины 8770 м. Керны отбирали равномерно с 80 %-ной проходки скважины. Буровая установка представляла собой отдельно стоящее закрытое помещение-предприятие. Все работы по основным программам бурения, спускоподъемных работ и др. были автоматизированы, на ЭВМ обрабатывалось 32 канала информации. По всему вертикальному разрезу пород, пройденных сверхглубокой скважиной, подняты керны, давшие возможность получить новые закономерности изменения с глубиной состава пород и их геологических и физико-химических свойств, собран уникальный научный материал о строении земной коры, о размещении природных ископаемых, в том числе железа, золота, меди, кобальта и др., который можно использовать для прогнозирования дальнейшего развития минерально-сырьевой базы.

Наиболее глубокие вертикальные скважины: 8499 м (1998 г.), Мексиканский залив; 9049 м (1982 г.), Техас; 9590 м (1974 г.), Оклахома, США.

В 2008 г. в Катаре пробурена с морской платформы на мелководье под дно моря вертикально-наклонная скважина рекордной протяженностью 12 289 м с глубинным

горизонтальным участком 10 902 м. В январе 2011 г. по проекту «Сахалин-1» с берега Охотского моря была пробурена вертикально-наклонная скважина в морское нефтяное месторождение с рекордной длиной ствола 12 345 м, отклонение по вертикали от точки забоя до точки забуривания на суше составило 11 475 м.

1.5. Эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

Промышленную ценность разведываемого месторождения характеризуют его запасы, которые в зависимости от степени разведанности относят к обнаруженным (достоверным, промышленным) и предполагаемым (прогнозным) [1–3]. В зависимости от величины запасов месторождения делят на мелкие (менее 10 млн т нефти или 10 млрд м³ природного газа), средние (10–30 млн т нефти или 10–30 млрд м³ газа), крупные (30–300 млн т нефти или 30–500 млрд м³ газа) и уникальные, или гигантские (более 300 млн т нефти или 500 млрд м³ газа).

К концу XIX в. добыча нефти в мире достигла 50–70 тыс. т/год, тогда как бурный рост добычи нефти за пятидесятилетие (с 1925–1930 гг. по 1975–1980 гг.) изменился от 0,2 до 3,2 млрд т/год, т. е. увеличился в 16 раз. На начало 2003 г. спрос на нефть в мире оценивался около 77 млн баррелей/сут, что эквивалентно примерно 3,7–3,8 млрд т нефти/год (1 баррель в США равен 0,159 м³). В 2009 г. мировая добыча нефти была на уровне 3,9 млрд т/год (рис. 1.7).

Мировые разведанные запасы нефти оцениваются в 90–95 млрд т при прогнозных запасах нефти в мире около 250–270 млрд т [3]. В 2009 г. мировая добыча газа была 2,98 трлн м³, а в 2008 г. – 3,34 трлн м³ с долей России около 20 % при прогнозных запасах газа в мире около 400 трлн м³ и разведанных запасах 172–185 трлн м³.

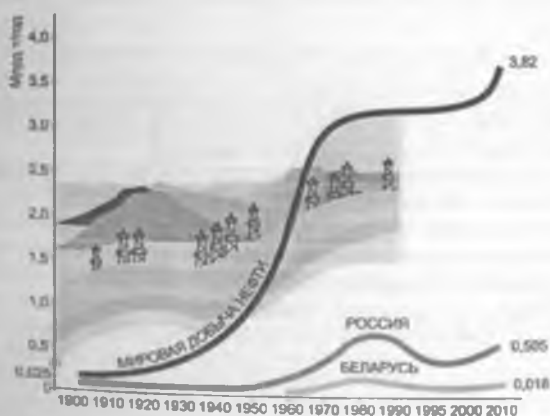


Рис. 1.7. Динамика мировой добычи нефти

В 1975 г. СССР стал первым производителем нефти в мире, в 1986–1987 гг. добыча нефти достигла максимума (624 млн т), а добыча природного газа в 1986 г. была 686 млрд м³. В 1993 г. годовая добыча нефти в России уменьшилась до 354 млн т, в 1999 г. – до 305 млн т, из которых экспортировалось 137 млн т нефти. В 2000 г. в России было добыто 323 млн т нефти и газоконденсата, из которых экспортировано 133 млн т. Данные о добыче нефти и газового конденсата в России за последующие годы приведены ниже:

Год	2001	2002	2003	2004	2005	2007	2008	2009	2010
Добыча, млн т	348	377	421	459	470	492	488	494	505

В 1994 г. добыча природного газа в России составила 580 млрд м³, в 2002 г. – 597 млрд м³, из которых экспорт составил 183 млрд м³. Ниже представлены данные о добыче природного газа в России за последующие годы:

Год	2007	2009	2010
Добыча, млрд м ³	645	582	650

Последствия начавшегося в 2008 г. мирового финансово-экономического кризиса на добычу нефти и природного газа прогнозировать непросто. Это касается дальнейшего развития добычи нефти и газа как в мире, так и в основных нефтегазодобывающих странах.

Ориентировочная информация о крупнейших производителях нефти приведена в табл. 1.1 (Международное энергетическое агентство, США).

Таблица 1.1. Крупнейшие производители нефти

Страна	Годовая добыча, млн т (2008 г.)	Запасы, млрд м ³ (на конец 2004 г.)
Саудовская Аравия	480	41800
Россия	488	11500
США	294	3400
Иран	252	21100
Китай	189	2700
Венесуэла	173	12300
Мексика	168	7600

В период с 1991 по 2001 г. Россия занимала второе место в мире по экспорту нефти и нефтепродуктов (первое место было за Саудовской Аравией). В 2006 г. Россия стала лидером в мире по добыче нефти и газоконденсата.

Крупнейшие производители природного газа в 2006 г. (млрд м³): Россия – 673, США – 667, Алжир – 171, Иран – 170, Норвегия – 144, Индонезия – 88, Саудовская Аравия – 86, Нидерланды – 77. Наибольший рост добычи природного газа в последнее время достигнут в Катаре, обладающем крупнейшим в мире Северным газовым месторождением, где в 2007 г. добыча газа составила около 60 млрд м³ (в 3 раза больше, чем в 1997 г.).

После 2012 г. Катар станет крупнейшим экспортером сжиженного природного газа (СПГ) с мощностями сжижения около 80 млн т СПГ в год, а также на основе уже достигнутых научно-технических и производственных достижений может стать мировым лидером в переработке природного газа в синтетические жидкие моторные топлива по новым технологиям GTL (Gas to Liquids).

Разработку месторождения ведут экспериментальными скважинами, располагающимися по определенной сетке на территории месторождения. Шаг скважин в этой сетке и их общее число зависят от многих факторов, в частности от энергетического режима залежи, геологического строения, физико-химических свойств пластовой нефти (газа) и др. [1, 2]. За последние 25 лет в области обработки и интерпретации геолого-геофизической и промысловой информации произошли революционные изменения: *геоинформационные компьютерные технологии* позволяют повышать эффективность разведки и разработки залежей нефти и газа. Это совокупность программных средств по обработке и интерпретации собранных геологических, гидрогеологических, геофизических и промысловых данных, позволяющих описывать геологическое строение залежи с максимально возможной точностью и на основе полученной математической модели получать достоверные данные о запасах углеводородов и оптимальную схему их добычи. Доминирующее положение на мировом рынке систем обработки геолого-геофизической и промысловой информации занимают фирмы «Western Atlas», «Schlumberger», «Landmark» и др. Такие системы ориентированы на трехфазное и трехмерное моделирование нефтегазового месторождения. Имеется возможность визуализации результатов моделирования, получения трехмерных изображений любого из пластовых свойств, манипуляции ими в интерактивном режиме с целью более полного представления о протекающем процессе. Практически не осталось ни одного крупного месторождения, эффективность разработки которого не была бы повышена благодаря использованию моделирования. Например, моделирование и мониторинг месторождения «Forties» (первого крупного открытого месторождения в Северном море) проводятся фирмой «British Petroleum» начиная с 1975 г. в течение всего срока его эксплуатации, на 1995 г. было добыто около 60 % извлекаемых запасов, которые составили 600 млн т.

В начальный период эксплуатации нефтяного месторождения пластовое давление достаточно велико для того, чтобы выдавливать нефть из залежи по скважине на поверхность. Это самый предпочтительный режим добычи нефти *фонтанным методом*. При этом необходимый, но не максимальный отбор (дебит, расход) добываемой нефти устанавливается с помощью регулируемого дросселя, в котором имеется устройство, изменяющее площадь живого сечения для прохода потока. Добыча газа осуществляется только фонтанным методом. Фонтанная добыча нефти длится обычно недолго, время фонтанирования зависит от начального пластового давления, от дебита скважин(ы) и их количества и взаимного расположения. Когда пластовое давление нефти становится недостаточным для подъема нефти на поверхность, тогда переходят на добычу нефти другими методами. Применяется *нагнетание* углеводородного газа под давлением через специальные предварительно пробуренные скважины непосредственно в контур нефтяного пласта для повышения пластового давления и улучшения фильтрации газонефтяной смеси из залежи

в забой скважины. При компрессорном (газлифтном) методе углеводородный газ с поверхности (его надо иметь поблизости и в необходимом количестве) под давлением вводится в слой нефти в нескольких местах по высоте скважины и образовавшаяся газонефтяная смесь поднимается за счет разности гидростатических давлений (плотностей) негазированной и газированной нефти. Методы поддержания пластового давления осуществляют также нагнетанием пресной воды под давлением выше пластового давления нефти через специальные напорные скважины непосредственно в контур нефтяного пласта или за ним. Используются также методы вторичного воздействия на пласт: гидроразрыв нефтяного пласта водой; термическая обработка пласта; физико-химическая обработка забоя скважины растворами кислот, поверхностно-активных веществ и других реагентов. Распространенным методом добычи нефти (весьма дорогим, но часто безальтернативным) является метод насосной откачки нефти из забоя с помощью глубинных насосов (погружных центробежных электронасосов, погружных гидропоршневых насосов, скважинных штанговых поршневых насосов).

С учетом всех мер по поддержанию пластового давления и разнообразного воздействия на продуктивный пласт, с учетом насосной откачки нефти извлечь из нефтяного пласта удастся, к сожалению, в лучшем случае около 40–45, реже до 60 % нефти. Остальное ее количество с помощью современных методов и технических средств извлечь пока невозможно, но в этом направлении во всем мире проводятся интенсивные научно-технические исследования. Эксплуатация газового месторождения продолжается обычно 15–20 лет, за это время извлекается 80–90 % запасов газа.

Эксплуатация скважины разбивается на два периода. Первый период – установка устьевоего и скважинного оборудования, пуск и освоение скважины, а также обустройство месторождения: строительные работы, монтаж и пуск необходимого технологического оборудования, трубопроводов, резервуаров, насосов, компрессоров и т. д. для сбора нефти (газа) от группы скважин и транспорта нефти (газа) на централизованные пункты первичной обработки и подготовки их к дальнейшему транспортированию до крупных объектов нефтегазопереработки. Этот период в зависимости от территориальных размеров и запасов месторождения может длиться от 1,5 до 6 лет. Второй период – это собственно эксплуатация скважин и всего месторождения, которая длится (в зависимости от рационального отношения к ресурсам и от будущих капиталовложений по модернизации и поддержанию эффективности эксплуатации месторождения) 20–40 лет и более. За длительный период эксплуатации скважины возникает необходимость изменять режимы (фонтанный, компрессорный, насосный) функционирования скважины и проводить операции по воздействию (стимулированию) на призабойную зону (гидроразрыв пласта, кислотная обработка забоя и др.) Устьевое и скважинное оборудование требует периодических остановок скважины для технического обслуживания или замены оборудования. Возникает также необходи-

мость ремонта обсадных труб и стенок скважины. Все эти работы (обслуживание, замена, ремонт) носят название *подземного ремонта скважины*.

Для подземного ремонта применяют специальное наземное и скважинное оборудование. Нефтегазопромысловое оборудование для эксплуатации, освоения и ремонта скважин, интенсификации добычи, сбора и подготовки нефти, газа и воды, поддержания пластового давления, механизации трудоемких и тяжелых работ включает сотни машин, механизмов, аппаратов и приспособлений с разными техническими характеристиками [7, 8].

1.5.1. Конструкция эксплуатационных скважин. Устьевое и скважинное оборудование для фонтанного способа добычи нефти и газа

Конструкция эксплуатационных скважин зависит от природных особенностей, количества эксплуатируемых продуктивных пластов (их может быть до 5), их режима функционирования (фонтанный, компрессорный, насосный), пластового давления, дебита (расхода) добываемых нефти, газа и пластовой воды, их химического состава, структуры геологических пород, через которые проходит скважина, от ее глубины и др.

Уже при бурении стенки скважины укрепляются обсадными колоннами в количестве от 3 до 5 в зависимости от структуры геологических пород и глубины скважины. Все обсадные колонны (начиная со второй) должны быть закреплены, т. е. подвешены с помощью наземного оборудования обвязки обсадных труб, называемого головкой скважины. Головка скважины представляет собой комплекс устройств в виде цилиндрического корпуса с двумя фланцами, которые называют колонными головками. Каждая обсадная колонна состоит из обсадных труб длиной 6–10 м, соединяемых между собой резьбой специального профиля. Верхняя труба обсадной колонны опирается с помощью клиньевых или муфтовых подвесок конической формы в конической расточке (седле) внутренней поверхности корпуса соответствующей колонной головки. К примеру, головка скважины большой глубины (более 5 км) для рабочего давления 70 МПа, предназначенная для обвязки пяти обсадных колонн диаметром 426, 377, 299, 219 и 168 мм, может иметь вертикальный габарит 2–3 м и массу 3–8 т. Внутри последней по счету обсадной эксплуатационной колонны опускается колонна насосно-компрессорных (подъемных) труб, наружный диаметр которых может выбираться из следующего ряда: 168, 140, 127, 114, 89, 73 и 60 мм. По насосно-компрессорным трубам нефть, газ и вода поднимаются из забоя скважины до ее устья. Длина этих труб 6–10 м, они соединяются между собой резьбой специального профиля. Одна колонна насосно-компрессорных труб может иметь трубы одного диаметра или состоять из двух-трех участков труб разного диаметра, причем более глубокие трубы имеют меньший диаметр. Наземное оборудование скважины образует ее устьевое оборудование. В колонном или сварном корпусе колонной головки имеются боковые фланцы или боковые отверстия с резьбой для

присоединения манифольдов – боковых патрубков и запорной арматуры (краны, задвижки). Внутри колонной головки располагаются подвески, соединенные с верхом трубы (обсадной или подъемной) резьбой, а также герметизирующие устройства.

Фланцы соединяются шпильками и гайками, применяют также металлические прокладки. Выше верхней колонной головки подъемных труб на фланце крепится *фонтанная арматура* скважины (фонтанная «елка»), которая может включать в себя тройники, крестовины, переводники, основную запорную арматуру, регулирующий дроссель, боковые отводы с запорной арматурой, манометры, термометры. Основная запорная арматура, как и запорная арматура на боковых отводах (манифольдах), обычно состоит из двух (иногда трех) последовательно соединенных задвижек, которые работают только в одном из двух режимов: закрыто–открыто. Таким образом, головка скважины предназначена для подвешивания обсадных колонн и колонн подъемных труб, для разобщения межколонных пространств, для проведения ряда технологических операций (нагнетание промывных растворов, ингибиторов коррозии и гидратообразования и др.), для установки противовыбросного оборудования – пресвентора (ов) (в процессе бурения скважины) и фонтанной арматуры (в процессе эксплуатации скважины).

Фонтанная арматура предназначена для герметизации устья скважины, контроля и регулирования режима ее эксплуатации, для проведения различных технологических операций при освоении, эксплуатации и ремонте скважин. Задвижки имеют дистанционное автоматическое управление (пневмопривод) и дублирующее ручное управление. Технические характеристики скважинных головок и фонтанной арматуры должны обеспечивать их надежную и долговечную эксплуатацию при рабочих давлениях до 70 МПа и даже иногда до 100 МПа. Рабочие потоки могут быть агрессивными и содержать механические примеси абразивной породы, температура потоков достигает иногда 100 °С (и даже 150–250 °С для определенных технологических операций).

Совершенствование промышленного оборудования высокого давления (устьевое и скважинное) происходит в направлении уменьшения его размеров и массы. Например, головку скважины, обычно соединенную на фланцах из множества колонных головок, можно изготовить в виде одного моноблока, который содержит внутри все устройства для подвешивания и герметизации труб, а также имеет отверстия для присоединения всех боковых манифольдов. В современных скважинах используют трубы и инструмент (приспособления) небольшого диаметра. Широко применяют быстроразъемные хомутовые соединения с металлическими кольцевыми прокладками, уплотняемыми внутренним давлением, в узлах оборудования высокого давления на нефтяных и газовых промыслах в северных районах и под водой, т. е. в экстремальных условиях, где ограничено время сборки и разборки, и это даст значительный эффект по сравнению с фланцевыми соединениями. В середине 60-х годов XX в. в США 90 % скважин имели по одной подъемной

колонны насосно-компрессорных труб. Остальные скважины были оборудованы двумя (90 %) и тремя (10 %) параллельными подъемными колоннами. Сейчас есть скважины, в которых используют до пяти подъемных колонн для одновременной добычи нефти из пяти продуктивных пластов. Подъемные колонны могут быть концентрично расположены одна в другой или могут быть параллельными. В этом случае диаметры подъемных труб должны быть равными 73, 60, 52, 48, 42, 33 мм. Иногда применяют для скважин в режимах фонтанирования или насосной откачки нефти подъемную колонну из сваренных между собой труб диаметром от 73 до 33 мм. Такая гибкая подъемная колонна длиной до 5,5 км «наматывается» на гигантский барабан диаметром 10 м.

Насосно-компрессорные (подъемные) трубы изготавливают из коррозионно-стойкой высокопрочной стали, концы труб соединяются специальной резьбой. Предложено много (особенно за рубежом) разновидностей резьбовых соединений и их типоразмеров для обсадных и подъемных труб (Американский нефтяной институт – API, «Hydril», «Spang Seal», «Extreme Line», «Buttress», «Hadry Griffin», «Vallourec», «Armco», «Atlas Bradford» и др.).

Часто на внутреннюю поверхность труб наносят защитные покрытия (лаки, эмали, стекло, эпоксиды) для борьбы с коррозией, отложениями солей и твердых парафинов. Чистота механической обработки внутренней поверхности (шероховатость) труб или слоев защитных покрытий не должна превышать 2–3 мкм (полирование), что особенно эффективно против отложений твердых парафинов. Применяют облегченные трубы из высокопрочных сплавов на основе алюминия и даже титана для глубоких скважин.

К конструкциям скважинного оборудования, располагаемого в нижней части скважины в призабойной зоне, предъявляются определенные требования. Небольшой диаметр подъемных труб ограничивает и наружный диаметр всего скважинного оборудования, которое крепится друг к другу резьбовыми соединениями. Соединения должны гарантировать герметичность и долговечность, а также при необходимости разборку (развинчивание) оборудования и его подъем из скважины. В комплект скважинного оборудования входят приспособления и устройства, которые могут быть использованы в будущем (например, после режима фонтанирования скважины требуется переход к компрессорной (газлифтной) добыче нефти, а потом к насосной откачке нефти). Комплекты скважинного оборудования различаются в зависимости от особенностей скважины, пластового давления нефти и газа и других факторов. Однако в любом случае комплект скважинного оборудования обычно включает в себя следующее оборудование (в направлении вниз к забою): клапан-отсекатель, циркуляционные клапаны, телескопическое соединение, разъединитель колонны, газлифтные клапаны, ингибиторные клапаны, скважинную камеру, пакер, фильтр. По высоте предусматриваются различные ниспадающие ниппели, замки и карманы, персводники, пробки, приспособления для захвата, поворота, опускания и подъема оборудования.

Клапаны-отсекатели предназначены для перекрытия подъемных труб фонтанирующих скважин при разгерметизации устья, при увеличении дебита скважин выше заданного, при возникновении пожара на устье. *Клапаны циркуляционные* применяют для сообщения и разобщения затрубного пространства с внутренней полостью подъемных труб при проведении различных технологических операций с целью освоения и эксплуатации скважин. *Клапаны ингибиторные* позволяют подавать из затрубного пространства в полость подъемных труб ингибиторы разного назначения. *Телескопическое соединение* служит для компенсации температурных изменений длины колонны подъемных труб. *Газлифтные клапаны* предназначены для автоматического регулирования поступления газа, нагнетаемого из затрубного пространства, в колонну подъемных труб при добыче нефти компрессорным (газлифтным) способом. *Скважинные камеры* применяют для посадки газлифтных и ингибиторных клапанов при эксплуатации нефтяных скважин фонтанным или газлифтным способами.

Пакеры предназначены для разобщения продуктивных пластов (если их больше одного) и изоляции эксплуатационной обсадной колонны от воздействия добываемой нефти и газа в процессе эксплуатации нефтяных, газовых и нагнетательных скважин, а также при проведении ремонтно-профилактических работ. Пакер – основной элемент скважинного оборудования. Он опускается в скважину на колонне подъемных труб и служит обычно опорой нижнего конца подъемной колонны. Пакер должен выдерживать максимальный перепад (вниз и вверх) давлений, действующих на него в экстремальных условиях и называемых рабочим давлением. *Якоря пакера* – это устройства, обеспечивающие заякоривание (фиксацию) самого пакера и посредством него всей колонны подъемных труб за внутреннюю поверхность обсадной колонны. Пакер соединяется с разъединителем колонны (длиной 1,5–3 м) для возможного отсоединения подъемных труб, установленных над пакером. Конструкции пакеров очень разнообразны, они могут иметь верхнее и нижнее заякоривающие устройства. Длина пакера может достигать 2–4 м и масса 100–140 кг.

Требования к конструкциям пакеров чрезвычайно жесткие. Обычно пакер является постоянным скважинным оборудованием, оставляемым в призабойной зоне скважины в течение долгого срока ее эксплуатации. Однако для скважин средней глубины применяют иногда пакеры съёмные, которые могут быть в принципе извлечены из скважины. Известные зарубежные фирмы – изготовители пакеров и другого устьевоего и скважинного оборудования: «Cameron», «Baker», «Brown», «Guiberson», «Halliburton», «Otis», «Camco» и др. Большинство изготовителей придерживаются стандартов Американского нефтяного института API, к тому же являющегося организацией, которая в настоящее время сертифицирует машины, инструменты и материалы в целом и отдельные изделия для нефтяной и газовой промышленности практически во всем мире.

1.5.2. Оборудование для газлифтного и насосного способов добычи нефти

Газлифтный (компрессорный) способ добычи нефти позволяет эксплуатировать скважины с высокой обводненностью и значительно искривленным стволом (рис. 1.8). Наиболее рационален замкнутый газлифтный цикл, при котором нагнетаемый в скважины газ многократно используется для осуществления газлифта («поднятия») нефти газом за счет снижения плотности газонефтяной смеси). Оборудование, установленное в начале эксплуатации скважины, позволяет обычно осуществить переход с фонтанного способа эксплуатации на газлифтный без подъема колонны труб. В низу скважины устанавливают, например, пять газлифтных клапанов на определенном расстоянии друг от друга. Под действием нагнетаемого газа сначала открываются все газлифтные клапаны. После пускового периода работа скважины происходит только через нижний газлифтный клапан, а остальные пусковые клапаны автоматически закрываются. Переходу на добычу нефти компрессорным способом предшествует обустройство промысла необходимым наземным технологическим оборудованием компрессорной и абсорбционной установки (газовые компрессоры высокого давления, газожидкостные сепараторы, теплообменники и холодильники, абсорберы, десорберы, фильтры-сепараторы, насосы, емкости, резервуары, трубопроводы и др.).

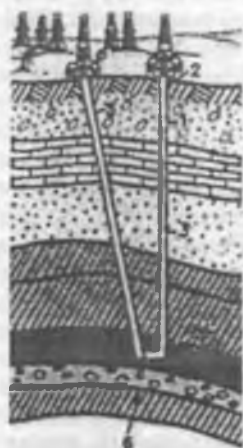


Рис. 1.8. Схема газлифта:

- 1 - добывающая скважина;
- 2 - ее устье; 3 - ствол;
- 4 - забой; 5 - нагнетательная скважина; 6 - башмак



Рис. 1.9. Станок-качалка

Эксплуатация нефтяных скважин **штанговыми насосами** – наиболее распространенный способ добычи нефти, охватывающий более 65 % действующего фонда скважин (российские данные 1999 г.). Современными штанговыми насосными установками можно добывать нефть из одного или двух продуктивных пластов скважины глубиной до 3,5 км с дебитом нефти от нескольких кубометров до нескольких сотен кубометров в сутки.

Штанговая насосная установка состоит из наземного станка-качалки, устьевых сальника, колонны насос-

ных штанг, колонны подъемных труб и скважинного насоса, который крепится к нижней подъемной трубе. Станок-качалка (рис. 1.9) имеет раму, стойку, баланси́р с поворотной головкой, траверсу с шатунами, редуктор с кривошипами и протнвовесами, электродвигатель и сменные шкивы для изменения числа качаний. Масса станков-качалок может быть от 3,3 до 14,5 т при высоте от 2,8 до 6,2 м. Длина хода насоса от 0,6 до 6 м. Соединительным звеном между наземным приводом поступательно-возвратного действия и скважинным насосом служит колонна соединяемых на резьбе насосных штанг. Их изготавливают из легированных сталей длиной от 1 до 8 м, штанга имеет круглое сечение диаметром 12–28 мм, на концах штанги нарезана метрическая специальная резьба для соединения штанг муфтами. Скважинный штанговый насос представляет собой вертикальную конструкцию одинарного действия объемного принципа с неподвижным цилиндром и подвижным металлическим плунжером и шариковыми клапанами. Периодически совершаемые перемещения вверх-вниз и последовательные открытие и закрытие клапанных (нижнего и верхнего) узлов седло-шарик обеспечивают движение жидкости под создаваемым давлением снизу вверх до устья скважины. Длина плунжера 1,2–6,0 м, напор насоса 700–3500 м столба жидкости, длина насоса от 4,0 до 9,2 м, масса до 135 кг.

Эксплуатация нефтяных скважин *погружными бесштанговыми насосами* широко распространена для откачки из нефтяных скважин (в том числе и наклонных) пластовой жидкости, содержащей нефть, воду, газ и механические примеси. Подача погружного центробежного электронасоса может быть 25–1250 м³/сут, напор 1000–2000 м столба жидкости, мощность двигателя 20–360 кВт при скорости вращения ротора 3000 об/мин. Длина насосного агрегата с электродвигателем 15–35 м при длине только насоса 8–20 м, масса агрегата 0,6–1,9 т при массе только насоса 0,3–0,8 т. Установка состоит из погружного насосного агрегата, электрокабеля, наземного электрооборудования (трансформаторная комплектная подстанция). Насосный агрегат, состоящий из погружного многоступенчатого насоса и маслянаполненного электродвигателя с гидрозащитой, спускается в скважину на колонне подъемных труб. Ниже насоса могут устанавливаться фильтр и газосепаратор. Насос собирается из двух-четырёх секций с одинаковой длиной корпусов (2, 3 и 5 м), валы секций соединяются шлицевыми муфтами. Число ступеней (рабочее центробежное колесо и направляющие элементы) в секциях может быть от 34 до 192, общее число ступеней достигает 180–400. Погружные герметичные трехфазные асинхронные электродвигатели в нормальном и коррозионном исполнении работают в среде пластовой жидкости температурой до 110 °С, содержащей нефть и воду в любых пропорциях, сероводород до 1,25 г/л (коррозионное исполнение), механические примеси до 0,5 г/л, свободный газ по объёму не более 50 %, гидростатическое давление в зоне двигателя не более 20 МПа. Гидрозащита электродвигателя требует применения специальной барьерной жидкости плотностью до 2000 кг/м³, обладающей физико-

химическими свойствами, которые исключают ее перемешивание с пластовой жидкостью скважины и маслом в полости электродвигателя.

Для эксплуатации малодобитных ($4-16 \text{ м}^3/\text{сут}$) нефтяных скважин применяют *погружные диафрагменные электронасосы*, спускаемые на подъемных трубах. Длина агрегата $2,7 \text{ м}$, масса $1,4-2,7 \text{ т}$, мощность двигателя $2,5 \text{ кВт}$ при скорости вращения ротора 1500 об/мин . Погружной диафрагменный насос выполняется в виде вертикального моноблока, включающего асинхронный электродвигатель, конический редуктор и плунжерный насос с эксцентриковым приводом и возвратной пружиной. Эти узлы расположены в общей камере, заполненной маслом и герметично изолированной от перекачиваемой среды резиновыми диафрагмой (в верхней части) и компенсатором (в нижней части). В контакт с перекачиваемой жидкостью вступают только всасывающий и нагнетательный клапаны, расположенные в головке над диафрагмой.

На малодобитных месторождениях при высокой вязкости нефти в пластовых условиях успешно применяют *погружные винтовые электронасосы*. Однако их можно также использовать для добычи нефти обычных вязкости и газосодержаний. Номинальная подача насоса $16-200 \text{ м}^3/\text{сут}$, его мощность $5-32 \text{ кВт}$ при скорости вращения ротора 1500 об/мин . Длина погружного агрегата $8,5-13,7 \text{ м}$, масса $0,3-0,7 \text{ т}$. Винтовой насос относится к насосам объемного принципа ротационного действия. Рабочие органы насоса — геликоидальные роторы с правым и левым направлениями спирали при вращении образуют замкнутую свободную полость, в которую с помощью впускного клапана входит перекачиваемая жидкость. Свободная полость с жидкостью при дальнейшем вращении роторов сообщается с зоной выпускного клапана, через который жидкость выталкивается из насоса. Рабочие органы винтовых насосов изготавливаются с небольшими зазорами, которые и создают необходимую герметизацию. Имеется кинематическая связь для открытия и закрытия клапанов при определенном угле поворота ротора.

Блочные установки гидропоршневых насосов предназначены для добычи нефти из двух-восьми кустовых наклонных скважин при плотности нефти до 870 кг/м^3 , содержащей до 99% воды, до $0,1 \text{ г/л}$ механических примесей, до $0,01 \text{ г/л}$ сероводорода, и температур пласта до 120°C , содержание свободного газа на приеме насоса не допускается (данные 1990 г.). Подача одного гидропоршневого агрегата до $25 \text{ м}^3/\text{сут}$, всего блока до $150 \text{ м}^3/\text{сут}$. Установка состоит из скважинного и наземного оборудования. Рабочая жидкость (вода или нефть) от наземных силовых насосов высокого давления (трех- или пятиплунжерных) поступает через оборудование устья скважины в кольцевое пространство между эксплуатационной обсадной колонной и колонной подъемных труб, к нижней из которой подвешен глубинный гидроприводной агрегат (насос и гидропривод). Нижняя часть насоса опирается на пакер и проходит через него в забой с нефтью. Рабочая жидкость под давлением проходит через отверстия в корпусе гидропривода в одну из его рабочих полостей и создает усилие, увлекающее поршень гидропривода и соединенный

с ним поршень насоса вверх или вниз. То есть поршень гидропривода и поршень насоса, находящиеся на одном штоке, осуществляют возвратно-поступательные движения каждый в своем цилиндре. При движении штока вверх в цилиндре насоса осуществляется всасывание откачиваемой нефти из забоя. При достижении штока верхнего положения происходит автоматическое переключение клапанов в цилиндрах гидропривода и насоса. После этого рабочая жидкость двигает поршень гидропривода вниз, вместе с ним вниз движется поршень насоса в своем цилиндре и осуществляется выдавливание-нагнетание добываемой нефти в колонну подъемных труб выше уровня расположения гидропоршневого агрегата. Добываемая нефть поднимается под давлением, создаваемым в цилиндре насоса, до устья скважины.

1.5.3. Оборудование для подземного ремонта скважин

Оборудование для ремонта эксплуатируемых скважин образует большую группу разнообразного скважинного оборудования и приспособлений, а также наземного оборудования [1]. С его помощью проводят промывочно-продавочные работы, нагнетание различных жидкостей при гидравлическом разрыве пластов и гидроструйной перфорации, солянокислотной обработке призабойной зоны, депарафинизации скважин, термической обработке пласта и др. Его используют при спуске и подъеме на проволоке (канате или кабеле) приборов и приспособлений для гидродинамических исследований скважин и для скважинных работ по установке и пуску, замене и съему скважинного оборудования. При необходимости проводят извлечение оставшихся в скважине колонн труб и скважинного оборудования, а также другие спускоподъемные операции. Наземное оборудование обычно монтируется на самоходной транспортной базе автомобиля или трактора.

Особенности ремонта скважин под давлением. Скважина работает в режиме фонтанирования нефти и газа. По мере ее эксплуатации в связи с отбором из залежи нефти (газа) давление в забое уменьшается. В нефтяных скважинах это происходит и по причине ухудшения фильтрации нефти из залежи в призабойную зону из-за отложения в призабойной пористой породе различных твердых осадков, песка, солей, парафинов. Проницаемость пористой породы уменьшается, и приток нефти в забой сокращается. В таких случаях и начинают различные технологические операции вторичного воздействия на забой: кислотные промывки осадков в забое, пескоструйную перфорацию и гидравлический разрыв призабойного пласта. Основная цель таких операций — восстановить или увеличить проницаемость призабойной пористой породы, обеспечить приток нефти в забой и увеличить дебет фонтанирующей скважины. С другой стороны, периодически требуется очистка внутренних стенок колонны подъемных труб и скважинного оборудования от слоя песка, солей и парафина. В настоящее время широко применяется также специальная техника для ремонта нефтяных и газовых скважин под давлением.

ем (Snubbing Unit) как в режиме закрытой скважины, так и в режиме ее эксплуатации, в том числе и на морских скважинах [1]. Эта техника в принципе была опробована в США еще в 1928 г., потом была усовершенствована и в 70-80-х годах XX в. получила распространение в мире. К концу 80-х годов XX в. уже применялось более 120 таких установок.

Установка фирмы «Otis» позволяет производить на действующей скважине под давлением следующие технологические операции: очистку подъемных труб и скважинного оборудования; удаление осадков, солей, парафина циркуляцией соответствующих растворов; монтаж внутри колонны подъемных труб дополнительного оборудования; удаление осадков, солей, парафина из колонны; разбуривание загрязненного забоя; посадку нового пакера; пуск скважины после ремонта; спуск различного скважинного оборудования и инструментов; подъем из скважины обрванных труб, приспособлений и др. Такая техника позволяет также увеличить нефтеотдачу пласта и продлить время его эксплуатации. Установка изготавливается в блочном автомобильном исполнении, она может транспортироваться на специальном автомобильном прицепе. Основные узлы установки: блок устройств безопасности и герметизации, монтируемый непосредственно на фонтанную арматуру скважины (задвижки и превенторы); блок устройств для спускоподъемных операций (мачта, гидравлическое подъемно-спусковое устройство, ротор, лебедка); блок гидропривода и гидроуправления с дизельным двигателем; блок для размещения подъемных труб малого диаметра, соединяемых друг с другом резьбой.

Применяются также установки с ремонтной колонной из сваренных труб диаметром 19–89 мм в виде гибкой колонны [1]. Колонна гибких труб (КГТ), безмуфтовая длинномерная труба длиной до 5 км и более, наматываемая на барабан, или *колтюбинг* (Coiled Tubing), а также колтюбинговое оборудование незаменимы и для наклонных, и для горизонтальных скважин. Установки предназначены для работы на нефтяных и газовых фонтанирующих скважинах глубиной до 7 км на суше и на море при рабочем давлении 20–35 и даже до 100 МПа. Применение таких установок позволяет продлить срок эксплуатации скважин в режиме фонтанирования и увеличить общее количество нефти и/или газа, добытое в режиме фонтанирования, при этом время ремонтных работ на скважине уменьшается обычно в 5–7 раз. В США технология КГТ применяет трубы диаметром до 89 мм, в стадии освоения трубы до 114 мм и более.

Новизна технологии КГТ состоит в использовании долговечного малоциклового нагружения труб за пределами упругости материала, труба изгибается с образованием только пластических деформаций (ресурс работы до 150 скважиноопераций). Стоимость установок на основе КГТ (в том числе и агрегата спуска-подъема труб) высока (за рубежом фирмы не публикуют результаты своих научных работ), в настоящее время в США и Канаде применяют более 500 таких установок, в то время как в России — около сотни импортных

установок и их отечественных аналогов. Большой эффект гибкие трубы дают также при бурении скважин без их «глушения» буровым раствором, в том числе наклонных и горизонтальных скважин, а также при доразработке старых месторождений, при восстановлении малодебитных и бездействующих скважин. Колтубинг уже может заменять многие традиционные буровые технологии. Сегодня основными производителями и поставщиками оборудования и услуг по обслуживанию скважин гибкими трубами являются фирмы «Hydra Rig», «Stewart and Stevenson», «Baker Hughes», «Schlumberger», «Hulliburton», «Arco», «Tenaris Coiled Tubes», «Hydraulic Power Technology», «Foremost Industries», «Crown Energy Technologies», «National Oilwell Varco» и др. Некоторые аналоги легкого и среднего типоразмеров такой техники с 2000 г. начал производить и ряд российских и белорусских предприятий.

1.5.4. Морская добыча нефти и газа

Основным отличием современной разведки и добычи нефти и газа с точки зрения географии и экономики от предыдущих периодов наряду с прогрессом внедряемых методов по повышению нефтегазоотдачи пластов на существующих месторождениях является переход к освоению глубокозалегающих и низкокондиционных месторождений, находящихся в основном в труднодоступных и малоосвоенных районах мира. Это увеличивает затраты на разведку, бурение и добычу в 3–5 раз по сравнению с предыдущими периодами. В конце 1960-х годов начался новый перспективный этап морской добычи нефти и газа. К этому времени были открыты крупные месторождения нефти в Северном море. Великобритания из импортера нефти превратилась в крупного экспортера. Уже в 1983 г. она добыла 115 млн т и в настоящее время входит в число крупнейших стран – производителей нефти.

Североморская нефть «Brent» по котировкам международных нефтяных бирж – маркерная нефть, поэтому от ее биржевой цены по сложившейся традиции на международных биржах определяются цены многих других видов нефти, например российской. Это легкая и малосернистая нефть, продаваемая на мировых рынках по высоким ценам. Однако следует учитывать, что удельные затраты на разведку и добычу нефти в Северном море к концу 1970-х годов были в 25–27 раз больше, чем на Ближнем и Среднем Востоке. По состоянию на август 2000 г. морская добыча в странах Западной Европы составила 324 млн т нефти и газоконденсата, или около 25 % от мирового показателя, при этом 88 % этого объема приходилось на Норвегию и Великобританию. В настоящее время продолжают интенсивные работы по разведке и освоению *континентального шельфа* во многих регионах мира. В них участвуют крупнейшие нефтяные компании США, Японии, Великобритании, Норвегии, Германии, Нидерландов и других стран. Примером этого могут быть также международные проекты разведки и добычи нефти в Каспийском море и на сахалинском шельфе.

Более 85 % общих ресурсов нефти и газа российского шельфа сосредоточено в арктических морях. Проблемы освоения нефтяных и газовых месторождений (например, гигантского Штокмановского с запасами более 3 трлн м³ газа, расположенного в 500 км от берега в Баренцевом море, и нескольких месторождений, уникальных по возможным запасам нефти до 5 млрд т и газа до 10 трлн м³, в южной части Карского моря) на шельфе замерзающих морей России и анализ возможных технических решений неизбежно приведут разработчиков к созданию подводной технологии бурения, добычи, эксплуатации и ремонта скважин с помощью подводного бурового комплекса (автоматическая буровая установка с дистанционным управлением или подводное буровое судно). К примеру, один из мировых лидеров в использовании подводных технологий для разработки и эксплуатации морских нефтегазовых месторождений – компания «Norsk Hydro» (Норвегия) уже построила первую подводную добывающую установку на шельфе Норвегии, которая связана подводным газопроводом с берегом.

Вероятно, подводные технологии с применением морской платформы или без нее – это будущее нефтегазовой отрасли для морской добычи нефти и газа. Такие зарубежные технологии могут стать возможными и в России при освоении Штокмановского газоконденсатного месторождения. Во время первой фазы этого проекта планируется строительство завода по сжижению природного газа (СПГ) производительностью 7,5 млн т в год. Для этого предстоит проложить морской газопровод длиной 550 км Штокман–Териберка (около Мурманска) с отгрузкой СПГ на внешний рынок. Это будет второй завод по сжижению СПГ в России. Стоимость проекта первой фазы освоения Штокмановского газоконденсатного месторождения оценивается в 15 млрд долл. США.

В июле 1999 г. добыта первая российская морская нефть в рамках международного проекта «Сахалин-2» (США, Япония, Великобритания, Нидерланды, Россия) на основе соглашения о разделе продукции (СРП). Планируются также разведка и добыча нефти и газа по проектам «Сахалин-3, 4 и 5». Проект «Сахалин-2» предусматривает два этапа. На первом этапе бурение и добыча нефти и газа на Пильтун-Астохском морском нефтегазовом месторождении (ПА) осуществляется с помощью трех морских платформ ПА-А, ПА-В и ПА-С. Первая морская платформа А представлена нефтедобывающим комплексом «Витязь». Комплекс состоит из четырех объектов: платформы «Моликпак» («Molikpak») стоимостью около 750 млн долл. США, двухкилометрового подводного нефтепровода, плавучего нефтехранилища для приема и отгрузки нефти, пришвартованного к одноякорному морскому причалу. Нефть, добываемая с платформы «Моликпак», подается по подводному нефтепроводу в емкости плавучего нефтехранилища – танкера «Оха» для последующей перегрузки нефти в экспортные танкеры-челноки. Вместимость танкера-хранилища около 158 тыс. т нефти, его длина 274 м, ширина 48 м, высота борта 23 м, высота осадки 16 м. Платформа «Моликпак» установлена на расстоянии

16 км от берега на глубине моря 30 м. Планируется ее годовая производительность по нефти 4,4 млн т и по газу 0,7 млрд м³. Схема с использованием танкера-хранилища является временной. Она используется в навигационный период и до начала работы других платформ. В будущем начнут свою работу платформа В годовой производительностью 4,4 млн т нефти и 1,2 млрд м³ газа и платформа С годовой производительностью 2,2 млн т нефти и 0,6 млрд м³ газа. Платформа В соединяется с платформой А подводными трубопроводами длиной 24 км, диаметром 406 мм для нефти, диаметром 324 мм для газа и диаметром 406 мм для пластовой воды. Платформа С соединяется с платформой В подводными трубопроводами длиной 11 км, диаметром 219 мм для нефти, диаметром 324 мм для газа и диаметром 273 мм для пластовой воды. От платформы В до берега будут проложены нефтепровод и газопровод длиной 15 км. Далее по наземным трубопроводам длиной 172 км, диаметром 559 мм (нефтепровод) и диаметром 610 мм (две нитки газопроводов) нефть и газ поступают на береговой технологический комплекс (БТК) для предварительной подготовки.

Второй этап проекта «Сахалин-2» – это освоение морского газоконденсатного Лунского месторождения (ЛУН) с помощью платформ ЛУН-А и ЛУН-В. Платформа А располагается в 13 км от берега, ее годовая производительность по газу 17,4 млрд м³ и по конденсату 1,8 млн т. Платформа В с годовой производительностью по газу 4,1 млрд м³ и по конденсату 0,25 млн т соединяется подводным газопроводом диаметром 508 мм с платформой А. На берегу прокладываются газопровод диаметром 1067 мм до БТК и от БТК – на расстояние 594 км нефтепровод диаметром 559 мм и газопровод диаметром 1118 мм на юг острова Сахалин. Здесь размещаются береговой терминал для экспортной отгрузки нефти танкерами и завод сжижения природного газа СПГ для дальнейшего его экспорта в танкерах-метановозах. По проекту планировался ежегодный экспорт до 18 млрд м³ газа в виде СПГ и до 12 млн т нефти. Пуск в эксплуатацию *первого в России завода сжижения природного газа* был в феврале 2009 г. (первоначальная стоимость завода была более 3 млрд долл. США) стал одним из крупнейших в мире с годовой мощностью 9,6 млн т СПГ (два модуля).

Компания «Royal Dutch Shell» (данные конца 2009 г.) планирует разместить у северо-западного побережья Австралии самое крупное в мире плавучее сооружение (намного превосходящее размерами военный авианосец) – первый в мире *плавучий завод по сжижению природного газа*. Всего эта компания может заказать 10 таких заводов стоимостью по 5 млрд долл. США. Конструкционная масса каждого сооружения 600 тыс. т, длина 480 м, ширина 75 м, мощность 3,5 млн т СПГ в год. Ожидается, что стоимость таких плавучих заводов СПГ вдвое дешевле и срок введения в эксплуатацию вдвое быстрее по сравнению с наземными существующими заводами СПГ.

1.6. Промысловая подготовка нефти и газа к транспорту

Подготовка нефти и газа к транспортировке объединяет десятки разных процессов: сепарацию нефти и газа, обезвоживание и обессоливание нефти, стабилизацию сырой нефти, осушку и очистку газа, извлечение из газа этана и более тяжелых углеводородов, стабилизацию сырого газового конденсата и др. [1–3, 5, 6, 8, 9]. Обычно эти процессы осуществляют на промыслах (первая стадия подготовки к транспорту) и на газоперерабатывающем заводе (ГПЗ) и нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ) (вторая стадия подготовки к переработке). Стабилизированная обезвоженная и обессоленная нефть и стабильный газовый конденсат являются сырьем НПЗ, а углеводородные газы (даже «сухой» природный газ) – сырьем ГПЗ. Товарной продукцией ГПЗ является осушенный, очищенный углеводородный газ – промышленное и бытовое топливо, от которого отделяется фракция легких углеводородов C_2 – C_3 для получения этановой фракции, широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) или пропан-бутановой фракции C_3 – C_4 и т.п. Фракции легких углеводородов C_2 и C_3 – C_3 служат незаменимым сырьем нефтехимии. Газовые конденсаты с высоким содержанием парафинов также являются сырьем нефтехимии. Сернистые соединения, извлеченные из углеводородов, используют для производства элементарной (газовой) серы. Из очищенного газа можно извлекать гелий, аргон и другие редкие инертные газы.

1.6.1. Подготовка нефти

Вместе с добываемой сырой нефтью из скважины выносятся углеводородный газ, пластовая вода, механические примеси, соли и др. В задачу промысловой подготовки нефти входит отделение от нефти основной части газа, воды, механических примесей и солей и доведение ее качества по их содержанию до требований стандартов на товарную нефть, готовую к транспорту и переработке (больше распространены классы, типы, группы и виды нефти по технической классификации в ГОСТ Р 51858–2002).

В зависимости от масштаба месторождения, режима функционирования скважин, обводненности нефти, содержания газа и солей, степени обустройства промысла необходимыми технологическими установками применяются разнообразные схемы сепарации нефти от попутного нефтяного газа, обезвоживания и обессоливания нефти, удаления из попутного нефтяного газа сернистых соединений. От сырой нефти отделяют нежелательные примеси (газ, вода, соли и др.), т. е. стабилизируют нефть и получают так называемую стабильную нефть, готовую к транспорту на крупные НПЗ. На промыслах нефть проходит узлы многоступенчатой сепарации для отделения попутного газа путем ступенчатого понижения давления процесса (обычно 2–3 сепарационные ступени, но иногда даже до 7, как на одном из месторождений на юге Ирана). Нефть и попутный газ от группы (куста) скважин поступают на автоматизированные замерные установки для определения дебета каждой сква-

жины. Попутный нефтяной газ собирается по сети газопроводов и направляется на комплексную газоперерабатывающую установку, расположенную на крупном промысле или на ГПЗ, который может располагаться в 50–120 км от места добычи газа. До сих пор на российских промыслах сжигают до 20–30 % попутного нефтяного газа, в то время как по законодательству многих стран, например США, требуется высокий уровень обустройства нефтегазопромыслов, исключающий сжигание нефтяного газа.

В зависимости от обводненности нефти ее обезвоживание и обессоливание проводят либо на *промысловом пункте сбора и подготовки нефти, газа и воды*, либо при небольшой обводненности сырую нефть транспортируют на *центральную установку стабилизации нефти (ЦУСН)*, которая может располагаться на удалении 30–80 км от места добычи нефти. Иногда целесообразно объединить на одной промышленной площадке ГПЗ и ЦУСН. Если обводненность добываемой нефти велика и отделяемую воду вновь используют для закачки в нефтяные пласты, то обезвоживание нефти производят на промысле, для чего применяют блочные сепарационные установки для отделения от нефти попутного газа и свободной воды. Такие установки делают и замер количеств нефти, газа и воды. Сепарация нефти и газа до недавнего времени осуществлялась обычно в непосредственной близости от мест добычи. Новая насосная технология фирмы «Зульцер» («Sulzer») позволяет проводить эту операцию на централизованных сборных пунктах. Разработанные этой фирмой геликоидальные осевые многофазные насосы позволяют транспортировать на большие расстояния нефть с различным содержанием газа (до 95 об. %). Это многоступенчатые насосы, в которых каждая ступень или компрессионная камера состоит из вращающегося геликоидального осевого колеса и невращающегося направляющего аппарата.

Нефть подготавливают к переработке в два этапа: на нефтепромысле (НП) и на НПЗ. На НП вначале в отстойниках отделяется пластовая вода. Вода и нефть взаимно нерастворимы, поэтому основная часть пластовой воды легко отделяется от нефти. Но при интенсивном перемешивании вода и нефть образуют дисперсионную смесь (эмульсию воды в нефти), разделение которой в обычных отстойниках не происходит из-за малого размера частиц диспергированной воды. Эмульсия воды в нефти разделяется в специальных аппаратах – электродегидраторах в два приема: первая стадия – на НП, вторая стадия – оставшаяся часть воды (около 0,2–1,0 мас. % на нефть) доизвлекается на НПЗ. Большинство минеральных солей ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$ и др.) растворены в воде, поэтому они также в два приема удаляются из нефти при ее обезвоживании. После промысловой подготовки содержание солей снижается до 40–1800 мг/л при остаточном содержании воды 0,2–1,0 мас. %. Окончательное обезвоживание и обессоливание нефти завершается на НПЗ до содержания солей не более 5 мг/л и воды не более 0,2 мас. %. Попутный нефтяной газ отделяют в сепараторах высокого и низкого давления гравитационным разделением. В нефти остается в растворенном состоянии 0,5–

1,5 мас. % углеводородов (до бутана включительно), которые извлекают на стадии стабилизации нефти на ЦУСН или на НПЗ. В течение долгого периода эксплуатации нефтяного месторождения происходит изменение качества добываемой нефти: уменьшается количество и состав попутного нефтяного газа, увеличивается обводненность нефти и содержание солей, что требует изменений в технологической схеме промысловой подготовки нефти и газа.

1.6.2. Подготовка газа

Подготовка газа на газовых и газоконденсатных месторождениях имеет ряд особенностей. Уменьшение пластового давления в течение времени эксплуатации снижает давление сырого газа на входе в установку его подготовки. Для поддержания требуемого давления приходится со временем устанавливать дополнительное оборудование (дожимные компрессоры, насосы, сепараторы). Изменяется во времени и состав добываемого газа по мере падения пластового давления. Растет концентрация легких (до C_4) и падает концентрация тяжелых (C_5 и выше) углеводородов в газе и газовом конденсате. Общим принципом выбора схемы подготовки и переработки газа является их *двухступенчатость*. На первой ступени проводят промысловую подготовку газа для отделения капельной влаги, для его осушки и очистки от азота, углекислого газа и сернистых соединений, а на газоконденсатных месторождениях – для отделения от газа сырого газового конденсата и его стабилизации с целью подготовки газа и газового конденсата к транспорту в крупные центры переработки – ГПЗ и НПЗ.

Газ выносит из скважины взвешенную капельную жидкость (газовый конденсат и воду) и мелкие частицы горной породы, т. е. он является дисперсной системой с жидкой и твердой фазами. Для их отделения применяют физическую сепарацию в гравитационных, инерционных, центробежных и низкотемпературных сепараторах. Выбор типа сепаратора зависит от предъявляемых требований к процессу и от исходных характеристик газового потока. Смесь конденсата и воды со сборных пунктов и сепараторов поступает в разделители-отстойники, где воду отделяют от сырого газового конденсата. Стабилизацию сырого газового конденсата с целью удаления из него наиболее легких углеводородов C_3 – C_5 проводят в стабилизаторах – ректификационных колоннах. Стабильный газовый конденсат должен иметь давление насыщенных паров не более 67–93 кПа (500–700 мм рт. ст.) для его дальнейшей транспортировки в железнодорожных цистернах.

Природный газ, подаваемый в магистральные газопроводы, должен отвечать требованиям действующих стандартов: он не должен вызывать коррозию трубопроводов, арматуры, приборов и т.п., качество газа должно обеспечить его транспорт в однофазном газообразном состоянии, т. е. в газопроводе не должны образовываться углеводородная жидкость, водяной конденсат и газовые гидраты.

Влагосодержание углеводородных газов, воздуха и других газов оценивается абсолютной влажностью (в граммах водяных паров на 1 м^3 газа) и относительной влажностью (в процентах или в долях единицы), а также температурой точки росы (точкой росы) [9]. Присутствие в природном газе влаги во время его транспортировки может приводить к нежелательным явлениям: образованию капельной влаги при компримировании газа, появлению гидратных твердых соединений (микрокристаллов льда), забивающих газопроводы, арматуру и приборы контроля. Поэтому углеводородные и другие газы подвергают осушке, и мерой глубины такой осушки является точка росы – температура, при которой в газе начинает образовываться капельная влага (ГОСТ 20061–84). В борьбе с образованием газовых гидратов широко применяют ингибирование газа (введение ингибитора в поток газа). В качестве ингибиторов широкое распространение получили метанол (опасен, ядовит) для борьбы с гидратообразованием и гликоли (диэтиленгликоль и др.) для осушки газа. Для абсорбционной осушки природного и других углеводородных газов можно применять различные поглотители влаги, среди них распространены гликоли в виде высококонцентрированных растворов (99 % и более): этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ). Абсорбционная осушка газа осуществляется в колонных аппаратах – абсорберах. Некоторые показатели качества природного газа, подаваемого в магистральные газопроводы, приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2 Показатели качества природного газа

Показатель	Климатический район			
	уличный		подземный	
	I	II	I	II
Точка росы газа по влаге, °С, не выше	0	-5	-10	-20
Точка росы газа по углеводородам, °С, не выше	0	0	-5	-10
Содержание, г/м ³ , не более:				
механических примесей	0,003			
сероводорода	0,02			
меркаптанов	0,036			

Летний период I длится с 1 мая по 30 сентября и зимний период II – с 1 октября по 30 апреля. Для северных месторождений влагосодержание подаваемого в газопроводы газа должно составлять 0,022 г/м³ (зимний период) и 0,044 г/м³ (летний период), которые соответствуют точкам росы минус 25 и минус 15 °С при давлении в газопроводе 5,5 МПа и при давлении 7,5 МПа – соответственно минус 23 и минус 14 °С.

Некоторые показатели качества стабильного газового конденсата для транспортировки железнодорожным транспортом и по трубопроводам представлены в табл. 1.3.

Для полной оценки товарного качества стабильного газового конденсата необходимо также определять и следующие характеристики: фракционный состав, содержание сернистых соединений, ароматических углеводородов и высококипящих парафиновых углеводородов, температуру застывания и др.

Таблица 1.3. Показатели качества стабильного газового конденсата

Показатель	Для установок стабилизации	Для промыслов
Температура начала кипения, °С, не ниже	30	
Давление насыщенных паров, кПа (мм рт.ст.), не более:		
летний период	67 (500)	
зимний период	93 (700)	
Содержание, мас. %, не более:		
воды	0,03	0,5
механических примесей	0,005	0,1
Содержание хлоридов, мг/л, не более	15	—
Содержание общей серы, мас. %	Не нормируется, определение обязательно	
Плотность при 20°C, кг/м ³	То же	

1.7. Транспорт нефти и газа

Большинство месторождений нефти и газа удалено от мест их переработки и потребления товарной продукции нефтегазопереработки. Подготовленную на нефтепромысле нефть транспортируют на НПЗ одним из следующих видов транспорта – трубопроводным, железнодорожным и водным (морским и речным) [1, 10–15].

1.7.1. Трубопроводный транспорт

В СССР была создана гигантская *трубопроводная система* для транспортировки нефти и газа по всей территории СССР и для экспорта в страны Западной Европы, при этом протяженность *нефтепроводов* превышала 50 тыс. км, а протяженность *газопроводов* была около 146 тыс. км при максимальной дальности транспортировки газа до 5 тыс. км (Уренгой–Запад, Ямал–Запад и др.). Региональные и магистральные *нефтепроводы* в настоящее время объединены в России в АК «Транснефть» с крупнейшим в мире экспортным нефтепроводом «Дружба» протяженностью более 5,4 тыс. км (общая длина всех трубопроводов Западной Европы составляет около 2,5 тыс. км). Российские газопроводы входят в ОАО «Газпром», значительная часть добываемого природного газа подается в страны СНГ и Западной Европы. По трубопроводам транспортируются и нефтепродукты, например, протяженность системы *нефтепродуктопроводов* АК «Транснефтепродукт» в настоящее время составляет около 20 тыс. км; она подключена к 13 крупнейшим НПЗ России; в 1999 г. по ним транспортировано около 22 млн т нефтепродуктов. Таким образом, в СССР и России была создана уникальная по протяженности, производительности и сложности крупнейшая в мире система магистральных *трубопроводов* для транспортировки газа, нефти и нефтепродуктов, *длина магистралей достигла 215 тыс. км, в том числе 160 тыс. км маги-*

стральных газопроводов (на 1995 г. американская система составляла 94 тыс. км). Промысловые трубопроводы имеют еще большую длину – 300 тыс. км.

Трубопроводный транспорт нефти и газа – наиболее экономичный и экологически предпочтительный вид транспорта. В СССР около 85 % добываемой нефти перекачалось по нефтепроводам. Диаметр крупных трубопроводов достигает 1,2–1,4 м. *Магистральные нефте- и газопроводы* включают в себя собственно *те трубопроводы* (рис. 1.10), проложенных обычно под землей, хотя имеются участки трубопроводов и на поверхности, *насосные перекачивающие станции* через 100–250 км для нефти и нефтепродуктов, *компрессорные станции* через 80–120 км для природного газа, *резервуарные парки* для нефти, *установки для подогрева* высоковязких и *высокозастывающих* нефтей, *линии диспетчерской связи* по всей трассе трубопровода, *устройства защиты труб от коррозии*, *противопожарные и противоаварийные средства*, *службы обслуживания и ремонта* и др. Давление нагнетания, развиваемое нефтяными насосными станциями, составляет обычно 5–8 МПа, а давление нагнетания газовых компрессорных станций – 8–12 МПа (до 25 МПа) и снижается по мере движения нефти и газа по трубопроводу из-за гидравлических сопротивлений трубопроводной системы.

Для магистральных трубопроводов применяются трубы отечественного и зарубежного (ФГ, Италия, Япония) производства наружным диаметром 530, 720, 820, 1020, 1220 и 1420 мм, толщиной стенки от 8 до 32–48 мм и длиной до 18 м. Применяется разнообразная *трубопроводная арматура* (запорные краны шаровые и пробковые, запорные вентили и задвижки, регулирующая и предохранительная арматура, обратные клапаны). Например, *запорный шаровой кран* для магистральных газопроводов модели 11с(6)747р с пневмогидроприводом и условный диаметр 1400 мм и условное давление 12,5 МПа имеет длину 3,7 м и высоту 5,5 м. На магистральных нефтепроводах обычно используют *запорные клиновые задвижки с электроприводом* на условное



Рис. 1.10. Строительство нефтепровода

давление 6,4; 7,5 и 8 МПа и условный диаметр трубопровода 350, 700, 800, 1000 и 1200 мм. К примеру, габариты задвижки модели 30с905нж на условный диаметр 1200 мм составляют 1,9 м (длина) и 6,1 м (высота).

На магистральных газопроводах компрессорные станции комплектуются *центробежными компрессорами* с газотурбинным приводом или электроприводом. Отечественные и зарубежные *турбокомпрессоры* могут иметь единичную производительность 4–20 млрд м³/год, скорость вращения вала турбокомпрессора до 5200–8200 об/мин и мощность 10–25 МВт. *Электроприводные компрессоры* имеют производительность 5–14 млрд м³/год, скорость вращения вала электродвигателя 1500–3000 об/мин и вала компрессора 4800–8000 об/мин, мощность 4–12 МВт и общую массу агрегата 50–80 т. На технические нужды магистральных газопроводов расходуется около 7 % добываемого газа, 6–9 % газа закачивается в подземные хранилища.

Газопроводы могут прокладываться также *по дну моря*; в этом случае трубопровод копирует профиль морского дна, изгибаясь под собственной массой. Протяженность таких морских газопроводов обычно не превышает 200–400 км (как, например, первого морского газопровода Алжир–Италия мощностью до 30 млрд м³ газа в год). Второй подводный газопровод Алжир–Марокко–Испания через Гибралтар стоимостью 1,3 млрд долл. США и мощностью 10 млрд м³ газа в год функционирует с конца 1996 г.

Создание морского участка было предусмотрено в первом международном проекте подводного газопровода природного газа из России «Голубой поток» («Blue Stream Pipeline») через Черное море. Российский газ поступает в Турцию по газопроводу общей длиной около 1200 км с морским участком двух ниток газопровода (трубы диаметром 610 мм и толщиной стенки 32 мм для рабочего давления 25 МПа) длиной 385 км по дну Черного моря на глубине до 2150 м (впервые в мире на такой глубине) и сухопутным участком (трубы диаметром 1420 мм и рабочим давлением 10 МПа). Стоимость проекта составляла около 3,4 млрд долл. США при мощности до 16 млрд м³ газа в год. Строительство газопровода завершено в декабре 2002 г.

В мире эксплуатируются десятки морских газо- и нефтепроводов; особенно значительна их сеть в Северном море. Подводный газопровод длиной 840 км соединяет Францию и газовые месторождения в норвежском секторе Северного моря. Благодаря этому газопроводу Норвегия стала главным поставщиком газа для Франции. Самый большой морской газопровод в мире «Лангсэт» длиной 1200 км, мощностью 20 млрд м³ газа в год связывает норвежское крупное газовое месторождение Ормен Ланге с британским терминалом Исингтон. Строительство началось в 2004 г., закончилось в октябре 2007 г., стоимость строительства составила более 3,5 млрд долл. США (1,7 млрд фунтов стерлингов).

В 2006 г. начато строительство международного мегaproекта северо-европейского магистрального газопровода «Северный поток» («Nord Stream») начавшись наземной, а с 2010 г. подводной части для подачи российского при-

родного газа в страны Западной Европы. Этот подводный газопровод из трубопровода диаметром 1220 мм по дну Балтийского моря длиной более 1200 км свяжет российский Выборг и немецкий Грайфсвальд (две нитки газопровода общей мощностью 55 млрд м³ газа в год), максимальная глубина моря в местах проложения газопровода 210 м. Для обеспечения дополнительной надежности эксплуатации уникального газопровода, отслеживания давления в подводной части газопровода и скорости движения газа в нем, а также для быстрой локализации аварийной утечки газа (если уж она случится по непредвиденной причине) планируется параллельная прокладка оптоволоконного кабеля. Стоимость подводной части проекта оценивается в 7,4 млрд евро, стоимость наземной российской части (более 900 км) газопровода, очевидно, составит выше 6 млрд долл. США. Пуск первой нитки газопровода осуществлен в 2011 г.

Для строительства магистральных подводных газопроводов используют крупные морские трубоукладчики. Маршрут подводного газопровода первоначально определяется на основе его моделирования на ЭВМ в трехмерном изображении 3D с учетом особенностей морского дна с его подводными впадинами и возвышениями. Профиль морского дна строго позиционируется, графические координаты выбранного маршрута на глубине моря далее повторяются укладываемым «навечно» (срок службы 100 лет и более) сварным (без каких-либо других соединений) одним сплошным трубопроводом, который под действием собственной массы прогибается и копирует профиль морского дна.

Трубоукладчик — это гигантское специализированное судно, например «Pictet Schelte» (спуск на воду планируется в 2013 г.), которое станет самым крупным судном в мире подобного класса: длина 382 м, ширина 117 м, грузоподъемность 48 тыс. т, экипаж 577 чел., прокладка газопроводов наружным диаметром (по защитной изоляции) до 1,72 м. Судно имеет динамическую систему позиционирования через спутниковую связь, к нему подводятся вспомогательными судами стальные трубы длиной 12–18 м и толщиной стенки до 48 мм с защитным слоем коррозионного покрытия из пластмассы и качественного бетона. Два подъемных крана трубоукладчика грузоподъемностью по 150 т передают эти трубы в свой сварочный цех, в котором свариваются плети труб длиной до 57 м, на них в зоне сварного шва также наносят защитные слои коррозионного покрытия. Далее каждая готовая плеть специальным мощным подъемным краном грузоподъемностью 300 т подается к натяжному устройству судна, где она приваривается к готовому участку газопровода, который еще находится на трубоукладчике. Судно постоянно движется, его подъемный кран все время медленно опускает наружный конец газопровода в воду. Средняя скорость прокладки морского газопровода 10 км/сут и более. Компания «Allseas» (создана в 1998 г.), строящая с 2007 г. судно «Pictet Schelte», считает, что оно побьет все рекорды по глубине и скорости прокладки морских газопроводов. Подводный магистральный газопровод «Северный

поток» (Nord Stream) прокладывает морской трубоукладчик «Solitaire» компании «Allseas», который в настоящее время остается пока крупнейшим в мире, его длина 300 м, ширина 52 м, грузоподъемность 23 тыс. т, экипаж 420 чел.

По магистральным трубопроводам могут транспортироваться и сжиженные газы (ШФЛУ, пропан, этилен, аммиак и др.) от мест производства к местам потребления или хранения. Протяженность таких трубопроводов не более 50–100 км между насосными станциями, хотя общая длина трубопровода может достигать 400–1000 км; например, этанопровод для транспортировки этановой фракции в сверхкритическом состоянии от Оренбурга до Казани имеет длину около 950 км и мощность 650 тыс. т в год (февраль 2009 г.).

1.7.2. Железнодорожный транспорт

Большое количество нефти и основное количество нефтепродуктов перевозятся железнодорожным транспортом. В 1984 г. эксплуатационная длина железных дорог МПС СССР была более 144 тыс. км с электротягой 48 тыс. км, годовой грузооборот составлял 3,9 млрд т. В настоящее время в бывших республиках СССР более 8000 железнодорожных станций. Система транспорта нефти и нефтепродуктов по железным дорогам включает вагоны-цистерны, наливные и сливные эстакады с соответствующим насосным оборудованием и резервуарным парком. При необходимости предусматривается также подогрев содержимого в цистернах для слива высоковязких нефтепродуктов (мазут, битум) или высокозастывающих вязких сортов нефти и парафинистых газовых конденсатов. Вагоны-цистерны представляют собой 4-осную или 8-осную колесную тележку с установленной на ней цистерной с полным объемом от 60 и 137 м³ и более на условное давление 0,15 МПа. Цистерны бывают обычного исполнения для легких нефтей и светлых нефтепродуктов и специального исполнения для вязких или высокозастывающих нефтей и нефтепродуктов с теплоизоляцией, «рубашками» для подогрева водяным паром или другими теплоносителями. На наливную эстакаду подается состав из 20–40 и более цистерн для их заполнения, длина маршрута цистерн обычно не превышает 720 м. Вдоль железнодорожного пути проложен коллекторный трубопровод с вертикальными стояками, число которых равно количеству заправляемых цистерн. Каждый стояк имеет запорную арматуру и Г-образный «хобот» с гибким шлангом на конце, который опускается через открытый люк-лаз внутрь цистерны, производительность одного стояка 100–150 м³/ч. Наливные эстакады всегда специализированы, т. е. предназначены для налива только нефти или какого-либо одного вида нефтепродукта. Перед наливом цистерна проходит промыочно-пропарочную подготовку — комплекс операций по удалению остатков нефтепродуктов, пропарке внутренней поверхности цистерны, промывке, осушке и т.д. Промывочно-пропарочная установка обрабатывает обычно до 400–600 цистерн в сутки. Сливная эстакада

служит для приема из цистерн нефти и нефтепродуктов. Слив нефти и нефтепродуктов может быть верхним, когда через Г-образный «хобот» стояка из цистерны жидкость откачивается насосом, и нижним, откуда через нижние сливные клапаны (арматуру) цистерн в приемный лоток (или приемные поворотные трубы) жидкость самотеком поступает в промежуточный подземный приемник для дальнейшей насосной откачки в основные резервуары. Некоторые технические характеристики цистерн для перевозки нефти и нефтепродуктов приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Технические характеристики цистерн для перевозки нефти и нефтепродуктов

Характеристика	Россия		ФРГ	США	Франция
Полный объем цистерны, м ³	61	137	100	113	128
Число осей	4	8	4	4	8
Длина цистерны, м	2,8	3	3	3	3
Длина цистерны (шотла), м	10,3	19,9	16,3	18,6	20

Состав (эшелон) цистерн нефти или нефтепродуктов состоит обычно из 50–60 цистерн со средней массой продукта 57 т.

Для перевозки сжиженных углеводородных газов (этилена, пропана, пропилена, ШФЛУ и бутанов) используют в основном железнодорожный транспорт. В настоящее время жидкий пропан перевозят в цистернах емкостью до 51 или 54 м³, а жидкий бутан – в цистернах емкостью до 60 или 100 м³, при этом максимальный полезный объем составляет 85 % от емкости цистерны. Цистерна имеет четырехосную колесную платформу, люк-лаз, запорную сливно-наливную и контрольную арматуру (вентили), предохранительный клапан, манометр. Применяется верхний налив и слив; остаточное давление паров сжиженных газов в цистерне после слива не должно быть менее 0,05 МПа; не допускается присутствие воды или иной жидкости. Цистерна перевозит только один вид продукции. В цистернах для пропана, пропилена и ШФЛУ при максимальной рабочей температуре 50 °С наибольшее допустимое давление должно быть не более 2 МПа, а в цистернах для бутанов при 50 °С – не более 0,8 МПа. Для перевозки нефтепродуктов и сжиженных газов используются также автомобильные цистерны.

Железнодорожный транспорт отличается от трубопроводного большей универсальностью – возможностью доставки нефти и нефтепродуктов на любую железнодорожную станцию, имеющую приемную эстакаду. Автомобильные цистерны дополняют железнодорожный транспорт по доставке нефтепродуктов в любой пункт назначения. К недостаткам железнодорожного транспорта нефти относятся высокая стоимость провоза, большие затраты времени, труда и энергии на наливные и сливные операции, на подготовку цистерн, потери нефти и нефтепродуктов, загрязнение окружающей среды

1.7.3. Водный транспорт

Для некоторых регионов и даже государств (например, Японии) водный транспорт является единственным или наиболее экономичным видом перевозки нефти и нефтепродуктов. Однако в России транспортировка по воде носит сезонный характер. Другой недостаток водных перевозок — малая скорость. Перевозка нефти и нефтепродуктов по воде осуществляется в *танкерах* — морских и речных, а также в *баржах* — морских (лихтерах) и речных. Наибольшее распространение в мире получили танкеры — самоходные нефтеналивные суда, корпуса которых системой продольных и поперечных перегородок разделены на отсеки (танки). Современные танкеры обязательно должны иметь двойной корпус (двойная обшивка) для повышения безопасности перевозок и уменьшения риска экологического загрязнения водной поверхности. На судах имеется газоотводная система с дыхательными клапанами. *Лихтером* называется *несамоходное* грузовое морское судно для перевозки нефтепродуктов по морю и в устьях рек. Лихтер принимают нефтегруз с танкера на открытых рейдах, так как танкеры с большой осадкой не всегда могут подходить к терминалам береговых причалов. Речные баржи делятся на самоходные и несамоходные. Устраивают нефтяные гавани для приема нефтегруза посредством специальных причалов и пирсов. Для больших танкеров непосредственно в море сооружается причальный буй — терминал, к которому швартуются танкеры. Нефть и нефтепродукты передаются от причального буя на берег по трубопроводам, уложенным по дну. В международной торговле нефтью главную роль играют морские перевозки танкерами большой грузоподъемностью. Обычные танкеры перевозят 5–10–15–30–50 тыс. т, а крупные — 70–100–135 до 250–280 тыс. т нефти.

В 1970-е годы появились японские супертанкеры с осадкой 15–20 м для перевозки 300–500 тыс. т нефти. Танкер «Глобтик Токио» (1973 г.) мог перевозить 480 тыс. т нефти; его длина 380 м, ширина 62 м и высота от киля до



Рис. 1.11. Супертанкер для транспортировки нефти

главной палубы 36 м. За 1976–1980 гг. было построено около 130 супертанк-
ров, среди них японский танкер «Глобтик – Танкерз» водоизмещением 700 тыс. т.
Супертанкер «Klock Nevis» может перевозить до 565 тыс. т нефти, длина его
459 м, ширина 69 м, полная осадка 25 м; он имеет силовую установку 25 тыс.
л.с. (18,4 МВт). Танкерные перевозки (рис. 1.11) имеют преимущества перед
железнодорожными: меньшую стоимость перевозок, относительную простоту
налива и слива и меньшие потери нефтегруза от испарений и разливов.
Однако аварийность из-за морской стихии иногда заканчивается локальным
экологическим бедствием. Специальные танкеры с холодильными системами
применяют также и для перевозки этилена в сжиженном состоянии (при да-
влении 1,9–3,5 МПа и температурах минус 28–73 °С).

Некоторые производители природного газа (Алжир, Ливия, Бруней и др.)
были вынуждены в числе первых применять дорогостоящие установки высо-
ких технологий для сжижения огромных количеств природного газа с целью
его дальнейшей морской транспортировки в жидком состоянии. Первая уста-
новка большой мощности по сжижению природного газа была построена
в 1964 г. в Алжире по французскому проекту. Сжиженный природный газ –
СПГ (LNG – Liquefied Natural Gas) транспортируют в метановозах (газово-
зах) – морских танкерах, оборудованных мощными холодильными установ-
ками для поддержания рабочей температуры в танках (на уровне –160 °С).
СПГ перевозят в Испанию, Францию, Италию, Великобританию, США, Япо-
нию и другие страны. Завод сжижения природного газа расположен обычно
на берегу моря; по низкотемпературному трубопроводу СПГ насосами загру-
жается в танки метановоза. В порту разгрузки СПГ насосами подается на
портовую станцию его регазификации, откуда поступает в сеть газопотреб-
ления. Полезный объем СПГ в метановозах достигает 25–50–150 тыс. т
(рис. 1.12). Корабль водоизмещением 53 тыс. т имеет длину 244 м, ширину
34 м, осадку при загрузке 9,5 м, грузоподъемность 29,3 тыс. т и скорость 34 км/ч.



Рис. 1.12. Супертанкер (метановоз) для транспортировки
сжиженного природного газа (СПГ)

Стоимость метановозов в 3 раза превышает стоимость танкеров для перевозки нефти на единицу объема перевозимого груза.

Бурный рост мощностей заводов сжижения природного газа происходил в 1970-е годы и позже. В 2000 г. производство и перевозки СПГ в метановозах (более 100 танкеров) составили 130 млрд м³, а к 2010 г. потребление СПГ в мире может возрасти до 240 млрд м³ в год. В настоящее время в мире работает 20 заводов СПГ. На конец 2012 г. в мире прогнозируется 100 технологических модулей производства СПГ общей мощностью 300 млн т в год. Среди 15 стран – экспортеров СПГ в мире и 17 стран-импортеров в 2007 г. первое место занимал Катар (28 млн т в год), Малайзия (22), Индонезия (20), Австралия, Алжир, Бруней, США. В том же году три самых больших импортера СПГ были Япония (65 млн т в год), Северная Корея (34) и Испания (24). В 2000 г. на долю СПГ приходилось 22 % от мирового экспорта природного газа против значения этого показателя 6 % в 1970-х годах, а к 2010 г. этот показатель может возрасти до 25–30 % и к 2030 г. – до 48 %.

В рамках международного проекта «Сахалин-2» по добыче нефти и газа на сахалинском шельфе в июле 1999 г. добыта первая нефть. На первом этапе реализации этого проекта планируется добывать ежегодно 10 млн т нефти и 2,3 млрд м³ газа; на втором этапе прогнозируется увеличение годовой добычи природного газа до 18 млрд м³. В начале 2009 г. на берегу острова заработал один из крупнейших в мире завод сжижения природного газа. Это позволяет транспортировать СПГ в метановозах в Японию, Корею, Китай и другие страны. Например, для проекта «Сахалин-2» Россия и Япония строят метановозы (газовозы) с полезным объемом СПГ 145–150 тыс. м³ и стоимостью 160–200 млн долл. США.

1.7.4. Хранение нефти и газа

Для временного и длительного хранения нефти имеются региональные базы большой емкости с использованием наземных металлических и заглубленных железобетонных резервуаров, а также подземных хранилищ в горных породах, выработках каменной соли и др. На НПЗ используются сырьевые резервуары, парки для хранения нефти и нефтепродуктов, они могут занимать до 20 % территории завода и составлять до 10 % стоимости завода. Резервуары для нефти и нефтепродуктов группируют в отдельные парки, которые связаны трубопроводами и насосными станциями с соответствующими пунктами нефтепроводного приема нефти с технологическими установками завода, а также с соответствующими сливными и наливными эстакадами.

Применяются разнообразные конструкции резервуаров (с плавающими крышами или с понтонными, с стационарными крышами). Высота резервуаров с понтонными крышами или с понтонными не должна превышать 120 тыс. м³ для хранения горючих жидкостей.

Максимальный объем одного резервуара с плавающей крышей должен быть не более 120 тыс. м³, резервуара с понтоном – 50, со стационарной крышей – 20 тыс. м³ для ЛВЖ и 50 тыс. м³ для горючих жидкостей. Объем товарного горизонтального резервуара для сжиженных газов под давлением не должен превышать 200 м³, они могут устанавливаться блоками объемом до 2000 м³ и группами общим объемом до 4000 м³ (два блока по 2000 м³). Шаровые наземные резервуары для хранения сжиженных газов под давлением устанавливаются группами не более четырех с объемом группы до 2400 м³. Шаровые резервуары объемом 600 м³ и диаметром 10,5 м на давление 1,8 МПа и объемом 1000 м³ и диаметром 12,5 м на давление 0,7 МПа используются для хранения сжиженного пропана, бутана, пентанов. Известны шаровые резервуары для хранения сжиженного бутана емкостью 3000 м³, диаметром 18 м.

Сырьевой парк хранения нефти должен обеспечивать бесперебойную работу НПЗ в течение 7 сут и более при подаче сырья по нефтепроводу. Например, во Франции при танкерных поставках нефти емкость резервуаров хранения нефти доходит до 1–3 месячной производительности НПЗ; такие резервуары могут составлять до 10–20 % стоимости завода. В сырьевых парках обычно используют резервуары объемом 20–50 тыс. м³, а иногда до 100 тыс. м³ (фирма «Chicago Bridge», США). Товарные парки нефтепродуктов должны обеспечивать возможность приема и хранения в них 15-суточной выработки каждого продукта при их отгрузке по железной дороге, при отгрузке нефтепродуктов по трубопроводу – 7 сут. Емкость резервуара может изменяться от 10 до 50 тыс. м³ (диаметром более 60 м).

Для природного газа и сжиженных газов (в том числе этилена), а также нефти и нефтепродуктов применяют также *подземные хранилища*, которые создаются в устойчивых горных породах: гранитах, известняке и др., в отложениях каменной соли, в отработанных угольных и железорудных шахтах и в вечномерзлых породах. Каждое такое хранилище углеводородов является сложным техническим сооружением и требует индивидуальных разработок. Некоторые страны имеют уникальные хранилища сжиженного природного газа. Криогенные хранилища могут быть наземными с двойными стенками объемом до 70–100 тыс. м³, подземными из бетона и подземными в мерзлом грунте. США имеет федеральный стратегический запас нефти исходя из 60–120 сут замещения импорта. Например, к началу 2000 г. в луизианских соленых выработках хранилось более 75 млн т нефти [16].

Глава 2.

ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕФТИ И ГАЗА

2.1. Теплофизические свойства углеводородов и их смесей

Физика и химия как основополагающие науки всегда начинали изучение любого вещества с определения его физических и тепловых свойств при разных температурах и давлениях. Чистые вещества (например, вода, большинство индивидуальных углеводородов, неуглеводородные газы и жидкости и др.) давно экспериментально изучены в достаточно широком интервале изменения температур и давлений. Бурное развитие химии с ее невероятными возможностями получения все новых веществ, некоторым из которых нет аналогов в природе (например, полимерные, синтетические вещества и др.), было возможно лишь на основе достижений экспериментального изучения теплофизических (термодинамических) свойств не только чистых веществ, но и многокомпонентных и сложных смесей, каковыми являются, например, газообразные и жидкие смеси углеводородов. Процессы переработки углеводородов и другого промышленного сырья включают в себя обычно гидрохимические, тепловые, массообменные, химические и другие процессы подготовки (осушка, очистка, разделение) сырья, процессы фракционирования (разделения) сырья и получаемых фракций, химические процессы термических и термокаталитических превращений сырья и/или их фракций, процессы очистки получаемых продуктов и доведения их свойств до требований к товарной или коммерческой продукции. Для проектирования всех этих процессов и для эксплуатации промышленных установок необходимо знание достоверных значений целого комплекса многочисленных теплофизических свойств огромного количества газообразных и жидких смесей. Определить экспериментально такое множество свойств для широкого интервала изменения температур и давлений обычно не представляется возможным, поэтому наряду со справочными экспериментальными данными широко используют эмпирические уравнения (формулы) для приближенного вычисления необходимых теплофизических свойств и их пересчета для разных температур и давлений [1–3, 5, 17–20].

2.1.1. Температура кипения

Температура кипения — это температура фазового перехода из жидкого в паровое (газообразное) состояние при нормальном давлении 0,1013 МПа

(760 мм рт.ст.). Температура кипения чистого вещества постоянна; например, температура кипения воды при нормальном давлении равна 100 °С. Смесь веществ (нефтяная или газовая фракция) кипит в некотором интервале температур от начала кипения до конца кипения этой смеси. Температура кипения повышается с увеличением давления и существенно зависит от природы и состава вещества (смеси). В расчетах теплофизических свойств смесей используется средняя температура кипения. Средняя температура кипения узкой фракции с интервалом кипения менее 20 °С без большой погрешности может быть принята как среднееарифметическая величина из начальной и конечной температур кипения данной узкой фракции. В практике нефтепереработки используют разные модификации средней температуры кипения: массовая, объемная, мольная и др., которые различаются по величине, так как относятся к массовому, объемному и мольному составу фракции. Имеются формулы для пересчета разных значений этих средних температур кипения. Средняя температура кипения массовая больше средней температуры объемной, которая, в свою очередь, больше средней температуры мольной.

2.1.2. Плотность

Абсолютной плотностью называется физическая величина, определяемая массой вещества в единице объема, измеряемая обычно в т/м³, кг/м³ или г/см³ при некоторой температуре, например 20 °С. Относительная плотность — величина безразмерная, представляет собой отношение плотностей нефтепродукта при 20 °С и воды при 4 °С. Эти температуры 20 °С для нефтепродуктов и 4 °С для воды приняты в СССР и ряде стран за стандартные температуры, в США и других странах таковыми являются 15,6 °С. В США и некоторых других странах мерой плотности нефтепродуктов является величина, измеряемая в градусах API (Американский нефтяной институт). Для углеводородных и других газов относительную плотность принимают по отношению к плотности воздуха при одинаковых температурах газа и воздуха 20 °С (стандартные условия) или при 0 °С (нормальные условия). Имеются формулы и таблицы для пересчета одних единиц измерения плотности в другие единицы измерения. Также имеются эмпирические формулы для вычисления приближенных значений плотности в зависимости от характерных свойств нефтепродуктов (средней температуры кипения, средней мольной массы, показателя преломления и др.) и формулы для пересчета значения плотности жидкости с одной температуры на другую, а также пересчета значения плотности газа с одних значений температуры и давления на другие их значения. Плотность жидкостей и газов может определяться экспериментально (ГОСТ 3900–85, ГОСТ 17310–81, ГОСТ 29064–91, ГОСТ Р 8599–2003). Плотность нефти и ее фракций является косвенной характеристикой их химического состава. Плотность наравне со средней температурой кипения является одним из параметров для приближенного вычисления многих

других физико-химических свойств нефтяных фракций. Нефти классифицируют, в частности, по значениям их относительной плотности: очень легкие при плотности до 0,8; легкие 0,80–0,84; средние 0,84–0,88; тяжелые 0,88–0,92 и более; очень тяжелые при плотности более 0,92. Относительная плотность некоторых нефтей Западной Сибири: усть-балыкская – 0,87; сургутская – 0,89; самотлорская – 0,84. Российская нефтяная экспортная смесь «Urals» с поставкой по нефтепроводу «Дружба» имеет плотность 0,86–0,87. Плотность некоторых новых нефтей: колгуевская – 0,78; вараудейская – 0,90; ярегская – 0,95. Усредненные значения плотности нефтяных фракций: бензиновая фракция 0,71–0,78; керосиновая фракция 0,80–0,86; фракция дизельного топлива 0,84–0,89; мазутная фракция 0,92–0,97; масляные фракции 0,87–0,94.

2.1.3. Молекулярная масса

Молекулярная (молярная) масса – важнейшая физическая характеристика как индивидуальных веществ, так и их смесей. Молекулярную массу индивидуального вещества вычисляют по его химической формуле через атомные массы элементов, входящих в состав молекулы. Молекулярная масса показывает, во сколько раз масса молекулы данного вещества больше $1/12$ части массы атома изотопа углерода ^{12}C . Киломоль (моль) – это количество вещества, выраженное в килограммах (граммах) и равное молекулярной массе этого вещества. Когда говорится о молекулярной массе сложных смесей (например, газ, нефть, нефтяные фракции), то подразумевается их *средняя* молекулярная масса, она остается постоянной при изменении температуры и давления.

Молекулярную массу можно определять экспериментально; кроме того, для этого используют также приближенные расчетные методы через найденные ранее плотность и среднюю температуру кипения нефтяной фракции. Примерные значения средних молекулярных масс нефти и нефтяных фракций: нефть 210–250; бензиновая фракция 95–130; керосиновая фракция 185–220; фракция дизельного топлива 210–240; мазутная фракция 350–400; масляные фракции 300–500; остаточные масляные фракции 400–600; гудроны более 400; смолы 700–1000; асфальтены более 2000. Для примера приводятся значения молекулярных масс углеводородных газов, которые в принципе могут несколько изменяться:

Природный газ газовых месторождений:

Медвежье	16,33
Уренгойское	16,37
Газ газоконденсатного месторождения Выктуйское	19,28
Нефтяной газ газонефтяных месторождений:	
Коробковское	21,53
Туймазинское	28,47

Нефтяного месторождения Самотлорское:

после 1-й ступени сепарации	20,97

после 2-й ступени сепарации	24,01
после 3-й ступени сепарации	32,37
Сжиженная смесь техническая пропана и бутана	47-52
Сжиженная широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ)	52-59

По значению молекулярной массы газа или паровой фазы нефтяной фракции можно просто вычислить плотность при *нормальных условиях*: при температуре 0 °С и давлении 0,1013 МПа (760 мм рт.ст.) делением молекулярной массы на 22,41. Размерность плотности газа (пара) в кг/м³ или кг/нм³, где нм³ – метр кубический для нормальных условий. При расчете процессов ректификации нефти и нефтяных фракций иногда используют *дифференциальное представление* непрерывного состава нефти, полученного в виде кривой ИТК. Для этого ось ординат (температура выкипания фракций) кривой ИТК произвольно разбивают на интервалы, которые идентифицируются с некоторым компонентом (*узкой фракцией*) или со средней температурой кипения узкой фракции. При четком делении смеси (нефти) рекомендуют принимать не менее 50 условных компонентов и при нечетком делении – 10–15 компонентов. В качестве примера в табл. 2.1 [17] дано дифференциальное представление состава некоторой сырой нефти, а в табл. 2.2 приведены физико-химические свойства узких фракций Уренгойского нестабильного газового конденсата.

Таблица 2.1. Дифференциальное представление состава сырой нефти

Компонент и средняя температура кипения узкой фракции, °С	Суммарное содержание компонента и узкой фракции (отбор), об. %	Средняя молекулярная масса узкой фракции
Метан	0,01	16,04
Этан	0,14	30,07
Пропан	1,09	44,09
н-Бутан	1,54	58,12
н-Бутан	3,22	58,12
н-Пентан	4,55	72,15
н-Пентан	6,13	72,15
55,0	9,79	83,52
82,0	12,58	95,60
98,7	15,67	102,76
115,4	18,76	110,55
132,1	22,31	118,23
148,8	26,15	127,58
165,0	30,00	137,03
182,2	33,26	147,26
198,9	36,52	158,12
215,6	39,78	169,60
232,3	42,86	181,74
249,0	45,92	194,56
265,7	48,98	208,11
282,7	51,83	222,19

Компонент и средняя температура кипения узкой фракции, °С	Суммарное содержание компонента в узкой фракции (отбор), об. %	Средняя молекулярная масса узкой фракции
299,1	54,59	237,02
315,5	57,34	252,51
332,2	60,09	268,62
348,9	62,84	285,63
365,6	65,60	303,76
390,5	71,00	332,85
423,9	76,00	372,42
457,2	80,65	412,15
490,5	83,91	455,08
523,9	87,17	501,81
582,2	92,86	572,90
665,5	97,23	616,06
733,0	100,00	611,70

Таблица 2.2. Физико-химические свойства узких фракций Уренгойского нестабильного газового конденсата

Фракция	Предел отбора, °С	Отбор, мас. %		Плотность при 20°С, кг/м³	Молекулярная масса	Кинематическая вязкость, мм²/с, при температуре, °С	
		фракции	суммарный			20	50
1	Газ до C ₄	0,47	0,47				
2	НК-62	3,01	3,48	653,3			
3	62-85	4,07	7,55	721,4	88		
4	85-100	5,49	13,04	735,7	97		
5	100-120	10,08	23,12	752,3	105		
6	120-140	8,80	31,92	768,4	116		
7	140-150	2,91	34,83	779,5	125		
8	150-160	2,74	37,57	785,2	131	1,06	
9	160-180	4,81	42,38	792,5	139	1,28	
10	180-200	3,80	46,18	801,1	153	1,48	0,95
11	200-230	8,18	54,36	812,5	166	2,06	1,27
12	230-240	2,69	57,05	824,6	184	3,04	1,70
13	240-250	2,31	59,36	829,2	192	3,72	1,95
14	250-260	2,80	62,16	834,0	199	4,43	2,29
15	260-280	4,41	66,57	841,5	209	5,38	2,78
16	280-300	4,66	71,23	848,7	228	7,46	3,27
17	300-320	4,20	75,43	852,7	248	10,16	4,31
18	320-340	2,58	78,01	855,3	270		5,55
19	340-350	1,45	79,46	856,6	288		6,49
20	350-380	5,34	84,80	872,8	308		10,20
Остаток	> 380	14,15	98,95	892,3			
Итого		105	100				

Примечание. Атмосферно-вакуумная разгонка конденсата проведена на аппарате АР-1. Образцы разгоняли до температуры 380 °С.

2.1.4. Давление насыщенного пара

Давлением (упругостью) насыщенного пара индивидуального вещества или смеси веществ называют давление паровой фазы, находящейся в равновесном состоянии (т. е. в предельном, неизменяющемся состоянии) с жидкой фазой при данной температуре. В нефтепереработке широко применяют стандартный метод с бомбой Рейда (Reid) по ГОСТ 1756–2000, которая имеет две герметично соединенные на резьбе камеры высокого давления, объем паровой камеры в 4 раза больше объема камеры для жидкости. В нижнюю камеру заливают исследуемую жидкость, например бензин, камеры соединяют и нагревают в термостате до стандартной температуры 38 °С. После выдержки для достижения равновесия между паровой фазой (насыщенные пары) и жидкой фазой по манометру на паровой камере определяют давление насыщенного пара. Такой экспериментальный метод является *приближенным* (так как для достижения равновесного состояния в принципе требуется бесконечно большое время и в паровой камере до опыта присутствуют воздух и водяные пары), но этот метод достаточен для оценки условий транспортировки и хранения, величины потерь от испарения, товарных характеристик бензинов, стабильных газовых конденсатов и сжиженных газов. Например, продукцией ГПЗ являются этан, пропан, бутан, газовый бензин (или их смеси). Газовый бензин – это сжиженные углеводороды, извлеченные из попутного нефтяного и природного газов. Давление насыщенного пара товарного газового бензина должно быть 0,07–0,23 МПа (0,7–2,4 кг/см²), пропана (жидкость) – не более 1,45 МПа (14,8 кг/см²), бутана (жидкость) – не более 0,48 МПа (4,9 кг/см²), а автобензинов и стабильных газовых конденсатов для отгрузки в железнодорожных цистернах – не более 66,7–93,3 кПа (500–700 мм рт.ст.). Таким образом, давление насыщенного пара зависит от состава исходной жид-

Таблица 2.3. Физические свойства углеводородов

Парафиновый углеводород	Формула	Молекулярная масса, кг/моль	Температура кипения, °С	Относительная плотность		Критические условия		Давление насыщенного пара при 38 °С, МПа
				жидкости при 15,6 °С	пара (газ) по воздуху при 0 °С и 0,1013 МПа	температура, °С	давление, МПа	
Метан	CH ₄	16,043	-161,5	0,3	0,554	-82,5	4,491	–
Этан	C ₂ H ₆	30,068	-88,6	0,347	1,038	32,3	4,727	5,374
Пропан	C ₃ H ₈	44,097	-42,1	0,5077	1,552	96,8	4,119	1,304
Изобутан	i-C ₄ H ₁₀	58,124	-11,7	0,5631	2,006	135,0	3,530	4,962
n-Бутан	n-C ₄ H ₁₀	58,124	-0,5	0,5844	2,006	152,0	3,678	0,359
Изопентан	i-C ₅ H ₁₂	72,151	27,9	0,6248	2,491	187,8	3,226	0,140
n-Пентан	n-C ₅ H ₁₂	72,151	36,1	0,6312	2,491	196,6	3,266	0,108
n-Гексан	n-C ₆ H ₁₄	86,178	68,7	0,664	2,975	234,7	2,932	0,034
n-Октан	n-C ₈ H ₁₈	100,198	98,4	0,6882	3,459	277,0	2,648	0,011
n-Декан	n-C ₁₀ H ₂₂	142,276	174,0	0,7341	4,912	346,1	2,138	0,0005

кости и температуры. Давление насыщенного пара углеводородов и их смесей – важнейшая характеристика для расчета разных массообменных процессов (однократное испарение жидких смесей, однократная конденсация газовых смесей, абсорбция углеводородных газов, ректификация жидкого многокомпонентного сырья и др.). Поэтому в литературе приводятся как справочные данные, так и многочисленные эмпирические формулы для определения давления насыщенного пара для различных температур и давлений [1–3, 5, 19]. Основные физические свойства некоторых углеводородов и газов приведены в табл. 2.3 и 2.4.

Таблица 2.4. Физические свойства газов

Газ	Формула	Молекулярная масса, кг/кмоль	Температура кипения, °С	Плотность жидкости		Критические условия	
				при температуре, °С	кг/м³	температура, °С	давление, МПа
Гелий	He	4,003	–268,9	–269	125	–267,9	0,225
Водород	H ₂	2,016	–252,7	–252	71	–239,9	1,258
Азот	N ₂	28,016	–196,0	–196	808	–147,1	3,288
Воздух	–	28,950	–195,0	–192	860	–140,7	3,651
Аргон	Ar	39,944	–185,7	–185	1402	–122,0	4,071
Кислород	O ₂	32,000	–183,0	–183	1140	–118,8	4,878
Углекислый газ	CO ₂	44,011	–78,2	–50	1155	31,1	7,162
Сероводород	H ₂ S	34,082	–60,2	–60	960	100,4	8,721
Аммиак	NH ₃	17,030	–33,4	–39	683	132,4	10,938

2.1.5. Вязкость

Вязкость – физическая величина, которая характеризует внутреннее сопротивление движению (течению) *флюида* (жидкого или газообразного). Вязкостью называют *внутреннее трение* на уровне межмолекулярных «смесных слоев» жидкости или газа. Она измеряется *динамической вязкостью* (абсолютной или молекулярной динамической вязкостью) и имеет размерность Па·с – Паскаль-секунда (или $1 \text{ кг} \cdot \text{с} / \text{м}^2 = 9,81 \text{ Па} \cdot \text{с}$). Динамическая вязкость не поддается теоретическому расчету, а определяется только экспериментально. Динамическая вязкость жидкостей колеблется в широких пределах. Так, при 20 °С вязкость воды около 1 сантипуаз (1 сП), а глицерина – около 1500 сП, в то время как вязкость воздуха примерно в 60 раз меньше вязкости воды (1 сП = 1 мПа·с – миллипаскаль-секунда). Вязкость – один из важнейших показателей гидравлики (перемещения, транспортировки) жидкостей, а также товарных и эксплуатационных характеристик топлив, масел, битумов. Вязкость сильно зависит от температуры, она определяет затраты энергии на перекачку жидкостей, смазывающую способность масел и смазок и др.

Существует большое число экспериментальных методов определения вязкости с помощью различных *вискозиметров* (ГОСТ 33–2000, ГОСТ 1929–51) и эмпирических формул для различных температур и давлений. В инженерных расчетах часто используют кинематическую вязкость как отношение динамической вязкости к плотности:

мической вязкости к абсолютной плотности ($\text{м}^2/\text{с}$ или $\text{мм}^2/\text{с}$; $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с} = 1 \text{ мм}^2/\text{с} = 1 \text{ сСт}$). Для характеристики нефтей и нефтепродуктов используют обычно кинематическую вязкость, значение которой находят экспериментально при стандартных температурах 20, 50 и 100 °C (для более вязких фракций). В нефтепереработке иногда применяют условную вязкость, измеряемую в градусах ВУ (ГОСТ 6258–85), которая представляет собой отношение времени истечения нефтепродукта из вискозиметра при некоторой температуре к времени истечения равного объема дистиллированной воды при 20 °C. Для оценки вязкостно-температурных свойств масел широко используется индекс вязкости У Дина и Т. Дэвиса (ИВ) по ГОСТ 25371–82, определяемый по двум значениям кинематической вязкости (при 50 или 40 и 100 °C) для интервала изменения ИВ по принятой шкале оценки от 0 до 100. Индекс вязкости входит в стандарты на масла; чем он больше, тем выше качество масла. Высокий ИВ указывает на сравнительно незначительное изменение вязкости от температуры. В настоящее время значение ИВ для современных высокоиндексных масел достигает 130–200 (иногда ИВ может быть 250 и выше).

Вязкости, вязкостно-температурным свойствам масел, методам их определения, классификации масел посвящен значительный объем работ в области реологии и трибологии. Например, предложено только около 50 методов выражения вязкостно-температурных свойств масел в виде единого показателя или простой функции, однако многие из них не являются строго удовлетворительными, включая и наиболее широко используемый на практике индекс вязкости Дина и Дэвиса. С учетом этого и исходя из условий сохранения практически удобной и коммерческой оценки способов производства и качества масел, еще в 1970-х годах был принят стандарт ASTM D2270–64 для определения ИВ масел от 0 до 100 (метод А) и выше (метод В). На основе расчетов по методу В построена удобная номограмма для определения ИВ масел от 100 до 300 по показателям кинематической вязкости при 40 и 100 °C [1]. В сфере производства и потребления масел ИВ служит обобщенным критерием технического совершенства масляных производств и коммерческой мерой качества масел.

В качестве справочных данных приведены значения кинематической вязкости для ряда нефтей, нефтяных фракций и масел:

Нефти	Температура, °C	Вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$
Высоковязкие нефти	20	3–300
Большинство нефтей	20	Более 1000
Нефть самотлорская	20	10–30
Нефть ромашкинская	20	6
Нефть усть-балыкская	20	14
Газовые конденсаты	20	25
Газовые конденсаты Уренгойского месторождения	20	0,6–3,0
Битуминозные фракции	20	0,9–2,3
	20	0,5–1,2

Керосиновые фракции	20	1,4-2,2
Дизельные фракции	20	1,5-6,0
Мазутные фракции выше 350°C	80	21-300
Фракции остаточных масел	50	300-400
Топливо для газотурбинных установок	50	7-21
Топливо для судовых установок	50	37-130
Топливо котельное (топочные мазуты)	80	59-120
Топливо печное бытовое	20	8
Масла авиационные	20	30
	100	14-21
		ИВ > 80-85
Масла для двигателей внутреннего сгорания	100	7,5-12,5
		ИВ > 90-125
Масла для дизельных двигателей	100	7,5-12,0
		ИВ > 85-125
Масла для быстроходных дизельных двигателей	100	9,5-16,5
		ИВ > 85-125
Компрессорные масла	100	11-22
Трансмиссионные масла	50	10-100
Индустриальные масла и масла общего назначения без присадок	50	4-100

Величина вязкости наиболее сильно (по сравнению с другими свойствами) влияет на конечные показатели расчета гидромеханических и тепловых процессов. Вместе с тем определение достоверных значений вязкости сложных газовых и особенно жидких смесей для различных давлений и температур остается достаточно ненадежным. Это характерно для так называемых *ньютоновских жидкостей* (газов и собственно жидкостей), вязкость которых прямо пропорциональна градиенту скорости потока. Ньютоновские жидкости охватывают большой класс веществ и их смесей, имеющих сравнительно небольшую молекулярную массу – до 500–600 (чистые газы и жидкости, индивидуальные углеводороды, нефтяные фракции).

Для *неньютоновских жидкостей* характерно одновременное проявление свойств, типичных для жидкости и твердого тела. Для них зависимость вязкости от градиента скорости потока становится еще более сложной, нелинейной функцией. Поэтому вводится понятие *кажущейся* (эффективной) *вязкости*, и ее определение имеет свои особенности для каждого из разных классов и групп неньютоновских жидкостей.

1. Реологически стационарные жидкости:

бингамовские (пластичные) жидкости (густые суспензии и шламы, буровые растворы, масляные краски и т.п.);

псевдопластичные жидкости (растворы высокополимеров – целлюлозы, полиэтилены, полистиролы и т.п.);

дilatantные (или *структуроупорные*) жидкости (различные суспензии, жидкий жаним твердой фазы, суспензии крахмала, различные клеи и т.п.).

2. *Реологически нестационарные жидкости:*
анизотропные жидкости (многие красители);
реопектические жидкости (суспензии бентонитовых глин, некоторые коллоидные растворы).

3. *Вязкоупругие (максвелловские) жидкости (смолы, высоковязкие эмульсии и суспензии, пасты).*

Изучение неньютоновских жидкостей является предметом науки о деформациях и течении — *реологии*. Исследование реологических характеристик было вызвано созданием и последующим бурным ростом промышленности производств полимерных и пластических материалов, синтетических каучуков и красителей и других веществ.

2.1.6. Тепловые свойства

Перенос энергии в форме *тепла* (теплоты), происходящий между телами, имеющим различную температуру, называется *теплообменом* (переносом тепла). Движущей силой любого процесса теплообмена является *разность температур* более нагретого и менее нагретого тел. Перенос тепла осуществляется тремя принципиально разными процессами: *теплопроводностью* — между непосредственно движущимися соприкасающимися частицами тела, *конвекцией* — вследствие движения и перемешивания макрообъемов газовых и жидких тел, *тепловым излучением* — через *лучеиспускание* от нагретого тела температурой 300–600 °C и более и *лучепоглощение* менее нагретым телом.

Теплопроводностью характеризуют скорость распространения тепла в различных веществах. Теплопроводность — это количество тепла, которое проходит в единицу времени через единицу поверхности теплопереноса при разности температур в 1 град, отнесенное к единице длины в направлении теплового потока, перпендикулярном поверхности теплопереноса.

Для жидких нефтяных фракций теплопроводность уменьшается с повышением температуры и их плотности и составляет от 0,1 до 0,9 Вт/(м·°C). Теплопроводность углеводородных газов и паров нефтяных фракций растет с повышением температуры, снижается с увеличением их молекулярной массы и изменяется при нормальном давлении от 0,02 до 0,08 Вт/(м·°C). Теплопроводность теплоизоляционных материалов от 0,006 до 0,18 Вт/(м·°C), металлов при 0 °C: меди — 394 Вт/(м·°C), обычной углеродистой стали — 52, нержавеющей хромоникелевой стали — 25 Вт/(м·°C). Теплопроводность часто измеряется в ккал/(м·ч·°C), при этом 1 ккал/(м·ч·°C) = 1,163 Вт/(м·°C). В литературе опубликованы экспериментальные табличные и графические данные по тепловым свойствам газов, углеводородов и нефтяных фракций для разных температур и давлений, а также эмпирические формулы для вычисления значений тепловых свойств и для их пересчета на разные температуры и давления. Имеются также формулы для вычисления тепловых свойств смесей по свойствам компонентов.

Теплоемкость определяется как количество тепла, необходимое для нагрева единицы вещества на 1 град (в некотором интервале температур). Теплоемкость массовой измеряется в $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$ или в $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$, при этом $1 \text{ ккал}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C}) = 4,187 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$. Теплоемкость мольная равна теплоемкости массовой, умноженной на молекулярную массу вещества. Теплоемкость жидких углеводородов и нефтепродуктов зависит от химического строения и состава, а также от температуры. Теплоемкость вещества в газовой или паровой фазе зависит также и от давления, причем теплоемкость может определяться при постоянном давлении (широко применяется в практике расчетов процессов нефтегазопереработки) или при постоянном объеме (первое значение всегда больше второго). Теплоемкость паровой (газовой) фазы значительно больше теплоемкости жидкой фазы этого же вещества.

Например, для углеводородов и нефтяных фракций в газовой (паровой) фазе в интервале температур от 0 до 500°C и при давлениях до 5 МПа теплоемкость находится в пределах $2,5\text{--}3,0 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$, а для водорода – $3,5\text{--}15,0 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$. Некоторые значения теплоемкости жидких нефтяных фракций при 20°C в $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot ^\circ\text{C})$ равны:

Фракция	Относительная плотность	Теплоемкость
Бензиновая	0,74	2,4
Дизельная	0,87	2,1
Масляная	0,94	1,8

Энтальпия (теплосодержание) – это количество тепла, необходимое для нагрева единицы вещества от некоторой базовой температуры (0°C или К) до данной температуры. Абсолютное значение энтальпии для практических расчетов не представляет интереса, так как в расчетах обычно используют разность значений энтальпии для разных температур. Энтальпия мольная больше энтальпии массовой. Влияние температуры и давления на значения энтальпии паров и жидкостей аналогично их влиянию на теплоемкость. Единицы измерения энтальпии: $\text{кДж}/\text{кг}$ или $\text{ккал}/\text{кг}$.

Теплота испарения (конденсации) часто определяется как разность энтальпий насыщенных паров и насыщенной жидкости при одной и той же температуре. Средние значения теплоты испарения некоторых нефтяных фракций:

Фракция	Теплота испарения, $\text{кДж}/\text{кг}$
Бензиновая	290–315
Керосиновая	230–250
Масляная	170–220

Теплота сгорания (теплотворная способность) – количество тепла, выделяющегося при полном сгорании единицы вещества. Это важнейшее свойство топлив и всех горючих веществ характеризует мощность всех двигателей и другого теплообразующего оборудования, использующего горение топлива. Низшая теплота сгорания (чаще используется в практических расчетах)

меньше высшей теплоты сгорания на величину теплоты конденсации образующихся при горении водяных паров. Ниже приведены некоторые значения низшей теплоты сгорания некоторых видов топлив в МДж/кг:

Волорол	120,2
Мстан	52,5
Природный газ	46,0–48,5
Нефть	43,7–46,2
Автобензин	44,0
Реактивное топливо	43,2
Дизельное топливо	42,5
Котельное топливо	39,0–40,5
Каменный уголь	23,0–33,0
Бурый уголь	11,5–14,5
Торф	8,1–15,8
Древесина	11,7–12,5

Для практических расчетов применяются обычно значения тепловых свойств, найденные с некоторой погрешностью. Даже экспериментальные данные обычно имеют погрешность, обусловленную несовершенством экспериментального прибора и неточностью измерений (для нефтяных топлив ГОСТ 21261–75 и для углеводородных газов ГОСТ 10062–75). Невозможно экспериментально определить свойства *всего множества* смесей веществ, применяемых в технике. Поэтому используют многочисленные эмпирические уравнения для *приближенного* вычисления свойств смесей.

При проектировании и расчете промышленных установок стоит обычно дилемма: каким из многих опубликованных методов воспользоваться для определения значений энтальпий газовых (паровых) и жидких потоков. Разница в определении энтальпий материальных потоков, найденных *различными* методами, может достигать, например, для установок переработки углеводородных газов до плюс/минус 20–40 %. Это приводит к существенно различным величинам проектных количеств тепла и материальных потоков.

2.1.7. Критические параметры

Критическим состоянием вещества является такое состояние, при котором исчезает различие (и граница) между его жидкой и паровой фазами. Это состояние наступает при *критической температуре* и *критическом давлении*, которым соответствует так называемая *критическая плотность* (объем) вещества. Понятие критических параметров применяют для чистых веществ, например для газов и индивидуальных углеводородов. Для их смесей понятие критического состояния заменяют понятием *псевдокритического состояния*.

Часто в качестве опорного параметра пользуются не критическими (и псевдокритическими для сложных смесей), а *приведенными значениями* (параме-

трами) температуры и давления, взятыми как отношение фактической температуры к критической (псевдокритической) температуре и отношение фактического давления к критическому (псевдокритическому) давлению. Критические и приведенные параметры используют для вычисления многих теплофизических свойств (теплопроводность, теплоемкость, энтальпия, теплота испарения, давление насыщенного пара, вязкость, коэффициент сжимаемости и др.).

При выводе основных закономерностей в гидромеханике использовано понятие о гипотетическом идеальном флюиде (жидкость, газ), который в отличие от реального (вязкого) флюида абсолютно несжимаем под действием давления, не изменяет плотности при изменении температуры и не обладает вязкостью. Реальные флюиды делятся на капельные (жидкость) и упругие (газы или пары). Капельные жидкости практически несжимаемы и обладают очень малым коэффициентом объемного расширения. Объем упругих газов (паров) сильно изменяется при изменении температуры и давления. Коэффициент сжимаемости реального газа (пара) учитывает отклонение реального газа от поведения идеального газа.

2.1.8. Константы фазового равновесия

Любой из индивидуальных углеводородов, находящийся при некоторых значениях давления и температуры в газообразном состоянии, может при других соответствующих давлении и температуре перейти в жидкое состояние. Это процесс *полной конденсации*. Наоборот, при изменении давления и температуры жидкий углеводород испаряется и переходит в газообразное состояние – это процесс испарения. Для индивидуального углеводорода (компонента) при температуре конденсации происходит полная конденсация газообразного углеводорода, т. е. всего его количества при достаточном отводе тепла от газовой системы. При температуре испарения и достаточном подводе тепла к жидкой системе происходит *полное испарение* жидкого углеводорода. Если нагреву или охлаждению подвергается многокомпонентная смесь углеводородов, то при некоторых значениях давления и температуры в газовой (паровой) фазе и в жидкой фазе будут находиться *все* углеводороды многокомпонентной смеси, т. е. после осуществления процессов *частичной конденсации* паров или *частичного испарения* жидкости.

Равновесным состоянием газожидкой (парожидкой) системы называется такое, при котором при неизменных температуре и давлении сосуществование газа (пара) и жидкости не приводит к изменению их состава в течение длительного времени. Равновесное (предельное) состояние – основополагающее понятие *термодинамики*, изучающей массоперенос (массообмен) между газовой (паровой) и жидкой фазами. *Константа фазового равновесия компонента* равна отношению *мольной концентрации* компонента в газовой (паровой) фазе к *мольной концентрации* этого же компонента в жидкой фазе.

Константы фазового равновесия компонентов являются количественной характеристикой *летучести* (фугитивности, Fugacity) компонентов. Чем ниже температура кипения компонента, тем он более летуч, тем больше значения давления его насыщенного пара и константы фазового равновесия.

Отношения констант фазового равновесия компонентов, взятые по некоторому выбранному компоненту смеси, например по наименее летучему компоненту смеси, называют *коэффициентами относительной летучести* компонентов или *коэффициентами их разделения*, которые могут оценивать возможность и легкость взаимного разделения. Таким образом, знание (предварительное определение) величины констант(ы) фазового равновесия компонент(ов) позволяет просто вычислить молярные составы (концентрации) равновесных газовой (паровой) и жидкой фаз, например газовой фазы по известному составу жидкой фазы или, наоборот, жидкой фазы по известному составу газовой фазы.

Для систем при расчетных давлениях не более 0,35 МПа константу фазового равновесия компонента вычисляют как отношение давления насыщенного пара компонента при расчетной температуре к общему давлению системы. Более универсальным определением константы фазового равновесия компонента при давлении до 2 МПа является отношение *фугитивности компонента в жидкой фазе к фугитивности компонента в паровой фазе*. Фугитивность (летучесть, «исправленное давление») — это давление реального газа (пара), свойства которого выражены уравнением состояния идеального газа (пара).

Термодинамическое состояние реальных газов (паров) характеризуется уравнениями состояния, связывающих давление P , объем V и температуру T (отсюда параметры PVT). Известно более 150 эмпирических уравнений состояния различной сложности и, следовательно, точности вычисляемых параметров. Унифицированные лабораторные стенды PVT позволяют также найти экспериментально значения констант фазового равновесия углеводородов и узких нефтяных фракций через их молярные составы и количества. Нахождение констант фазового равновесия через значения давления насыщенного пара или через фугитивность остается достаточно *приближенным*, так как при этом не учитывается влияние состава фаз на константу фазового равновесия, т. е. она представляется как функция только температуры и давления в системе. В действительности константа фазового равновесия данного компонента при одних и тех же давлении и температуре имеет *разные значения* в зависимости от концентраций других компонентов, с которыми *сосуществует* данный компонент в данной смеси. Проявляется «влияние среды (коллектива) на поведение индивидуума». Этот универсальный закон действует не только в общественной жизни, но также и в *термодинамике*.

Влияние состава многокомпонентной смеси на константы фазового равновесия ее компонентов смеси иногда оценивается через понятие *давления насыщенности смеси*. При давлении сходимости значения констант фазового

равновесия *всех* компонентов смеси приближаются к единице. Опубликованы многочисленные табличные значения констант фазового равновесия, а также различные графики и номограммы. Некоторые графические данные описаны в виде аналитических зависимостей (корреляций), которые с помощью ЭВМ позволяют упростить процедуру вычисления констант фазового равновесия углеводородов, водорода, азота, углекислого газа и узких нефтяных фракций [1–3, 5, 17, 19].

Влияние выбора метода определения констант фазового равновесия компонентов. К сожалению, при определении констант равновесия *всегда* имеется элемент риска, так как по сравнению с экспериментом разные методы дают отклонения в величине констант фазового равновесия, особенно для наиболее легких и наиболее тяжелых компонентов смеси. Пределы изменения констант равновесия по *разным* методам могут быть: метана 6 %, этана 21, пропана 40 %, из чего следует погрешность в определении количеств материальных потоков плюс/минус 15–30 %, что приводит, как правило, к тому, что фактические показатели работы, например, установок переработки углеводородных газов не соответствуют проектным показателям. Исследователи и проектировщики не прекращают работы по дальнейшему уточнению методов определения констант фазового равновесия компонентов, равно как и энтальпий и других теплофизических свойств уже *известных и новых* многокомпонентных смесей. Но обычно эти новые данные не публикуются и остаются в собственности крупных нефтяных компаний и фирм, проектирующих новые промышленные предприятия нефтегазопереработки и нефтехимии.

2.1.9. Характерные температуры

К ним относятся температуры, характеризующие те или иные физические свойства или фазовые переходы (агрегатные состояния) нефтяных фракций и товарных (коммерческих) нефтепродуктов [1, 2]. Характерные температуры представляют эксплуатационные свойства топлив, масел, парафинов, битумов и т. д. и входят в соответствующие стандарты.

Температура вспышки – это минимальная температура, при которой в стандартных условиях образующиеся над поверхностью нефтепродукта (или стабильного газового конденсата) пары в смеси с окружающим воздухом образуют горючую смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени или электрической искры (зажигательное приспособление) и гаснущую из-за недостатка горючей массы в этой смеси. Эта температура является *характеристикой пожароопасных свойств* нефтепродуктов, на ее основе классифицируют промышленные объекты нефтепереработки по *категориям пожарной опасности*. Чем легче нефтяная фракция (меньше ее температура кипения), тем ниже ее температура вспышки (например, для бензиновых фракций –40 °С, для керосиновых и дизельных фракций 35–60, для мазутов 130–250 °С). В зависимости от конструкции стандартных приборов раз-

температуру вспышки в открытом тигле по ГОСТ 26378-84 и в закрытом тигле (прибор с крышкой и автоматическое приспособление поднесения пламени) по ГОСТ 1421-79. В открытом тигле температура вспышки всегда заметно выше, чем в закрытом, где пары накапливаются быстрее и горючая смесь образуется при более низкой температуре.

Все вещества с температурой вспышки в закрытом тигле ниже 61 °С относят к легко воспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ). Температура вспышки в закрытом тигле соответствует минимальной концентрации паров нефтепродукта в воздухе, при которой такая горючая смесь вспыхивает (взрывается). Для каждого горючего вещества существуют пределы взрываемости его паров с воздухом – нижний и верхний. Нижний предел взрываемости (НПВ) – это та минимальная концентрация паров горючего вещества в воздухе, при которой избыток воздуха не позволяет развиваться (начаться) реакции горения. Верхний предел взрываемости (ВПВ) – та максимальная концентрация паров горючего вещества в воздухе, при которой недостаток кислорода воздуха не позволяет развиваться (продолжаться) реакции горения. В качестве примера приведены значения пределов взрываемости (воспламеняемости) некоторых горючих веществ (табл. 2.5).

Температура воспламенения – это минимально допустимая температура, при которой смесь паров нефтепродукта с воздухом над его поверхностью

Таблица 2.5. Характеристика огне- и взрывоопасных свойств некоторых горючих веществ

Вещество	Температура, °С		Пределы воспламенения (взрываемости) с воздухом			
	вспыхивает в закрытом тигле	температура вспышки	температуры, °С		концентрации, об. %	
			нижний	верхний	нижний	верхний
Водород	—	510	—	—	4,10	75,00
Сероводород	—	290	—	—	4,30	45,50
Метан	—	640	—	—	5,00	15,00
Этан	—	530	—	—	3,00	12,50
Пропан	—	540	—	—	2,10	9,50
Пентан	-42	287	—	—	1,35	8,00
Бензол	-11	562	-14	13	1,40	7,10
Нефть тулунзавская	-21	320	-21	-8	—	—
Автотоплив А-76	-36	300	-36	-7	0,79	5,16
Ракетное топливо	28	220	20	57	1,20	7,10
Керосиновый фракция 200-230 °С	62	260	43	80	—	—
Дистиллат летнее	71	310	62	100	—	—
Дистиллат зимнее	48	240	69	119	—	—
Мазут М-100	145	420	143	170	—	—
Масло	173	565	143	171	—	—

при поднесении пламени вспыхивает и не гаснет (устойчивое пламя). Эта температура определяется в открытом тигле, и она на десятки градусов выше температуры вспышки в открытом тигле.

Температурой самовоспламенения называют температуру, при которой соприкосновение нефтепродукта с воздухом вызывает его воспламенение и устойчивое горение без поднесения внешнего источника огня (электрической искры). На этом свойстве топлива основана работа дизельных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) в отличие от бензиновых ДВС, в которых смесь паров бензина с воздухом воспламеняется от электрической искры. Температура самовоспламенения выше температуры вспышки и воспламенения на несколько сотен градусов. Определяют температуру самовоспламенения в открытом тигле нагреванием до появления пламени (бензины 300–480 °С, керосины 220–380, дизельные топлива 240–380, мазуты 280–420 °С) по ГОСТ 13920–68. Температура самовоспламенения зависит не от испаряемости, а от химического состава нефтяной фракции. Чем выше молекулярная масса, тем ниже температура самовоспламенения нефтепродукта.

Температурой помутнения считается та максимальная температура, при которой в проходящем свете топливо меняет прозрачность (мутнеет из-за начала образования микрочастиц твердых парафинов и примесей воды) в визуальном сравнении с прозрачным эталонным образцом. Ее определяют для авиабензинов, реактивных и дизельных топлив (ГОСТ 5066–91). Температура помутнения характеризует низкотемпературные свойства; например, для дизельных топлив она в пределах от 0 до минус 35 °С.

Температура начала кристаллизации является характеристикой низкотемпературных свойств авиабензинов и реактивных топлив, начало кристаллообразования нафтеновых и ароматических углеводородов в которых происходит при температурах ниже минус 50 °С. Эта температура определяется в проходящем свете визуально (ГОСТ 5066–91). Так же как и температура помутнения, температура начала кристаллизации характеризует предельную температуру фильтрации топлива, т. е. еще нормальную работу фильтров тонкой очистки топлива в системе подачи его в двигатель.

При температуре застывания нефтепродукт теряет подвижность (текучесть) по причине образования кристаллов парафинов, образования коллоидного (стеклообразного) состояния, резко увеличивающих вязкость жидкости. Эта температура соответствует состоянию, при котором охлажденная в пробирке жидкость не изменяет уровня при наклоне пробирки под углом 45° (ГОСТ 20287–91).

Температура плавления характеризует свойства твердых кристаллических нефтепродуктов – парафинов, церезинов и восков; она определяет температуру фазового (агрегатного) перехода из твердого состояния в жидкое (ГОСТ 4255–75). Например, для нефтяных высокомолекулярных парафинов температура плавления для разных марок равна 50–52, 52–54 и до 58–62 °С, для церезинов 65–70, 70–75 и до 80–85 °С.

Температура размягчения — важная характеристика твердых коллоидно-образных нефтепродуктов (гудроны, битумы), определяемая методом «кольцо-шар» (ГОСТ 11506—73). Температура размягчения твердых битумов: строительных марки БН 50/50 — не ниже 50 °С, марки БН 90/10 — не ниже 90 °С; кровельных марки БНК 45/180 — 40–50 °С, марки БНК 90/30 — 85–95 °С; хрупких нефтяных битумов марки Б — 110–110 °С, марки Г — 125–135 °С; вязких дорожных битумов марки БНД 200/300 — не менее 35 °С, марки БНД 40/60 — не менее 51 °С. Эта температура характеризует *твердость битумов*.

Температурой каплепадения считается наименьшая температура падения первой капли консистентного продукта (битум, воск, солидол, вазелин и др.) из отверстия стандартного прибора. Эта температура характеризует *консистентные либо пластичные свойства смазок, или текучесть битумов*. Например, антифрикционная смазка Солидол Ж должна иметь температуру каплепадения не менее 78 °С, многоцелевая смазка Литол-24 — не менее 185, смазка автомобильная АМ (карданная) — не менее 115 °С.

Температура хрупкости характеризует низкотемпературные свойства битумов, т. е. склонность их к растрескиванию и ломке при низких температурах (ГОСТ 11507—78). Эта температура характеризует *прочность битумов и морозостойкость* (например, для дорожных битумов она должна быть не выше минус 10 °С для марки БНД 40/60 и минус 20 °С для марки БНД 200/300).

2.2. Характеристика товарных нефтепродуктов и газовых фракций

Нефтепереработкой получают более 600 различных нефтепродуктов. Основное использование нефти — это производство топлив и масел (около 0,7–0,8 т/т нефти). Кроме того, при переработке нефти производят парафины, церезины, воски, вазелины, пластические смазки, битумы, нефтяной кокс, а также ароматические углеводороды, нефтяные растворители, осветительный керосин, жидкие парафины, смазочно-охлаждающие жидкости, присадки к топливам и маслам, технический углерод (сажа) и другие нефтепродукты различного назначения. Но к числу важнейших задач современной нефтепереработки относится также и обеспечение сырьем нефтехимических производств. Если ряд основных топлив может быть в принципе замещен в будущем *альтернативным топливом* (водород, природный газ, сжиженный газ, синтетическое топливо на базе метанола или переработки угля и др.), то замена нефтяного сырья для получения многочисленных важнейших нефтехимических продуктов в обозримой перспективе маловероятна (рис. 2.1). Более того, доля нефти, а точнее, наиболее ценных и дорогостоящих нефтяных фракций, используемых для производства нефтехимического сырья, имеет тенденцию к увеличению в большинстве развитых стран.

Современная газопереработка ориентирована на максимальное извлечение из *газоводородных газов, газовых, нефтяных и газоконденсатных месторождений* этана, пропана, бутанов, пентанов для дальнейшего

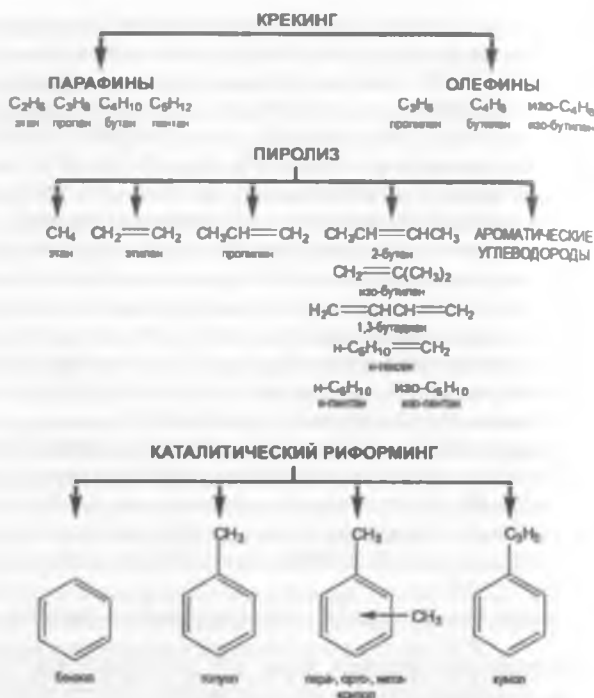


Рис. 2.1. Основные углеводороды нефтехимического синтеза – продукты деструктивной переработки нефтяного сырья

их использования в виде нефтехимического сырья. Сюда также вовлекаются заводские углеводородные газы НПЗ: парафиновые углеводороды (алканы) первичной переработки нефти и парафиновые и непредельные углеводороды (алканы и алкены) вторичных процессов переработки нефтяных фракций (газы термических и термокаталитических реакционных процессов).

Товарные нефтепродукты и газовые фракции по своим физико-химическим свойствам должны соответствовать требованиям действующих стандартов. За рубежом в большинстве стран используют стандарты ASTM (American standard test method, American society for testing materials), также действуют стандарты Европейского союза, Японии и других ведущих стран. Требования к физико-химическим показателям товарных нефтепродуктов и газовых фракций, а также других продуктов и полупродуктов переработки нефти и газа объективно изменяются по мере развития новой техники и потребительских свойств продукции, а также под давлением экологического законодательства мирового сообщества [1–3, 16, 21–24]. Мировые показатели на не-

фтепродукты (как и на некоторые двигатели внутреннего сгорания) сильно отличаются от российских. В настоящее время некоторые российские стандарты (прежде всего на высокооктановые автобензины, дизельные топлива, топочные мазуты, высокоиндексные моторные масла) подлежат изменению в связи с необходимостью их соответствия международным стандартам. С этой целью как начало длительного этапа Правительство России, согласно Постановлению № 118 от 27.02.08, утвердило Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту».

2.2.1. Нефтяные топлива

Основное требование к топливам заключается в том, что их физико-химические свойства должны соответствовать параметрам потребителя (двигатели внутреннего сгорания, печные устройства и др.), климатическим условиям эксплуатации и минимальному загрязнению окружающей среды, что отражается в требованиях соответствующих стандартов. Качество топлива достигается как трудный компромисс между многочисленными требованиями, часто взаимоисключающими друг друга. Эти требования обеспечивают главным образом природным химическим составом нефти и соответствующей технологией получения из нее топлива, а также добавлением присадок.

Технология получения товарных (коммерческих) топлив играет существенную роль в обеспечении названных выше требований к ним. Технология получения топлив может быть различной на разных нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), она включает в себя тот или иной набор известных технологических установок (рис. 2.2) или технологических (производственных) процессов переработки, которые направлены изменяют химический состав и физические свойства нефтяных фракций или производят дополнительно другие фракции, которые также используют для получения топлив. Эти производственные процессы переработки нефти и нефтяных (газовых) фракций многочисленны: атмосферная ректификация нефти, вакуумная ректификация мазута, вторичная ректификация бензиновых и дизельных

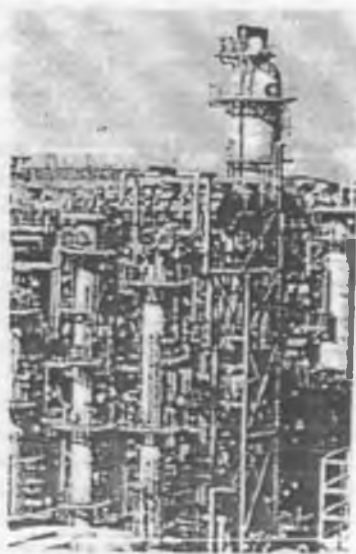


Рис. 2.2. Промышленная технологическая установка переработки нефти

фракций, очистка кислотная и щелочная нефтяных фракций, гидроочистка, риформинг, гидрокрекинг, термический крекинг, каталитический крекинг, коксование, изомеризация, алкилирование, фракционирование (разделение) продуктов риформинга, крекинга, коксования и других процессов, депарафинизация, деасфальтизация и др. Каждый из этих процессов также включает в себя целое *семейство производственных процессов* под тем же названием, но имеющих существенные отличия друг от друга в зависимости от конкретного перерабатываемого сырья, от предъявляемых требований к получаемым фракциям (продуктам), от применяемого катализатора, от технологических параметров ведения процесса и т.п. Таким образом, разные НПЗ имеют в своем составе различный набор технологических установок, который и определяет обычно современность, совершенство, экологичность и технико-экономические показатели его работы.

Ни одна из нефтяных фракций (бензиновая, керосиновая, дизельная, масляная и др.) не представляет собой еще *товарный* или *коммерческий* продукт. Товарные топлива (как и нефтяные масла) готовят из различных полученных и предварительно подготовленных фракций с разных технологических установок. Например, для приготовления товарных автобензинов на некоторых НПЗ используют до 10–15 компонентов (прямогонные бензиновые фракция, катализат риформинга, бензин каталитического крекинга, изопентановая фракция, алкилат, изомеризат, бензин коксования и др.). Окончательная доводка (улучшение) свойств топлив осуществляется за счет добавления в них присадок. *Присадки* – это специальные химические вещества, добавка которых в очень малых количествах (от 0,0001 до 2 мас. %) позволяет заметно изменить одну или несколько эксплуатационных (товарных) свойств топлив [1–3]. Все присадки обычно делят на *стабилизаторы* и *модификаторы*. Стабилизаторы помогают сохранить (стабилизировать во времени) свойства, которыми уже обладает топливо. Модификаторы изменяют (модифицируют) топливо, т. е. придают ему новые свойства. Стабилизаторы – это антиокислительные присадки (0,002–0,1 мас. %), деактиваторы металлов (0,003–0,005 мас. %) и др. Модификаторы – это антидетонаторы (0,05–0,3 мас. %), противонагарные (0,003–0,02 мас. %), противоизносные (0,001–0,05 мас. %), противокоррозионные (0,0008–0,005 мас. %), моющие (0,001–0,1 мас. %), депрессорные (0,01–1,5 мас. %) присадки и др.

К *основным товарным топливам* из нефти, газового конденсата и газа относятся:

газообразные топлива для промышленных и бытовых целей – природный газ (C_1 – C_2) и сжиженный газ (C_3 – C_4);
бензины авиационные и автомобильные (из фракций 40–180 или 40–200 °С);
реактивные топлива (из фракций 120–280, 60–280 и 195–315 °С);
дизельные топлива (из фракций 150–320 или 180–360 °С);
газотурбинные топлива для стационарных и транспортных установок;
топлива для судовых энергетических установок;

котельные топлива для топок энергоустановок, печей металлургии и других отраслей;
печное бытовое топливо.

Существует Международная классификация нефтяных топлив по стандарту ISO 8216-86 [1], по которой весь этот класс топлив обозначается буквой F (Fuel), каждому виду топлива дается соответствующая буква: G – газообразные топлива (C_1 – C_2); L – сжиженные газы (C_3 – C_4); D – дистиллятные топлива (от бензинов до газотурбинных топлив); R – остаточные топлива (котельные); C – нефтяной кокс, используемый как топливо.

Между конструкцией двигателя и топливом существует тесная взаимосвязь. Двигатель создается под определенное топливо, и, наоборот, новая конструкция двигателя часто требует разработки усовершенствованного, измененного или даже нового топлива.

2.2.1.1. Принцип работы двигателей внутреннего сгорания

В современной технике широко используются двигатели внутреннего сгорания (ДВС) трех основных типов [1, 2]. Горючая топливовоздушная смесь (ТВС) может подаваться в камеру сгорания периодически (циклически) в ДВС карбюраторных и дизельных или непрерывно в ДВС турбокомпрессорных воздушно-реактивных. В карбюраторных и дизельных ДВС в цилиндрово-поршневой группе четырехтактного (или реже двухтактного) принципа реализуется рабочий цикл в четыре (или два) хода поршня (такта).

В карбюраторном ДВС (N.Otto, 1880 г.) карбюратор дозирует и мелко распыляет через *жиклер* порцию топлива в поток воздуха во *всасывающем патрубке* двигателя для образования ТВС. В первом такте (всасывание) ТВС засасывается поршнем в цилиндр через открытый впускной клапан (выпускной клапан цилиндра закрыт, поршень движется вниз). Во втором такте (впускной и выпускной клапаны закрыты, поршень движется вверх) ТВС сжимается поршнем только лишь до 0,7–1,0 МПа (превышение этого давления вызывает взрывное самовоспламенение топлива), температура в цилиндре повышается до 200–400 °С, заканчивается испарение мельчайших капель топлива и перемешивание ТВС. В конце сжатия с некоторым опережением нагретая ТВС воспламеняется от *электрической искры* между электродами свечи. ТВС начинает гореть, при этом давление в цилиндре (впускной и выпускной клапаны закрыты) быстро растет до 3–6 МПа за счет образования большого количества газов (продуктов) сгорания – поршень вынужденно движется вниз, совершает *рабочий ход* (третий такт) и вращает через *шатунно-поршневой механизм* коленчатый вал двигателя, который совершает полезную работу. После этого поршень движется вверх и через открытый выпускной клапан (впускной клапан закрыт) выталкивает горячие отработанные продукты сгорания из цилиндра – это четвертый такт (выхлоп) рабочего цикла двигателя. С помощью коленчатого вала и шатунно-поршневой группы в каждом из циклов (их может быть 4, 6, 8 и больше) двигателя последовательно выполняются все четыре такта рабочего цикла.

природного газа) в качестве топлива ГТУ используют *природный газ*. Эксплуатируются газовые турбины турбокомпрессоров для магистральных газопроводов и ГПЗ мощностью до 25 МВт. Газотурбинные двигатели нового поколения для электростанций могут иметь к.п.д. 50 % и мощность до 110 МВт.

Самыми уникальными являются современные двигатели пилотируемой космической техники. *Жидкостный ракетный двигатель* (ЖРД) работает в разреженных слоях атмосферы, где кислорода очень мало, и в космическом пространстве, где его практически нет. Поэтому ракета и космический корабль должны иметь на борту не только *топливо*, но и *окислитель*. Для мощных ракетных двигателей окислителем служат сжиженный кислород, тетраоксид азота (четыреокись азота), пероксид водорода и др. В качестве топлива используются сжиженный водород, жидкие ракетные топлива (например, на основе керосиновых фракций и др.), диметилгидразин (гидразин, «гептил») и т. д. Основные части ЖРД: баки – емкости для топлива и окислителя, парогенератор, турбонасосный агрегат, форсунки, камера сгорания, сопло, система управления и др.

Масса окислителя и топлива составляет до 90 % массы ракеты-носителя. Многоступенчатая управляемая баллистическая ракета диаметром до 4–5 м и общей высотой более 50 м для выведения в космос полезного груза до 140 т имеет стартовую массу около 3000 т (1985 г.). Ракетные двигатели работают на активном участке траектории около 15 мин. Температура продуктов сгорания, например керосина в смеси с кислородом, – до 3400 °С. Давление в камере сгорания ракетных двигателей первого поколения для космического корабля «Восток» было около 3,5 МПа, а для космических кораблей типа «Союз» – более 30 МПа. В 1970 г. американец Г. Габелин установил рекорд скорости на суше – 1001 км/ч. Четырехколесная гоночная машина «Голубое пламя» длиной 12 м имела ракетный двигатель и в топливе – сжиженном природном газе с окислителем (пероксидом водорода). В 1997 г. британец Э. Гривз увеличил этот рекорд до 1228 км/ч на сверхзвуковом автомобиле «Thrust Super Sonic Car» с двумя турбореактивными двигателями Rolls-Royce мощностью по 53 000 л.с.

2.2.1.2. Газообразные топлива

Газообразные топлива применяют для ДВС в виде сжиженных нефтяных газов C_3-C_4 (пропан-бутановая смесь, сжиженный углеводородный газ – СУГ, или LPG – Liquefied Petroleum Gas) и сжатых углеводородных газов C_1-C_2 (компримированный природный газ – КПГ) [16], для которых недавно начали использовать термин «газомоторное топливо». Для обеспечения безопасности использования *сжиженных нефтяных газов*, а также правильного их применения необходимо учитывать следующие особенности. В газообразном состоянии они в 1,5–2,1 раза тяжелее воздуха, что при утечках предопределяет возможность их скопления на нижних уровнях помещений или в углублениях с последующим возможным взрывом от открытого пламени или электрической искры при отсутствии промышленной вентиляции с определенной кратностью воздухообмена. Примерно 40 % крупных аварий, связанных с

рочными жидкостями и газами, обычно происходит из-за нарушений с обращением легких углеводородных фракций (метан, этан, пропан, бутан и т. д.), причем пропан по уровню опасности в десятки раз превосходит бензин.

Малая вязкость газов и повышенное давление в резервуарах сжиженного газа (в баллонах при давлении до 1,6 МПа) благоприятствуют утечкам. Низкие пределы воспламеняемости (взрываемости) в воздухе обуславливают высокую взрывопожароопасность. Применение сжиженных углеводородных газов по сравнению с бензином обеспечивает до 10–20 % экономии энергии и почти до 50 % экономии стоимости топлива при значительном (на 40–75 %) уменьшении экологических выбросов. При переводе транспортных дизельных ДВС на сжиженный газ наиболее рационально смешение дизельного топлива и сжиженного газа с использованием присадки, интенсифицирующей процесс горения. На сжиженный и сжатый газ сейчас переведено в развитых странах не более 4 % всего парка автомобилей, часто автомобили имеют резервную систему питания бензином. Некоторые физико-химические показатели углеводородных сжиженных газов для автомобильного транспорта по ГОСТ 27578–87 приведены в табл. 2.6.

Таблица 2.6. Физико-химические показатели углеводородных сжиженных газов для автомобильного транспорта

Показатель	ПА-пропан	ПБА-пропан-бутан
Содержание углеводородов, мас. %:		
пропан	90 $\pm$ 10	50 $\pm$ 10
углеводороды, не более	6	6
Давление насыщенного пара, МПа, при температуре:		
45°C, не менее	—	1,6
–20°C, не менее	—	0,07
–35°C, не менее	0,07	—
Содержание серы, мас. %, не более	0,01	0,01
В том числе сероводорода, мас. %, не более	0,003	0,003
Содержание свободной воды и щелочи	Отсутствуют	Отсутствуют
Проведение при температуре атмосферного давления, °C, зимой не ниже	От –20 до –30	–20

Применение сжатых горючих газов в виде моторных топлив известно с 1930-х годов, при этом к достоинствам относят следующее: на 50–70 % увеличивается срок службы ДВС; на 30–75 % уменьшается выброс токсичных веществ в атмосферу; горючие газы дешевле нефтяных моторных топлив, хотя недостатки также существенны: баллоны для хранения сжатого газа при давлении до 20 МПа очень тяжелы и громоздки, только они на 14–20 % уменьшают полезную нагрузку автомобиля; запас хода автомобиля снижается на 30–40 % и не превышает 200–250 км, редко 500 км; усложняется топливная система, увеличивается ее масса, объем, стоимость технического обслуживания и ремонта (табл. 2.7, 2.8). Пожаровзрывобезопасность (особенно для сжиженных газов) авто-

мобильной системы, заправочных станций, гаражей и др.; увеличивается стоимость изготовления автомобиля на 20–26 % и на 3–5 % стоимость капитальных вложений на одно место стоянки в гараже.

Проходили испытания газового топлива на воздушном транспорте. Например, был создан первый в мире экспериментальный самолет ТУ-15 с двигателем НК-88 для работы на сжатом природном газе, который установил 10 мировых рекордов. Для широкого практического внедрения газового моторного топлива промышленно освоены *газовые двигатели* (газовое или бензиногазовое топливо) и *газодизели* мощностью 100, 350, 1125 и 2250, 1000 и 3500 кВт. Физико-химические показатели сжатого природного газа для газобаллонных автомобилей по ГОСТ 27577–87 (при 20 °С и 0,1013 МПа) приведены в табл. 2.7. Европейская экономическая комиссия ООН еще в 2001 г. приняла резолюцию о переводе к 2020 г. 10 % автомобильного парка Европы на природный газ. Однако применение СУГ и КПГ ограничено, несмотря на их дешевизну и экологичность; более эффективным является использование газов C_1 – C_2 и C_3 – C_4 в качестве сырья для современной нефтехимии.

Таблица 2.7. Физико-химические показатели сжатого природного газа для газобаллонных автомобилей

Показатель	Норма
Нижшая теплота сгорания, кДж/м ³ , не менее	32600–36000
Относительная плотность (по воздуху), не менее	0,56–0,62
Октановое число (расчетное), не менее	105
Содержание сероводорода, г/м ³ , не более	0,2
Содержание меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0,036
Содержание механических примесей, мг/м ³ , не более	1,0
Суммарное содержание негорючих компонентов, включая кислород, об. %, не более	7,0
Содержание воды, мг/м ³ , не более	9,0

2.2.1.3. Бензины

Бензины – это смеси углеводородов различного химического строения преимущественно C_7 – C_{10} с температурой кипения 40–200 °С (для автобензинов) и 40–180 °С (для авиабензинов) для использования в качестве жидкого моторного топлива в карбюраторных ДВС. Мировое потребление бензинов в 2009 г. было около 975 млн т/год, что составило примерно 25 % от всей добытой нефти. США потребляют около 40 % бензина, а страны Западной и Восточной Европы (включая СНГ) – 17,5 %, Восточная Европа (включая СНГ) – 5,4 %.

НПЗ вырабатывают разнообразный ассортимент авиационных бензинов марок Б-91/115, Б-95/130, Б-92 и др. и автомобильных бензинов марок А-76, А-80, А-92, Аи-93, Аи-95, Аи-98 и др. (в пятилетний срок требования к двигателям и топливам и их ассортимент довольно быстро изменяются). Под

детонационной стойкостью понимают способность бензина сгорать без детонации, которая является следствием аномального горения ТВС в цилиндре. При нормальном плавном горении фронт пламени распространяется во все стороны от точки зажигания со скоростью 20–30 м/с. При аномальном горении наряду с нормальным распространением фронта пламени возникают множественные очаги самовозгорания (микровзрывов) образующихся неустойчивых соединений пероксидов. Ударная волна повышения давления от микровзрывов распространяется со скоростью до 200 м/с, многократно отражается от стенок камеры сгорания и создает звуковые удары большой силы (слышимый металлический стук). Детонационное горение объясняется присутствием в бензине групп углеводородов, склонных к образованию пероксидов. Наиболее стойки к детонации ароматические углеводороды, далее идут изоалканы, затем нафтеновые углеводороды, олефины, наименее стойки к детонации нормальные алканы.

Мерой детонационной стойкости является октановое число (ОЧ) по условно принятой шкале. В этой шкале за 100 единиц (пунктов) принята детонационная стойкость *изооктана* (изо- C_8H_{18}), а за нуль – детонационная стойкость *нормального гептана* (н- C_7H_{16}). Октановым числом испытуемого бензина называется количество *изооктана* (об. %) в его смеси с н-гептаном (эталонная смесь). Причем эталонная смесь и испытуемый бензин проявляют эквивалентную детонационную стойкость в стандартных условиях испытания. Существует несколько стандартных методов определения октанового числа.

Исследовательский метод определения октанового числа ОЧ_и осуществляют на стандартной одноцилиндровой лабораторной установке (карбюраторный ДВС) УИТ-65 (ГОСТ 8226–82), позволяющей изменять степень сжатия и скорость вращения вала двигателя и фиксировать начало детонации путем записи индикаторной диаграммы изменения давления в цилиндре (в зависимости от угла поворота коленчатого вала от верхней мертвой точки положения поршня), скорость вращения вала 600 об/мин. *Моторный метод* определения октанового числа ОЧ_м реализуют на той же установке УИТ-65 при скорости вращения вала двигателя 900 об/мин (ГОСТ 511–82). ОЧ_и соответствует *мягким условиям* работы двигателя, а ОЧ_м характеризует более *повышенную нагрузку (форсированный режим)* двигателя. ОЧ_и на 2–12 пунктов (в зависимости от химического состава бензина) больше ОЧ_м. Эта разность называется *чувствительностью* бензина к методу испытания. Чем больше чувствительность бензина, тем больше его детонационная стойкость на изменяющихся режимах работы ДВС.

Дорожное октановое число (ОЧ_д), или *октановый индекс* (ОИ), определяют как среднее значение между ОЧ_и и ОЧ_м [18]. Для авиабензинов определяют (не всегда) также *сортность* бензина на богатой смеси, т. е. с большим содержанием топлива в ТВС (ГОСТ 3338–68). Он заключается в сравнении *максимально стабильного лабораторного одноцилиндрового ДВС (стандартной установки)* при скорости вращения вала 1800 об/мин и степени сжатия 7, ограни-

ченной начальной детонацией при работе на эталонной смеси и испытуемом бензине. Сортность авиабензинов лежит в пределах 90–160 ед., и чем она больше, тем лучше (т. е. без детонации) работает двигатель на богатой смеси. Детонационные испытания бензинов проводят и на серийных двигателях в стендовых и дорожных условиях. Кроме того, имеются расчетные методы определения октанового числа в зависимости от группового химического состава бензинов.

Современными автобензинами XXI в. могут быть только бензины, сочетающие в себе потребительские (эксплуатационные) свойства, отвечающие как требованиям экологического законодательства, так и уровню развивающейся автотехники. Но сложность этой проблемы заключается в противоположности этих требований.

Повышение детонационной стойкости бензинов осуществляется различными способами. Каталитический риформинг и каталитический крекинг позволяют получить базовые бензиновые фракции с октановым числом $ОЧ_m = 75–80$ и $ОЧ_n = 80–94$. Дальнейшее увеличение октанового числа возможно за счет добавления в базовые бензиновые фракции высокооктановых компонентов, получаемых процессами прежде всего алкилирования и изомеризации углеводородов. Носителями высоких значений $ОЧ_n$ автобензина является ароматика и олефины. Но содержание ароматических углеводородов (особенно бензола) и олефинов в современных бензинах строго ограничено. Ароматические углеводороды приводят к нагару в двигателях и тяжелым конденсированным канцерогенам в выхлопных газах. Олефины увеличивают разность между $ОЧ_n$ и $ОЧ_m$ и являются причиной образования смога и тропосферного озона (если стратосферный слой озона защищает от губительной ультрафиолетовой радиации жизнь на Земле – «хороший» озон, то тропосферный (в слое воздуха высотой около 2 км) озон вызывает трудности с дыханием у людей, особенно больных астмой и пожилого возраста – «плохой» озон). Поэтому в последние годы в США и Западной Европе производят автобензины реформулированного (измененного) состава, которые с известной долей условности являются «экологически чистыми» (ЭЧ-бензины) и могут считаться «бензинами XXI века» [1, 2, 22, 23].

В качестве высокооктанового компонента ЭЧ-бензинов широко применяется метил-трет-бутиловый эфир – МТБЭ (фирма «Mobil», 1973 г.) – один из оксигенатов (высокооктановых кислородсодержащих соединений) в количестве 8–11 мас. %. Вторым по значению эфирным высокооктановым компонентом бензина становится оксигенат метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) и все большее внимание привлекает диизопропиловый эфир (ДИПЭ). Оксигенаты вводят в состав самого топлива кислород (2,0–2,7 мас. %) и обеспечивают тем самым более полное сгорание бензина в ДВС. Например, кислорода в МТБЭ у МТБЭ равен 108, у МТАЭ – 104, а у ДИПЭ – 105. Мощности производимых оксигенатов в мире составляют около 10 млн т/год, из них 5 млн т/год

в Северной Америке, 2,5 млн т/год в Западной Европе и 0,2 млн т/год в России. Ранее повышение детонационной стойкости бензинов было возможно добавлением в них присадок – антидетонаторов. Самым известным и долгим применением из них была этиловая жидкость (фирма «General Motors», 1922 г.) – смесь тетраэтилсвинца (ТЭС), выносителя и красителя. ТЭС эффективно повышает октановое число при его добавлении 0,01–0,05 % в автобензины и 0,1–0,2 мас. % (по свинцу) в авиабензины. Однако из-за высокой токсичности было запрещено применение ТЭС с 1992 г. в США, Канаде, Японии, с 1996 г. в Западной Европе. В целях охраны окружающей среды современная нефтепереработка теперь ориентирована на производство неэтилированных и высокооктановых бензинов.

По фракционному составу бензины различаются в основном температурами отборов 10, 50 и 90 об. % Температура 10 % отбора желательна достаточно низкая (т. е. в бензине больше легкоиспаряющихся углеводородов), тогда пуск холодного двигателя происходит легче и быстрее (пусковые качества бензина). Температура 50 % отбора характеризует нормальную работу двигателя, его устойчивый режим и адаптацию к изменениям нагрузки. По температуре 90 % отбора и температуре конца кипения судят о наличии в бензине тяжелых трудноиспаряющихся (хвостовых) фракций, о полноте сгорания топлива, о мощности, развиваемой двигателем, и др. Желательно иметь эти температуры как можно ниже для полной испаряемости топлива. В противном случае увеличиваются расход топлива, износ цилиндрово-поршневой группы вследствие смывания масла со стенок цилиндра остатками несгоревшего бензина и его разжижения в картере, а также из-за неравномерности распределения топливной смеси по цилиндрам.

Содержание фактических смол в бензинах оценивает склонность их образовывать липкие, вязкие осадки (плески) темно-коричневого цвета по всему тракту ТВС и продуктов сгорания, которые образуют нагар, самовоспламеняют ТВС, способствуют детонации, зависанию (припеканию) клапанов и другим неисправностям (ГОСТ 1567–83, ГОСТ 8489–85).

Коррозионная активность бензинов определяется содержанием кислых соединений: органических кислот (нафтеновых, сульфоновых кислот и др.) и сернистых соединений (серы, сероводорода, меркаптанов). Содержание органических кислот ограничено тестом на кислотность (ГОСТ 5985–79, ГОСТ 11362–76). Выполняются также количественные и качественные испытания на содержание сернистых соединений (содержание серы и меркаптанов, испытание на медной пластинке) по ГОСТ 17323–71, ГОСТ 18598–73. Определение водоразтворимых кислот и щелочей производится по ГОСТ 29064–91.

Индукционный период – это время образования и накопления в топливе продуктов окисления нестойких углеводородов, приводящих к образованию кислых и сернистых веществ и резко увеличивающих эксплуатационные свойства топлива. Чем больше индукционный период, тем дольше можно хранить топливо без потери его качества.

Топлива, содержащие непредельные олефиновые углеводороды (фракции процессов термического и каталитического крекинга, коксования и др.), химически нестабильны. Наоборот, топлива, имеющие в себе компоненты, не содержащие алкенов, — прягонные бензины, бензины каталитического риформинга (ароматические углеводороды), алкилаты и изомеризаты обладают высокой химической стабильностью. О содержании непредельных (ненасыщенных) углеводородов в топливе судят по бромному (йодному) числу, т. е. по содержанию брома (или йода) в граммах, присоединившегося к 100 г анализируемого топлива. По значению бромного (йодного) числа расчетом определяется массовое содержание непредельных углеводородов. Например, йодное число авиабензина марки Б-95/130 не должно превышать 6 г йода на 100 г бензина, что соответствует 2,4 мас. % непредельных углеводородов.

Ароматические углеводороды, увеличивая октановое число бензинов, ухудшают некоторые другие эксплуатационные свойства: повышают температуру помутнения и температуру начала кристаллизации, гигроскопичность (поглощение влаги) и склонность к нагарообразованию. Содержание ароматических углеводородов можно определять через анилиновую точку — температуру полного растворения в анилине, при которой испытуемое топливо полностью растворяется в равном объеме анилина (ГОСТ 12329-77).

В качестве примера для некоторых неэтилированных автобензинов в табл. 2.8 приведены требования по ГОСТ Р 51866-2002 (аналог стандарта EN 228-2004) «Топлива моторные. Бензин неэтилированный».

Таблица 2.8. Физико-химические показатели автобензинов

Показатель	Евро-регуляр 92	Евро-арсинум 95	Евро-регуляр 98
Октановое число, не менее:			
исследовательский метод	92	95	98
моторный метод	83	85	88
Плотность при 15 °С, кг/м³	720-775	720-775	720-775
Содержание серы, мг/кг (ppm), не более:			
вид I	150	150	150
вид II	50	50	50
вид III	10	10	10
Содержание смол, мг/100 мл, не более	5	5	5
Устойчивость к окислению, мин, не менее	360	360	360
Коррозия медной пластины (3 ч при 50 °С), ед. шкалы	Класс I	Класс I	Класс I
Содержание углеводородов, об. %, не более:			
олефиновых	21	18	18
ароматических	47	47	47
вид II	35	35	35
вид III	35	35	35

Содержание бензола в автобензинах должно быть не более 1 об. %, кислорода – не более 2,7 мас. %. Содержание оксигенатов должно быть не более: метанола – 3 об. %, этанола – 5, изопропилового спирта – 10, изобутилового спирта – 10, третбутилового спирта – 7, эфиров (C_3 и выше) – 15, других оксигенатов – 10 об. %. Для разных классов испаряемости бензинов (летних, переходных и зимних) А, В, С и C_1 , D и D_1 , E и E_1 , F и F_1 давление насыщенных паров соответственно не менее/не более: 45/60, 45/70, 50/80, 60/90, 65/95, 70/100 кПа. Отбор объемный для тех же классов испаряемости при 150 °C не менее 75 %, при 100 °C – 46–71 и при 70 °C соответственно 20–48 (первые два) и 22–50 % (для остальных). Взрывоопасная концентрация паров бензина в воздухе составляет 1–6 об. %, предельно допустимая концентрация паров бензина в воздухе равна 100 мг/м³. Гарантийный срок хранения автобензинов – 5 лет с даты изготовления. Теплота сгорания авиабензинов должна быть не менее 43,16 МДж/кг. В бензинах должны отсутствовать водорастворимые кислоты и щелочи, механические примеси и вода. Содержание меркаптановой серы в автобензинах не более 0,001 мас. %, или 10 ppm.

Названный ГОСТ Р 51866–2002 соответствует евронормам EN 228–2004, и его требования вводятся в России по мере потребностей экономики страны. Правительство России Постановлением № 118 от 27.02.08 утвердило Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту», согласно которому сроки выпуска в оборот автобензинов и дизельных топлив разных классов откладывается, например, до 2011 г. для класса 3 с 150 ppm серы, до 2014 г. для класса 3 с 50 ppm серы и т. д.

Автомобильные бензины в странах Западной Европы обычно выпускаются двух видов: Premium gasoline (премиум) с ОЧИ=95–98 и Regular gasoline (регуляр) с ОЧИ=91–93, а также по евронормам EN 228–2004 Евро-супер 95 и Евро-суперлюкс 98. В странах Европы доля бензинов Premium больше 80 %, а в США доля бензинов с ОЧИ=95 составляет 15% и с ОЧИ=91–93–85 %. Развитые страны уже давно перешли на производство неэтилированных бензинов. В 2000 г. в Западной Европе введены более жесткие требования по выбросам Евро-3 (в России действует ГОСТ 51866–2002 на автобензины по нормам Евро-3), с 2005 г. в Западной Европе перешли на требования Евро-4, а с 2008 г. – Евро-5. Если нормы Евро-2 ограничивали максимальное содержание бензола до 5 % и серы до 0,05 %, то нормы Евро-3 устанавливали эти показатели равными 1 % по бензолу и 0,015 % по сере и также вводили требования по содержанию ароматических и олефиновых углеводородов, кислорода (до 2,0–2,5 %), по фракционному составу, обязательному применению моющих присадок и др. Содержание ароматики в автобензинах ограничивалось 22–24 об. %. В 2005 г. требования содержания серы в автобензинах не более 0,015 мас. %, а в 2010 г. – 0,001 мас. %. В США и Западной Европе содержатся 18–24 % алкилата для традиционных бензинов. Евронормы устанавливают также

требования к совершенству конструкций карбюраторных и дизельных ДВС (по моторесурсу, безопасности, шуму, составу выхлопных газов, применению керамических фильтров и каталитических систем дожигания сажевых частиц в выхлопных газах, эффективные катализаторы которых содержат платину, палладий и родий и т. д.).

Завершающей стадией приготовления товарных бензинов (как и других нефтепродуктов) является *смешение* (компаундирование) различных компонентов (фракций) и введение необходимых присадок. На разных НПЗ применяют свои рецептуры товарных бензинов в зависимости от бензиновых фракций, производимых на технологических установках завода. На передовых заводах процессы смешения обычно обеспечены математическими программами расчета и анализа смешения и *автоматизации* контроля свойств разных потоков и процесса их смешения с применением ЭВМ. Применяются датчики, анализаторы и приборы для определения физических характеристик (расхода, температуры, плотности, вязкости и др.) *в потоке*, а также может осуществляться автоматизированное определение *в потоке* и октанового числа бензинов (например, фирмы «Monitex», 1969 г. и «Aпасоп», 1980 г., в основу приборов положен принцип оценки окисления смеси паров бензина с воздухом при температуре около 300 °С). Смешивают обычно 7–10 (до 15–20) компонентов для получения товарных бензинов широкого ассортимента. Ориентировочный компонентный состав бензинового фонда (об. %) приведен ниже (данные 2007 г.):

	США	Западная Европа	Россия
Общий фонд, млн т/год	330	130	29
Бутаны	7,0	5,0	5,7
Бензины каталитического риформинга	34,0	48,2	54,1
Бензины каталитического крекинга	35,5	27,0	20,0
Изомеризаты	5,0	5,0	1,5
Алкилаты	11,2	5,0	0,3
Бензины прямогонные, гидроочистки и гидрокрекинга	3,1	7,3	13,3
Бензины термокрекинга	0,6	0,5	4,9
Оксигенаты	3,6	2,0	0,2
Октановое число (ОЧн+ОЧм)/2	89	88	82

2.2.1.4. Реактивные топлива

Реактивные топлива – это топлива (авиационные керосины) для воздушно-реактивных двигателей (ВРД) современных самолетов и вертолетов, а также для ракет. Мировое производство реактивного топлива составляет в среднем 5 % от перерабатываемой нефти (около 2% в Европе и развивающихся странах), в Советском Союзе – 2%. В мировом балансе военные потребности составляют примерно 10 % от общих ресурсов реактивных топлив. Масса топлива со-

составляет 30–60 % от взлетной массы самолета, что чрезвычайно усиливает важность применяемого топлива. Эти топлива однокомпонентные, т. е. смешение их не допускается, с очень жестко оговоренной и контролируемой технологией их производства. Топлива должны обеспечивать полную безаварийность; надежный запуск двигателя в любых условиях; устойчивое горение в быстро движущемся потоке воздуха и при больших коэффициентах избытка воздуха (более 2); полное сгорание без дыма и нагара; высокую скорость и дальность полета летательного аппарата [1]. Получают реактивные топлива из нефтяных фракций (C_{10} – C_{14} и выше), выкипающих в пределах 120–280, 60–280 (дозвуковая авиация) или 195–315 °C (для утяжеленных авиакеросинов, используемых на военных самолетах с большими сверхзвуковыми скоростями). Российские НПЗ производят реактивные топлива следующих марок: Т-1, ТС-1 и Т-2 (дозвуковая авиация), РТ (переходное топливо для дозвуковой и сверхзвуковой авиации при отношении скорости самолета к 1190 км/ч (скорость звука в воздухе) и числу Маха М не более 1,5), Т-6 и Т-8В (для сверхзвуковой авиации при М до 3,5).

Специфические требования к качеству реактивных топлив диктуются жесткими условиями работы топливной системы (фильтры, форсунки, насосы и др.) двигателей реактивных самолетов и мощных вертолетов, для которых отказ двигателя (в том числе при повторных его запусках в воздухе) может повлечь крупные аварии с большими человеческими жертвами. Получение реактивных топлив с низшей теплотой сгорания (на уровне 43 МДж/кг), с максимальным содержанием меркаптановой серы в пределах 0,001–0,003 мас. %, с низкой температурой вспышки и небольшим давлением насыщенного пара, с высокой термической стабильностью, с практически полным отсутствием воды (эмульсионной, растворенной и др.), смолистых соединений и механических примесей требует вовлечения в технологию производства этих топлив наиболее совершенных гидрогенизационных процессов (гидродеароматизация, гидроочистка, гидрокрекинг) получения и очистки нефтяных фракций, использования противозносных и антиокислительных присадок и др.

Склонность реактивных топлив к нагарообразованию контролируется ограничением содержания в них ароматических углеводородов (аренов) не более 10–22 мас. %, а также высотой не коптящего пламени, которая не должна превышать 20–25 мм.

Характер пламени (его яркость) реактивных топлив для сверхзвуковой авиации оценивается люминометрическим числом (ЛЧ). Чем ЛЧ выше, тем яркость пламени ниже. Полнота сгорания топлива зависит от его химического состава. Топливо, обогащенное ароматическими углеводородами, склонно к образованию сажи и нагаров, вследствие чего в газном потоке пламени появляются раскаленные микрочастицы углерода, повышающие яркость пламени, с повышением яркости пламени увеличивается температура стенок камер сгорания и уменьшается срок службы

двигателя. Люминометрическое число авиакеросинов определяют сравнением с эталонными топливами, в качестве которых выбраны *тетралин* (тетрагидронафталин) с ЛЧ, равным 100 ед. (ГОСТ 17750-72). Интенсивность пламени измеряется *люминометром*. У лучших марок реактивного топлива ЛЧ=60-75. Стандарты на реактивное топливо требуют высоких значений его плотности (не менее 755-840 кг/м³), так как с повышением плотности топлива увеличивается дальность полета самолета для одного и того же объема топливных баков.

В топливных баках самолетов топливо охлаждается до минус 40-50 °С (на высоте 12-14 км и больше), а в топливоподающей системе оно, наоборот, нагревается до 150-250 °С, при этом непредельные углеводороды (алкены), смолы, меркаптаны начинают разлагаться с образованием нерастворимых осадков, забивающих фильтры, форсунки и другие устройства топливной системы. Поэтому к реактивным топливам предъявляются жесткие требования повышенной *термической стабильности* в статических и динамических условиях (топлива для сверхзвуковых самолетов по ГОСТ 11802-88 и ГОСТ 17751-79),

Таблица 2.9. Физико-химические показатели реактивных топлив

Показатель	ТС-1	РТ	Т-6	Т-88
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	780	775	840	800
Фракционный состав при температуре, °С, не выше:				
начало кипения:				
не ниже	—	135	195	165
не выше	150	155	—	—
10 об. % отбора	165	175	220	185
50 об. % отбора	195	225	255	Не нормировано
90 об. % отбора	230	270	290	То же
98 об. % отбора	250	280	315	280
Кинематическая вязкость, мм ² /с,				
при 20 °С:				
не менее	1,30	1,25	—	1,50
не более	—	—	4,5	—
при -40 °С, не более	8	16	60	16
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	0,7	—	0,5	—
То же в топливе без противопомеховой присадки	—	0,4-0,7	—	0,4-0,7
Содержание ароматика, мас. %, не более	22	22	10	10
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	3	4	4	4
Содержание серы, мас. %, не более	0,20	0,10	0,05	0,10
Содержание меркаптановой серы, мас. %, не более	0,003	0,001	отс.	0,001
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	28	28	62	45
Температура начала кристаллизации, °С, не ниже	- 60	- 55	- 60	- 50
Люминометрическое число, не ниже	—	50	45	50
Термостабильность, мг осадка/100 мг, не более в течение 5 ч при 150 °С	18	6	6	6

что достигается очисткой топлив и введением присадок. В табл. 2.9 приводятся требования для реактивных топлив ТС-1 и РТ по ГОСТ 10227-98 и Т-6 и Т-8В по ГОСТ 12308-89.

В реактивных топливах должны отсутствовать сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи, мыла нафтенных кислот, механические примеси и вода, водорастворимые щелочные соединения; топливо должно выдерживать испытание на медной пластине; нормируются низшая теплота сгорания не менее 43,12 МДж/кг (ТС-1 и РТ) и не менее 42,9 МДж/кг (Т-6 и Т8В), зольность не более 0,003 мас. %, а также удельная электрическая проводимость (в целях безопасности от статического электричества), содержание нафталиновых углеводородов и присадок. Высота нескоптящего пламени не менее 25 мм (ТС-1 и РТ) и не менее 20 мм (Т-6 и Т8В). В России производство и потребление топлива ТС-1 составляет более 70 % в балансе всех реактивных топлив, хотя в развитых странах увеличивается спрос на реактивные топлива глубокого гидрокрекинга для обеспечения высокой термостабильности при температурах выше 150 °С и минимального нагарообразования топлив типа Т-6 и Т-8В.

Перспективы увеличения производства реактивных топлив. В ближайшее время вряд ли найдется реальная альтернатива реактивным топливам, получаемым из нефти. Быстрые темпы продолжающегося развития авиации требуют значительного увеличения производства реактивных топлив. *Первый путь* широкого вовлечения вакуумных газойлей (тяжелых нефтяных фракций) для получения высококачественного реактивного топлива на базе процессов гидрокрекинга, каталитического крекинга и глубокой гидроочистки продуктов связан с высокими капиталовложениями в НПЗ и удорожанием топлива. *Второй путь*, более экономичный, состоит в легальном расширении фракционного состава реактивного топлива за счет повышения температуры конца кипения и снижения требований к качеству топлива (повышение содержания ароматических углеводородов и температуры начала кристаллизации и др.), но он требует оптимизации некоторых узлов авиадвигателей. В табл. 2.10 приведено сопоставление требований, которые, вероятно, будут предъявляться к реактивным топливам в США в будущем, и действующих ныне стандартов на одно из самых распространенных реактивных топлив JP-4.

Таблица 2.10. Сопоставление требований к реактивным топливам

Показатель	Реактивное топливо (средние значения)	
	JP-4	перспективное
Температура, °С:		
конца кипения	240	315
испыления	23	32-54
начала кристаллизации	57	- 45
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	43532	42594
Содержание азотистых веществ, мас. %	14,5	13,0
Содержание ароматического водорода, мас. %	14,5	13,0

Наиболее распространены за рубежом марки реактивного топлива (Jet Fuels, Jet Kero): Jet A-1, JP-1 и JP-4 в США, их французские аналоги TR-4 (из фракции 55–240 °С, давление насыщенного пара 13,7–20,7 кПа, температура начала кристаллизации минус 60 °С) и TRO (из фракции 165–240 °С, температура начала кристаллизации минус 40 °С). На мировых рынках (прежде всего в странах Европейского союза и НАТО) наиболее распространено реактивное топливо Jet A-1 по стандарту ASTM D1655-96с. В любые марки реактивных топлив добавляют следующие присадки: *антиоксиданты* (24 мг/л), *деактиваторы металлов* (5,7 мг/л), *антистатические добавки* (3 мг/л), *антиобледенительные добавки* (0,10–0,15 %) и др. [22].

Альтернативным топливом для авиатехники (в первую очередь для вертолетов) являются нефтяные сжиженные газы, которые при давлении 0,5–1,6 МПа находятся в жидком состоянии (газовый бензин, ШФЛУ, пропан-бутановая фракция). В 1987 г. для модифицированного вертолета Ми-8ТГ испытано новое топливо АСКТ (авиационное сконденсированное), состоящее из 40 % сжиженной пропан-бутановой фракции и 60% конденсатного топлива (моторное топливо из газовых конденсатов). Ресурсы такого топлива в районах Крайнего Севера и Западной Сибири остаются большими, стоимость производства его и необходимой модификации авиадвигателей и самих вертолетов невелика. В табл. 2.11 приведены некоторые показатели АСКТ [16].

Таблица 2.11. Показатели авиационного сконденсированного топлива

Показатель	Норма
Давление насыщенного пара, МПа (кг/см ²), не более при температуре, °С:	
–40	0,03 (0,3)
–20	0,26 (2,6)
–45	0,5 (5,0)
Плотность, кг/м ³ , при температуре, °С:	
–40	645–650
–20	585–595
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	45144
Температура начала кипения, °С, не ниже	–10
Содержание серы, мас. %	0,002
Содержание свободной воды и ослохи	Отсутствуют

АСКТ – экологически более чистое и менее коррозионное топливо, в нем отсутствуют сернистые соединения, смолы, асфальтены и другие нежелательные вещества, присутствующие в традиционных реактивных топливах. АСКТ обладает лучшими пусковыми свойствами, что особенно важно для эксплуатации авиационной техники в северных районах. АСКТ и реактивное топливо ТС-1 смешиваются (взаимно растворяются) в любых соотношениях.

Производство реактивных топлив около 7 млн т/год в России, 77 млн т/год в США и 110 млн т/год в семерке ведущих стран (США, Япония, Германия, Италия, Великобритания, Канада, Франция).

Ракетные топлива применяются только для жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) с определенными особенностями их использования. Ракетные топлива бывают однокомпонентными и двухкомпонентными. Однокомпонентные ракетные топлива содержат в своем составе и горючие элементы, и кислород. Примеры таких топлив: метилнитрат CH_3ONO_2 (температура кипения 64°C); нитрометан CH_3NO_2 (температура кипения 101°C). Они горят без подвода кислорода извне и используются в тех случаях, когда подвод кислорода ограничен. Двухкомпонентное ракетное топливо – это углеводородное горючее (синтетическое или природное), сжигаемое в присутствии сильного окислителя (обычно жидкого кислорода). Примером синтетического горючего может служить диметилгидразин (гидразин, гептил), или диазид $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, кипящий при 113°C . Природные горючие – это либо жидкий водород, либо углеводороды. В качестве углеводородных горючих могут использоваться некоторые серийные реактивные топлива, например Т-2 и Т-6, а также специально выделенные фракции нафтовых нефтей (нафтил) или синтезированные нафтоновые углеводороды [1, 2].

2.2.1.5. Дизельные топлива

Дизельные топлива – это одно из массовых моторных топлив для наземного (автомобили, тракторы, тепловозы, тягачи и т.п.) и водного транспорта, которые вырабатываются в количестве до 28–30 % от общего объема перерабатываемой нефти. В 2006–2010 гг. мировое производство дизельного топлива выросло от 1167 до 1284 млн т/год. Прогноз роста мирового производства дизельного топлива на 2011–2015 гг. – 4,4–4,9 % ежегодно. Дизельные топлива представляют собой смеси углеводородов $\text{C}_{14}-\text{C}_{20}$, выкипающие при температурах 150–320 и 180–360 $^\circ\text{C}$. Специфические требования к дизельным топливам обусловлены особенностями образования топливовоздушной смеси (ТВС) и ее самовоспламенения в дизельных двигателях. Оно используется также в некоторых типах газотурбинных двигателей. Различают дизельное топливо для быстрооборотных (быстроходных) дизелей (более 800 об/мин) – легкие топлива и для малооборотных (тихоходных) дизелей (150–500 об/мин) – тяжелые топлива. Для быстроходных дизелей автотракторных, тепловозных, буровых установок, танков и т.п. вырабатываются однофракционные топлива из фракций 150–320 или 180–360 $^\circ\text{C}$ с последующим облагораживанием гидроочисткой и депарафинизацией (ГОСТ 305–82): марка Л – летнее для температуры воздуха 0°C и выше; марка З – зимнее двух видов: для температуры воздуха не ниже минус 20°C (для средней полосы страны) и для температуры воздуха минус 30°C и ниже (для северных районов); марка А – арктическое для температуры воздуха минус 50°C и ниже. Каждая из этих марок может содержать не более 0,2 мас. % серы (малосернистое топливо) или не более 0,5 мас. % серы (сернистое топливо).

Для тихоходных дизелей (судовые мощные установки, стационарные двигатели) производят две марки тяжелых топлив ДТ и ДМ, получаемые как

смесь тяжелых фракций (дистиллятов) 300–500 °С с остаточными фракциями переработки нефти. По современной технологии при получении марок 3 и А из дизельных фракций извлекают депарафинизацией (до 95% от потенциала) нормальные парафиновые углеводороды (н-алканы) $C_{12}-C_{20}$ с целью понижения температуры застывания топлива. При этом получают жидкие н-парафины – сырье нефтехимического синтеза (производство синтетических жирных кислот и высших жирных спиртов для моющих средств и др.), иногда микробиологического синтеза (производство белково-витаминных концентратов) и др.

Удаление из дизельного топлива н-алканов снижает его цетановое число до 35–38, что компенсируют введением в топливо в количестве 0,5–2,0 % присадки (изопропилнитрат, этилнитрат и др.), повышающей цетановое число. В легкие топлива вводят антиокислительные, противоизносные, противодымные, противонагарные и биоцидные (для топлив в странах с жарким и влажным климатом) присадки. В тяжелые топлива вводят несколько иной набор присадок: дисактиваторы металлов, противоизносные, противонагарные, депрессорные и др.

Одно из важных моторных свойств дизельных топлив – способность быстро самовоспламениться после впрыска топлива в нагретый воздух, сжатый в цилиндре. Различные дизельные топлива имеют разное время между началом впрыска и самовоспламенением. Если топливо самовоспламеняется почти сразу после впрыска в цилиндр, то его сгорание происходит с постоянной скоростью, давление продуктов сгорания в цилиндре растет равномерно (таким должен быть нормальный режим работы дизельного ДВС). Если же в цилиндр успевает поступить большое количество топлива и его самовоспламенение несколько задерживается, то в этом случае горение топлива носит взрывной характер, давление продуктов сгорания повышается мгновенно и скачкообразно. Такое явление внешне напоминает детонацию в бензиновых ДВС, режим работы дизеля становится жестким, происходит перегрев двигателя, при его работе слышны металлические стуки и удары. Наилучшей самовоспламеняемостью обладают топлива, содержащие много нормальных алканов (парафинов) и мало аренов (ароматики); у таких топлив ниже температура самовоспламенения и меньше период задержки самовоспламенения.

Оценку самовоспламеняемости дизельных топлив (по аналогии с детонационной стойкостью – октановым числом) проводят сравнением испытуемого топлива с эталонным для определения на стандартном двигателе его цетанового числа. Цетановым числом (ЦЧ) испытуемого топлива называют объемное содержание цетана (нормального парафинового углеводорода гексаксана $C_{16}H_{34}$), имеющего ЦЧ=100 ед., в смеси с альфа-метилнафталином (ароматическим углеводородом $C_{11}H_{10}$) с ЦЧ=0, которая эквивалентна по самовоспламеняемости испытуемому топливу. На стандартной лабораторной установке ИТ-0.3М с оппоницильным дизельным ДВС при скорости вращения вали

10,4 МПа фиксируют температуры вспышки электронным индикатором (ГОСТ 3122-67). Нормальный запуск и плавная работа дизелей обеспечивается применением топлив с цетановым числом не ниже 45. Но при ЦЧ > 70 наблюдается неполное сгорание топлива. За рубежом самовоспламеняемость дизельных топлив иногда оценивают также *дизельным индексом* (ДИ), или *цетановым индексом* (ЦИ), определяемым расчетным путем в зависимости от значений ряда физико-химических показателей топлива: плотности, температуры отбора 10, 50 и 90 об. % и др.

В условное обозначение топлива (ГОСТ 305-82 с изм.1-6) марки Л (летнее) входят содержание серы (мас. %) и температура вспышки в закрытом тигле, например, Л-0,2-62 вид I и II (не более 0,2 и 0,05 мас. % серы соответственно и температура вспышки не ниже 62 °С). Для топлива З (зимнее) входят содержание серы (мас. %) и температура застывания; например, З-0,2-35 (для вида I до 0,2 мас. % серы и температура застывания не выше минус 35 °С). В 90-х годах производилось *экологически чистого дизельного топлива* марки ДЛЭЧ по ТУ 38.1011348-90 с содержанием серы не более 0,05 мас. % (вид I) и не более 0,1 мас. % (вид 2) для применения прежде всего в крупных городах и при температурах окружающего воздуха до минус 5 °С. Некоторые НПЗ освоили производство дизельного топлива типа ДЛЭЧ с содержанием серы 0,035 и 0,005 %. Для зимнего периода при температуре окружающего воздуха до минус 15 °С используют *зимние дизельные топлива* с депрессорной присадкой по ТУ 38.101889-81: ДЗп-0,5 и ДЗп-0,2 с содержанием серы соответственно не более 0,5 и 0,2 мас. %. Дизельное топливо ДЗп-15/-25 по ТУ 38.4015836-92 с содержанием серы не более 0,5 или 0,2 мас. % рекомендуется для температур окружающего воздуха до минус 25 °С.

Для некоторых марок дизельных, газотурбинных и котельных топлив, нефтяных масел, а также для тяжелых нефтяных фракций (мазут, вакуумные газойли, гудрон, остатки термического крекинга, коксования, каталитического крекинга и гидрокрекинга и др.) определяется *коксуемость* как масса кокса в мас. % (ГОСТ 8852-74 и ГОСТ 19932-74), получаемого при прокаливании пробы (1-10 г) без доступа воздуха при температурах 500-520 °С. Коксуемость оценивает возможное коксообразование в термодеструктивных процессах переработки нефтяных фракций. Допустимые значения коксуемости фиксируются стандартами на нефтяные фракции и товарную продукцию; например, для некоторых марок дизельного топлива и нефтяных масел она может быть равной 0,1-0,3 %, для ряда газойлей - 0,2-0,5, а для некоторых гудронов - до 15-20 % [1, 2].

Цвет нефтепродуктов является внешним, визуальным, проявлением их химического состава, например содержания смол и асфальтенов, которые обладают сильными красящими свойствами. Некоторые олефиновые углеводороды и продукты окисления также придают цвет нефтепродуктам. Поэтому по цвету можно судить о степени очистки нефтепродуктов от нежелательных

дукт, тем больше в его составе смол и асфальтенов и тем он темнее по цвету. Цвет дизельных топлив, вакуумных газойлей, котельных топлив, нефтяных масел, парафинов и других определяют с помощью *оптических колориметров* путем сравнения цвета испытуемого образца и цвета эталонов (например, на колориметрах типа ЦНТ, КНС (ГОСТ 2667–82, ГОСТ 25337–82, ГОСТ 20284–74). Существуют диаграммы для перевода цвета в единицах ЦНТ в единицы NPA (Color test ASTM D 1500), а также в цветовые марки других стандартов, например, европейских стран ISO 2049.

В табл. 2.12 приведены основные показатели некоторых марок дизельных топлив. В дизельных топливах должны отсутствовать сероводород, водорастворимые кислоты, щелочи и механические примеси и вода; топлива должны выдерживать испытание на медной пластине; зольность топлив не должна превышать 0,01 мас. %. Кислотность дизельных топлив – не более 5 мг КОН/100 мл топлива, а йодное число не более 6 г йода/100 г топлива.

Производство дизельных топлив около в России 40 млн т/год, в США 180 и в семерке ведущих стран (США, Япония, Германия, Италия, Великобритания, Канада, Франция) 420 млн т/год. Уже сейчас действующий *евростандарт* на дизельное топливо требует содержания серы не более 0,035 мас. %, использования противоизносных присадок, увеличения цетанового числа до 51 и более, ограничения содержания полициклической ароматики до 11 мас. %, уменьшения плотности до 820–845 кг/м³ и др. Применяются разные пакеты присадок: антидымные, депрессорные, повышающие цетановое число и др. К 2010 г. прогнозировалось снижение содержания серы в дизельных топливах до 0,0005 мас. % [22, 23].

Таблица 2.12. Физико-химические показатели дизельных топлив

Показатель	Л	ДТЭЧ	ДТЭ	ДЭ-0,2
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не более	860	860	845	860
Цетановое число не менее	45	45	—	45
Дизельный (цетановый) индекс не менее	—	—	58	—
Фракционный состав, при температуре °C, не ниже:				
50 об. % отбора	280	280	280	280
96 об. % отбора	360	360	340	360
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с, не менее	3–6	3–6	3–6	3–6
Температура застывания, °C, не выше	–10	–10	–10	–30
Температура помутнения, °C, не выше	–5	—	—	–5
Предельная температура фильтруемости, °C, не выше	—	–5	–5	–15
Температура вспышки в закрытом тигле, °C, не ниже:				
для тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин	62	62	65	—
для дизелей общего назначения	40	40	—	40
Содержание серы, мас. %, не более	0,2/0,05	0,05/0,1	0,2	0,2
Содержание меркаптановой серы, мас. %, не более	0,01	—	—	0,01
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	40	—	—	40
Коксовость, мас. %, не более	0,3	0,2	0,2	0,3

В стандарте ГОСТ Р 52368–2005 (аналог свонорм EN 590–2004) “Топливо дизельное ЕВРО” приводятся требования к показателям дизельного топлива трех видов по содержанию серы: вид I (не более 350 ppm, или 0,0035 мас. % серы), вид II (не более 50 ppm, или 0,0005 мас. % серы), вид III (не более 10 ppm, или 0,0001 мас. % серы), разных шести сортов для районов с умеренным климатом: А, В, С, D, E, F с предельной температурой фильтруемости соответственно 5,0, –5, –10, –15, –20 °С и разных пяти классов для районов с холодным климатом: 0, 1, 2, 3, 4 с предельной температурой фильтруемости соответственно –20, –26, –32, –38 и –44 °С (табл. 2.13).

Таблица 2.13 Требования к дизельным топливам по ГОСТ Р 52368–2005

Показатель	Значение
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820–845
Цетановое число не менее	51
Дизельный (цетановый) индекс, не менее	46
Содержание серы, мг/кг (мас. %), не более, для топлива:	
вид I	350 (0,0035)
вид II	50 (0,0005)
вид III	10 (0,0001)
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не выше	55
Содержание полициклических ароматических углеводородов, мас. %, не более	11
Коксуемость 10 %-ного остатка разгонки, мас. %, не более	0,3
Зольность, мас. %, не более	0,01
Содержание воды, мг/кг (ppm), не более	200
Содержание механических примесей (общее загрязнение), мг/кг (ppm), не более	24
Коррозия медной пластины (3 ч при 50 °С), ед. шкалы	класс 1
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³ , не более	25
Смазывающая способность: диаметр пятна износа при 60 °С, мкм, не более	460
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,0–4,5
Фракционный состав:	
при температуре 250 °С, об. %, не менее	65
при температуре 350 °С, об. %, не менее	85
Отгон фракции 95 об. % при температуре, °С, не выше	360
Содержание метиловых эфиров жирных кислот, об. %, не более	5

Фирма «Haldor Topsøe» разработала процесс ULSD (Ultra low sulfur diesel) для гидроочистки прямогонных и крекированных дистиллятов дизельного топлива с целью достижения содержания серы до 5 мг/кг (5–50 мг/кг) в реакторе низкого давления 3,5 МПа и выше. Высокоактивный и стабильный новый катализатор Bgm обеспечивает улучшенные характеристики дизельного топлива по цетановому числу, уменьшению плотности и содержания полиароматики. Катализатор Bgm можно использовать при реконструкции существующих установок гидроочистки дизельного топлива также с целью снижения расхода водорода.

Среди альтернативных способов получения экологически чистых топлив осуществляется производство синтетического дизельного топлива в виде диме-

тилового эфира (ДМЭ) на основе синтез-газа. ДМЭ – ультрачистое дизельное топливо, применение которого позволяет снизить выбросы дыма, частиц сажи, оксидов азота и шум в работающем двигателе. ДМЭ представляет собой легко сжижаемый газ (при температуре 20 °С необходимо давление 0,5 МПа), по условиям применения подобный сжиженным пропан-бутановым смесям, используемым в карбюраторных ДВС. По массовой теплоте сгорания ДМЭ уступает нефтяному дизельному топливу, но его термический к.п.д. высок, а по всем остальным показателям он существенно превосходит обычное топливо. Его цетановое число 55–58, температура самовоспламенения 230 °С, наличие кислорода в структуре его молекул способствует его полному бездымному горению (эффект, подобный действию МТБЭ в бензинах). При этом обеспечивается легкий запуск холодного двигателя, резко снижается сажеобразование в выхлопных газах, впрыск сжиженного ДМЭ в камеру сгорания ДВС проще и возможен при давлении в 4 раза меньшем, чем для нефтяных дизельных топлив. Стоимость модернизации дизельного ДВС при переходе на ДМЭ незначительна, дешевым сырьем для производства синтез-газа, метанола и ДМЭ является природный газ (процесс «Tigas» датской фирмы «Haldor Topsøe» и фирмы «Амос») [22]. Однако ДМЭ опасен при нарушении санитарных требований его хранения и использования, он оказывает наркотическое воздействие на человека. В настоящее время стоимость производства ДМЭ велика и массового использования он, очевидно, не получит.

2.2.1.6. Газотурбинные топлива

Если раньше газовые турбины применялись только в авиации, то в настоящее время они широко используются на предприятиях нефтегазопереработки и нефтехимии для привода компрессоров и насосов, стационарных и передвижных электрических станций, а также на транспорте (речные и морские суда, локомотивы, тракторы и автомобили). Они имеют большую единичную мощность в одном агрегате при малых габаритах и массе, простоту конструкции, легкость пуска и обслуживания, гибкость в отношении нагрузки, возможность работы на различных видах топлива: газообразном (природные и попутные нефтяные газы), жидком (от бензина до мазута) и даже твердом пылевидном (уголь, торф). За рубежом до 20 % турбин работают на природном газе и до 70 % на жидком топливе. Марка топлива для газовых турбин выбирается в зависимости от их назначения, конструкции (особенно камеры сгорания), требуемой температуры продуктов сгорания на входе на турбину и др.

Для стационарных газотурбинных установок, для турбин парогазовых энергетических установок и газотурбинных установок водного транспорта производят две марки топлива А и Б по ГОСТ 10433–75. К топливу марки А предъявляются более жесткие требования по содержанию ванадия, никеля, калия и кальция, от которых зависит высокотемпературная коррозия

получают компаундированием легких газойлей коксования, каталитического и термического крекинга с прямогонными фракциями 180–420 °С. Иногда газотурбинные топлива производят только из прямогонных нефтяных фракций. За рубежом для стационарных и транспортных газотурбинных установок (ГТУ) применяют реактивные топлива (для авиационных газотурбинных двигателей – ГТД при использовании их в качестве судовых и энергетических установок), легкие и тяжелые дизельные топлива и мазуты (при температуре газов на входе в турбину не выше 650 °С). Иногда на ГТУ используют прямогонную бензиновую фракцию – нефть, а для автомобильных ГТД – неэтилированные бензины. Применяемые для ГТУ дизельные топлива могут содержать до 1,0–1,5 мас. % серы. Некоторые физико-химические показатели газотурбинных топлив приведены в табл. 2.14.

2.2.1.7. Топлива для судовых энергетических установок

Топлива для судовых энергетических установок (для дизельных ДВС) различаются в основном вязкостью, содержанием серы, температурой застывания. Вырабатывают различные марки такого топлива:

флотский мазут Ф5 по ГОСТ 10585–99 с низкой вязкостью (не более 5 °ВУ при 50 °С), низкой температурой застывания (не выше минус 5 °С), высокой температурой вспышки (не ниже 80 °С) и содержанием серы не более 2 мас. %;

флотский мазут Ф12 по ГОСТ 10585–99 имеет большую вязкость (не более 12 °ВУ при 50 °С), более низкое содержание серы (не более 0,6 мас. %), низкую температуру застывания (не выше минус 8 °С);

Таблица 2.14. Физико-химические показатели газотурбинных топлив

Показатель	Марка А	Марка Б
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	—	935
Удельная вязкость при 50 °С, °ВУ, не более	1,6	3,0
Нижняя теплота сгорания, кДж/кг, не менее	39800	39800
Содержание, мас. %, не более:	0,01	0,01
ванадия	0,00005	0,0004
натрия и калия	0,0002	—
кальция	0,0004	—
серы	1,8	1,0
сероводорода	Отсутствует.	Отсутствует
водорастворимых кислот и щелочей	»	»
механических примесей	0,02	0,03
воды	0,1	0,5
осадка	0,1 (мг)	—
Застываемость, мас. %, не более	0,2	0,5
Температура застывания, °С, не выше	–25	–35

топливо судовое высоковязкое легкое (СВЛ) по ТУ 38.1011314-90 имеет вязкость как флотский мазут Ф5, содержание серы может быть не более 1,2 и 2,5 мас. %, температура застывания не выше -5°C ;

моторное топливо по ГОСТ 1667-68 для средне- и малооборотных дизелей марок ДТ и ДМ (более тяжелое) с содержанием серы не более 1,5-2 мас. % и вязкостью при 50°C не более 3°ВУ (ДТ высшего сорта), не более 5°ВУ (ДТ первого сорта) и не более $17,4^{\circ}\text{ВУ}$ (ДМ).

2.2.1.8. Котельные топлива

Котельные топлива – крупнотоннажная по количеству выработки группа немоторных топлив, используемых для сжигания в горелках (форсунках) топках котлов тепловых электростанций, технологических печей установок нефтепереработки и нефтехимии, металлургических производств и объектов сельского хозяйства. Основным жидким котельным топливом являются *топочные мазу-*

Таблица 2.15. Физико-химические показатели мазутов

Показатель	М-40 топочный	М-100 топочный	Ф-5 флотский	Ф-12 флотский
Вязкость условная при 80°C , $^{\circ}\text{ВУ}$, не более	8	16		
Вязкость кинематическая при 80°C , $\text{мм}^2/\text{с}$, не более	59	118		
Вязкость условная при 50°C , $^{\circ}\text{ВУ}$, не более			5	12
Вязкость кинематическая при 50°C , $\text{мм}^2/\text{с}$, не более			36,2	89,1
Содержание серы, мас. %, не более для вида:				
I	0,5	0,5		
II	1,0	1,0	1,0	0,6
III	1,5	1,5		
IV	2,0	2,0	2,0	
V	2,5	2,5		
VI	3,0	3,0		
VII	3,5	3,5		
Содержание сероводорода	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Температура застывания, $^{\circ}\text{C}$, не выше	10	25	-5	-8
Температура вспышки в закрытом тигле, $^{\circ}\text{C}$, не ниже			80	90
Температура вспышки в открытом тигле, $^{\circ}\text{C}$, не ниже	90	110		
Зольность, мас. %, не более для мазута:				
малозольного	0,04	0,05		
зольного	0,12	0,14	0,05	0,10
Коксуемость, мас. %, не более			6	6
Содержание механических примесей, мас. %, не более	0,5	1,0	0,1	0,12
Содержание воды, мас. %, не более	1,0	1,0	0,3	0,3
Нижняя теплота сгорания, кДж/кг, не менее, для мазута видов:				
I, II, III, IV	40740	40530	41454	41454
	39960	39600		
Плотность при 20°C , $\text{кг}/\text{м}^3$, не более	—	—	—	—

ти марок М-40 и М-100 по ГОСТ 10585-99 для стационарных котельных и печей технологических установок. В настоящее время в России вырабатывают около 88 % мазутов марки М-100 и 9 % мазутов марки М-40 и 0,3 % низкосернистых мазутов с содержанием серы до 0,5 % в общем объеме их выработки. Для мартеновских печей производят топливо нефтяное марок МП, МП-1 и МПВА по ГОСТ 14298-79 с содержанием серы соответственно не более 0,5; 1,0 и 2,3 мас. %. НПЗ выпускают также экспортный мазут марок Э-4 и Э-5 по ТУ 38.001361-87, называемый топливом технологическим экспортным. Оно изготавливается из прямогонных нефтяных фракций, допускается добавка в него депрессорной присадки для понижения температуры застывания.

Россия около 50 % мазута продает на экспорт, а развитые страны используют преимущественно тяжелые нефтяные фракции в качестве сырья для процессов вторичной переработки с целью получения дополнительного количества моторных топлив и других целевых продуктов [22]. В табл. 2.15 приведены основные показатели некоторых мазутов – котельных топлив.

Практически во всех развитых регионах мира (США, Канада, Япония, страны Западной Европы) содержание серы в котельных топливах ограничивается, как правило, 1 мас. %, вязкость условная – примерно 10–12 °ВУ при 50 °С; в Германии, Франции и скандинавских странах требования к содержанию серы до 0,5 %, а в перспективе ожидается ограничение до 0,3 мас. % [22, 23].

Таблица 2.16. Физико-химические показатели печного бытового топлива

Показатель	Норма
Состав при температуре, °С, не выше:	
10 об. % выгорев	160
90 об. % отбора	360
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с, не более	8
Температура, °С:	
вспышки в закрытом тигле, не ниже	45
застывания, не выше:	
зимний период	– 15
летний период	– 5
Содержание, мас. %, не более:	
серы:	
в малосернистом топливе	0,5
в сернистом топливе	1,1
воды	Следы
сероводорода	Отсутствует
механических примесей, водорастворимых кислот и щелочей	»
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	5
Кислотность, мас. %, не более	0,02
Кислотность, мас. %, не более	0,35
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	41000
Плотность, при 20 °С, кг/м ³	Не нормируется, определение обязательное

2.2.1.9. Печное бытовое топливо

Печное бытовое топливо по ТУ 38.101656–2005 предназначено для коммунально-бытовых нужд, снабжения населения, а также для предприятий сельского хозяйства (табл. 2.16). Это топливо производят из фракций первичной переработки нефти и вторичных процессов переработки нефтяных фракций. В отличие от дизельного печное бытовое топливо имеет большую вязкость (до 8 мм²/с при 20 °С против 3–6 мм²/с для дизельного топлива), более тяжелый фракционный состав с повышенным до 1,1 мас. % содержанием серы. Для понижения температуры застывания этого топлива применяют депрессорные присадки, синтезированные на основе сополимера этилена с винилацетатом [16].

2.2.2. Нефтяные масла

2.2.2.1. Трение, износ и смазка

Трение возникает, когда два тела, перемещающиеся относительно друг друга, соприкасаются своими внешними поверхностями (*внешнее трение*) или когда элементы структуры тела (атомы, молекулы) перемещаются относительно друг друга (*внутреннее трение*). Внутреннее трение может иметь место в газах, жидкостях (оно называется вязкостью) и в твердых телах. Трение – это комплекс явлений в зоне контакта поверхностей двух перемещающихся относительно друг друга тел, в результате чего в этой зоне возникают контактные силы. При соприкосновении двух тел поверхностные микронеровности упруго или пластически деформируются и в конце концов срезаются и разрушаются. При трении кроме физических (механических) имеют место тепловые, химические, электрические, магнитные и другие явления [25, 26].

Для снижения трения в мире ежегодно расходуется более 100 млн т *смазочных материалов*, в том числе около 40 млн т смазочных масел. Последствия внешнего трения в динамических узлах оборудования обычно негативны. Относительная величина *износа*, например отношение потери массы машины или изделия к первоначальной массе, весьма мало, но износ приводит к выходу из строя всей машины или изделия в целом. Потери средств в машиностроении развитых стран вследствие износа и трения достигают 4–5 % национального дохода. Около 80–90 % *отказов машин* происходит из-за износа их узлов и деталей. В результате этого на базе ранее несколько разобренных направлений в исследовании трения, износа и смазки в середине 1960-х годов сформировались новая наука – *трибология* (термин «tribology» предложен в 1966 г., Англия) и ее практическое применение – *триботехника*. Трибология и триботехника были признаны *принципиально по-новому* подойти к разработке новых перспективных конструкционных и смазочных материалов к совершенствованию условий трения и уменьшению их негативной и более долговечной эксплуатации.

Внешнее трение – явление сопротивления относительному перемещению, возникающее между двумя телами в зонах соприкосновения их поверхностей. *Изнашивание* – процесс отделения материала с поверхности твердого тела при трении. *Износ* – результат изнашивания, измеряемый в единицах длины, массы и др. *Трение со смазочным материалом* – это трение двух тел при наличии на поверхности трения введенного смазочного материала. *Смазка* – действие смазочного материала по уменьшению трения и износа. *Смазывание* – подведение смазочного материала к поверхности трения. *Смазочный материал* – материал (газовый, жидкий, твердый), вводимый на поверхность трения.

Внешние условия работы узлов трения чрезвычайно разнообразны по рабочему давлению (до 10 МПа и выше) и температуре (до 550 °C и выше), относительной скорости перемещений в зоне контакта. Во время контакта микронеровностей трущихся поверхностей возникают большие контактные давления – до 1000–4000 МПа и более (из-за небольшой контактной площади микронеровностей), сопровождающиеся выделением тепла и нагревающие отдельные пятна микронеровностей до температуры 1200 °C и выше. Целью смазывания узла трения является обеспечение между трущимися поверхностями *жидкостного трения*, при котором слой жидкости разделяет непосредственный контакт твердых тел в зоне трения, т. е. исключает *сухое трение*.

Однако в реальных условиях в любом узле трения не удастся создать идеальный вид жидкостного трения, чаще происходит *смешанное трение*. Поэтому физико-химические, тепловые, гидродинамические, реологические и механические явления, происходящие в зоне контакта узла трения, чрезвычайно разнообразны, сложны и взаимосвязаны. Они изменяют структуру и свойства трущихся поверхностных слоев (ПС) и смазочного материала и образуют подповерхностные зоны (ПЗ) у каждого из контактирующих тел. Свойства ПС и ПЗ отличаются от первоначальных свойств конструкционных материалов трущихся тел и смазочного материала. При трении поверхностных слоев происходит их абразивное истирание, срезание и разрушение с образованием твердых частиц продуктов износа. Эти частицы, находясь в зазоре между трущимися телами, могут измельчаться и выноситься из зоны трения или могут укрупняться в конгломераты, смешиваться с продуктами коррозии, с твердыми частицами нагарообразования, с внешними частицами механических примесей (твердые частицы пыли, песка) и, в свою очередь, усугублять износ трущихся тел, имея обычно *твердость* большую, чем первоначальная твердость трущихся тел. Толщина ПС и ПЗ и размеры частиц продуктов износа зависят от многих факторов трибологической системы (узла трения) и обычно равны 0,1–30 мкм (1 мкм = 1 микрометр = 10^{-6} м).

Возрастающие требования к надежности, долговечности и безопасности эксплуатации нагруженной и высокоскоростной техники предопределяют многофакторный характер влияния трибологических процессов на работоспособность машин. Поэтому исследования трибологии направлены на создание как новых узлов (пар) трения (конструкции, новые мате-

2.2.1.9. Печное бытовое топливо

Печное бытовое топливо по ТУ 38.101656–2005 предназначено для коммунально-бытовых нужд, снабжения населения, а также для предприятий сельского хозяйства (табл. 2.16). Это топливо производят из фракций первичной переработки нефти и вторичных процессов переработки нефтяных фракций. В отличие от дизельного печное бытовое топливо имеет большую вязкость (до 8 мм²/с при 20 °С против 3–6 мм²/с для дизельного топлива), более тяжелый фракционный состав с повышенным до 1,1 мас. % содержанием серы. Для понижения температуры застывания этого топлива применяют депрессорные присадки, синтезированные на основе сополимера этилена с винилацетатом [16].

2.2.2. Нефтяные масла

2.2.2.1. Трение, износ и смазка

Трение возникает, когда два тела, перемещающиеся относительно друг друга, соприкасаются своими внешними поверхностями (*внешнее трение*) или когда элементы структуры тела (атомы, молекулы) перемещаются относительно друг друга (*внутреннее трение*). Внутреннее трение может иметь место в газах, жидкостях (оно называется вязкостью) и в твердых телах. Трение – это комплекс явлений в зоне контакта поверхностей двух перемещающихся относительно друг друга тел, в результате чего в этой зоне возникают контактные силы. При соприкосновении двух тел поверхностные микронеровности упруго или пластически деформируются и в конце концов срезаются и разрушаются. При трении кроме физических (механических) имеют место тепловые, химические, электрические, магнитные и другие явления [25, 26].

Для снижения трения в мире ежегодно расходуется более 100 млн т смазочных материалов, в том числе около 40 млн т смазочных масел. Последствия внешнего трения в динамических узлах оборудования обычно негативны. Относительная величина износа, например отношение потери массы машины или изделия к первоначальной массе, весьма мало, но износ приводит к выходу из строя всей машины или изделия в целом. Потери средств в машиностроении развитых стран вследствие износа и трения достигают 4–5 % национального дохода. Около 80–90 % отказов машин происходит из-за износа их узлов и деталей. В результате этого на базе ранее несколько разобренных направлений в исследовании трения, износа и смазки в середине 1960-х годов сформировались новая наука – трибология (термин «tribology» предложен в 1966 г. Алленом) и ее практическое применение – триботехника. Трибология и триботехника были призваны принципиально по новому подойти к разра-
ботке и совершенствованию узлов и агрегатов машин и механизмов к усовершенствованию узлов и агрегатов машин и механизмов к долголетней эксплуатации.

Внешнее трение – явление сопротивления относительному перемещению, возникающее между двумя телами в зонах соприкосновения их поверхностей. *Изнашивание* – процесс отделения материала с поверхности твердого тела при трении. *Износ* – результат изнашивания, измеряемый в единицах длины, массы и др. *Трение со смазочным материалом* – это трение двух тел при наличии на поверхности трения введенного смазочного материала. *Смазка* – действие смазочного материала по уменьшению трения и износа. *Смазывание* – подведение смазочного материала к поверхности трения. *Смазочный материал* – материал (газовый, жидкий, твердый), вводимый на поверхность трения.

Внешние условия работы узлов трения чрезвычайно разнообразны по рабочим давлению (до 10 МПа и выше) и температуре (до 550 °С и выше), относительной скорости перемещений в зоне контакта. Во время контакта микронеровностей трущихся поверхностей возникают большие контактные давления – до 1000–4000 МПа и более (из-за небольшой контактной площади микронеровностей), сопровождающиеся выделением тепла и нагревающие отдельные пятна микронеровностей до температуры 1200 °С и выше. Целью смазывания узла трения является обеспечение между трущимися поверхностями жидкостного трения, при котором слой жидкости разделяет непосредственный контакт твердых тел в зоне трения, т. е. исключает сухое трение.

Однако в реальных условиях в любом узле трения не удастся создать идеальный вид жидкостного трения, чаще происходит смешанное трение. Поэтому физико-химические, тепловые, гидродинамические, реологические и механические явления, происходящие в зоне контакта узла трения, чрезвычайно разнообразны, сложны и взаимосвязаны. Они изменяют структуру и свойства трущихся поверхностей слоев (ПС) и смазочного материала и образуют подповерхностные зоны (ПЗ) у каждого из контактирующих тел. Свойства ПС и ПЗ отличаются от первоначальных свойств конструктивных материалов трущихся тел и смазочного материала. При трении поверхностных слоев происходит их абразивное истирание, срезание и разрушение с образованием твердых частиц продуктов износа. Эти частицы, находясь в зазоре между трущимися телами, могут измельчаться и выноситься из зоны трения или могут укрупняться в конгломераты, смешиваться с продуктами коррозии, с твердыми частицами нагарообразования, с внешними частицами механических примесей (твердые частицы пыли, песка) и, в свою очередь, усугублять износ трущихся тел, имея обычно твердость большую, чем первоначальная твердость трущихся тел. Толщина ПС и ПЗ и размеры частиц продуктов износа зависят от многих факторов трибологической системы (узла трения) и обычно равны 0,1–30 мкм (1 мкм = 1 микрометр = 10⁻⁶ м). Возрастающие требования к надежности, долговечности и безопасности функционирования и высококачественной техники предопределяют многообразие новых узлов (пар) трения (конструкций, новые мате-

риалы, малоизнашиваемые покрытия для традиционных материалов и др.), так и более совершенные или новые смазочные материалы, обеспечивающие гарантированное жидкостное трение в узлах трения для различных рабочих условий (высокоиндексные масла высокой стабильности с минеральной (нефтяной), полусинтетической и синтетической основой) [22, 25].

Можно привести некоторые примеры последних достижений современной трибологии [27, 28]. *Наночастица* – многоатомная молекула углерода C_{60} получила название «фуллерен» в честь известного американского архитектора Р.Б. Фуллера, предложившего строить ажурные куполообразные конструкции из пяти- и шестиугольников. В 1996 г. за открытие фуллеренов удостоены Нобелевской премии по химии Х. Крото, Р. Смоли и Р. Керл. Эти молекулы с помощью нанотехнологий получают из чистого углеродного сырья (технический углерод и др.); они нашли применение во многих отраслях науки и техники, в том числе и в трибологии. Такие молекулы оказались «идеальными» шариками, наличие их в смазке (масле) в виде добавок (присадки) почти полностью исключает трение скольжения, которое переходит в трение качения (в таких случаях коэффициент трения качения может уменьшаться до 1000 раз по сравнению с коэффициентом трения скольжения). Молекулы C_{60} могут выдерживать большие нагрузки, масляная пленка с ними становится намного прочнее и даже при сверхнагрузках контакт трущихся деталей полностью исключается. C_{60} – это молекулы углерода и алифатических (ациклических с неразветвленной или с разветвленной системой связей) углеводородов, армированных галогенами.

В 70-х годах XX в. трибологи столкнулись с проблемами трения и износа на микроуровне. Бурное развитие компьютерной техники потребовало создания устройств записи, хранения и обработки информации на магнитных носителях памяти. Аналогом головки, считывающей информацию с поверхности слоя диска накопителя современного компьютера, может служить авиалайнер, который летит на высоте 0,2 мкм над землей со скоростью 900 км/ч. Контроль трения и износа в микро- и наномасштабе также затронул и другие разделы современной техники: прецизионные поверхности в робототехнике, в медицинских приборах микрохирургии, в сверхточных системах механических и электромеханических гироскопов, в устройствах сервомеханики и микроперемещений.

Новая область трибологии, определяемая сейчас как микро- и нанотрибология, стала основой разработки нового класса приборов – микроэлектромеханических систем (МЭМС) и новой области микросистемных технологий. Микросистема определяется как миниатюрный прибор, сочетающий функции датчика, преобразователя сигнала и исполнительного механизма.

Требуются принципиально новые технические решения проблем трибологии; так, например, для снижения трения в системах магнитной записи используются мономолекулярные слои смазочных материалов – фторированных углеводородов (перфторполиэфиры). Также применяются специальные

технологии по нанесению сверхтонких покрытий или методов модификации поверхностного слоя трущихся деталей с помощью, например, ионной имплантации и др. В последние годы удалось изготовить МЭМС из таких материалов, как металллические сплавы и полимеры.

Трение не всегда является разрушительным процессом [25]. Например, в биологических системах живой природы встречаются закрытые узлы трения – суставы живых организмов, способные к самовосстановлению, поэтому они могут работать десятилетиями без износа. На твердой кости располагается мягкий хрящ, на поверхности которого имеется тонкая подвижная полимерная пленка. Сопряженная поверхность имеет такую же структуру, в суставе в паре трения работают два одинаковых материала, причем мягкий по мягкому. Подобные пары трения (у мыши, слона, рыбы, птиц, человека и т.п.) являются универсальными узлами, обладающими «безызносностью», – это эффект безызносности живых организмов. В неживой природе также встречаются узлы трения на основе эффекта безызносности. Например, он реализован в узлах трения компрессора домашнего холодильника, который работает в тяжелых условиях (постоянные пуски и остановки) практически без износа. Детали трения выполнены из стали, смазочным материалом служит смесь 50 % масла и 50 % хладагента (фреона). В процессе работы на поверхности трения – шейках коленчатого вала (шатунной и коренных), сопряженных подшипниках, поршне и цилиндре – самопроизвольно образуется тонкая медная пленка толщиной 1–2 мкм. Она формируется из ионов меди, образующихся в смазочном материале в результате незначительного коррозионного процесса медных трубок испарителя и конденсатора холодильной системы. К месту контакта деталей трения ионы меди переносятся смесью хладагента и масла. Коррозионная активность смазочно-фреоновой смеси по отношению к медным трубкам повышается в результате образования в зоне трения слабых кислот из-за окисления масла только при начальной работе компрессора. После образования в зоне контакта необходимой пленки меди условия трения деталей изменяются (сила трения уменьшается, давление снижается, падает температура) и процессы дальнейшего роста толщины пленки (окисление масла и растворение меди трубок в масле) прекращаются. При установившемся режиме трения медная пленка не разрушается, медь может переходить с одной поверхности на другую. Продукты износа медного слоя удерживаются в зазоре трения электрическими силами. Металлическую защитную пленку, образующуюся в результате и в процессе трения, называют в трибологии *сервовитной* (от лат. servovittē – спасать жизнь). Трение не может уничтожить эту пленку, так как оно ее создает. Образование сервовитной пленки относится к классу самоорганизующихся явлений неживой природы, которое называют также *избирательным переносом* (ИП) при трении.

Сервовитная пленка может образовываться также в узле трения сталь-сталь и при работе с металлоплакирующими смазочными материалами, содержащими порошкообразные тонкого помола частицы бронзы, меди, свинца, серебра и др. Могут использоваться порошки плакирующих твердосплавных материалов, которые наносятся на трущиеся поверхности, на которых также создается сервовитная пленка мягкого металла (медь и др.).

ИП применяется при трении стали по стали, стали по чугуно, по металлокерамике, по металлополимеру, по бронзе и по другим материалам при смаз-

ке нефтяными и синтетическими маслами, смазочно-охлаждающими жидкостями, пластичными смазочными материалами, жидкостями для гидравлических систем, нефтью и нефтепродуктами, смесью масла с фреоном, кислыми и щелочными средами, применяемыми в химической промышленности, для разнообразных узлов трения в самолетах, автомобилях, дизельных двигателях тепловозов и автомобилей, в насосах и компрессорах, в металлобрабатывающих станках и др.

Изучение и создание *практически неизнашиваемых узлов трения* с использованием ИП представляет сложные проблемы, так как в зависимости от материалов пар трения, от природы и свойств смазочного материала, от условий трения (давление, температура, скорость взаимных перемещений трущихся деталей, характер и величина контактных нагрузок, природа и свойства рабочей среды и др.) физико-химический механизм формирования сервовитной пленки на поверхностях трения может быть различным.

С другой стороны, для уменьшения трения в различных узлах успешно применяются *полимерные и металлополимерные покрытия*. В последнее время особенно распространены полимерные и металлополимерные покрытия в виде *наносимых сверхтонких пленок и покрытий* толщиной от нескольких сотен ангстрем ($100 \text{ \AA} = 10 \text{ нм}$) до нескольких микрометров ($1 \text{ мкм} = 1000 \text{ нм}$). Применяют целое семейство дорогих и разнообразных *присадок* (добавок): антиокислительных, антикоррозионных, противозадирных и противоизносных. Это и есть обычная, традиционная практика разработки и производства присадок к маслам. Другой путь — нанесение *малоизносных слоев* специально подобранного материала на трущиеся поверхности (износостойкие материалы, керамика, твердые сплавы, полимеры, фуллерены, материалы для создания сервовитных пленок и др.).

Нефтяные масла [1, 2, 16, 21] представляют собой смесь углеводородов $C_{20}-C_{60}$ молекулярной массой 300–750, выкипающих в интервале 300–650 °С. Общая выработка масел из нефти невелика (1,5–2,0 % от общей переработки нефти), но технология их получения более сложна и энергоемка, чем технология производства топлив. Мощности производства масел в мире составляют около 42 млн т/год, из них в США — 11, в странах Западной Европы — 7 и в России и СНГ — 6 млн т/год. Вакуумной ректификацией мазутной фракции получают обычно две дистиллятные (боковые погоны — фракции вакуумной ректификационной колонны) фракции: маловязкую (350–420 °С) и вязкую (420–500 °С), а также остаток — гудрон (выше 500 °С). Из этих трех фракций вырабатывают в конечном итоге *базовые дистиллятные масла* (маловязкие и вязкие) и *базовое остаточное масло* (высоковязкое), из которых компаундированием и добавлением присадок получают разнообразные масла различного назначения. Из вакуумной колонны иногда отбирают три-четыре боковые масляные фракции.

Сущность технологии получения базовых масел из дистиллятов и остатка — это их многоступенчатая *очистка* от нежелательных примесей и групп

углеводородов. Из остатка (гудрона) сначала с применением процесса деасфальтизации удаляют асфальтены. Потом из дистиллятов и деасфальтизованного остатка с помощью процесса очистки селективными растворителями (селективная очистка) устраняют нежелательные высокомолекулярные ароматические углеводороды для увеличения индекса вязкости и уменьшения окислемости. После этого проводят процесс депарафинизации для извлечения смесей нормальных алканов $C_{20}-C_{35}$ (гачи) и изоалканов C_{35} и выше (летролатумы) для обеспечения низких температур застывания масел. Завершающей стадией служит процесс гидроочистки, при которой базовые масла осветляются (гидрированием оставшихся в них смолистых соединений) и из них частично удаляются нежелательные серо- и азотсодержащие соединения.

В результате этих очисток в базовых маслах остаются в основном нефтеносные, изопарафиновые и низкомолекулярные ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями. Поскольку в процессе очистки масляных фракций обычно не происходит химических превращений углеводородов, а только лишь удаление нежелательных соединений, то на качество базовых масел существенное влияние оказывает химический состав тяжелой части нефти. Другими словами, для получения качественных базовых масел необходимо прежде всего использовать соответствующие нефти только отдельные месторождений.

Товарные масла готовят смешением (компаундированием) дистиллятных и остаточных базовых масел по требуемым значениям вязкости, индексу вязкости, температуре вспышки, температуре застывания и др. Удовлетворение же всех эксплуатационных характеристик товарных масел достигается их доводкой за счет добавления многочисленных присадок (в основном модифицирующих), общее количество которых составляет от 2–3 до 15–25 мас. %, т. е. на порядок выше, чем в топливах [1, 28].

Перечень (пакет) присадок к маслам обычно шире, чем к топливам, и включает следующие присадки: вязкостные (индексные, загущающие), изменяющие вязкость и индекс вязкости масла (полиизобутилен, полиметакрилат и др.); антиокислительные, предотвращающие окисление масла при нормальных условиях и при высокой температуре в ДВС; антифрикционные, снижающие трение в узлах трения; противоизносные, предохраняющие поверхности трения и уменьшающие износ в узлах трения; противозадирные, исключаящие сухой контакт в узлах трения; противокоррозионные и ингибиторы коррозии; депрессорные, понижающие температуру застывания масла; моющие и диспергирующие, предупреждающие осаждение продуктов окисления масел в виде нагара; антипенные; адгезионные, предотвращающие вытекание (растекание) масла из узлов смазки.

Применяются также многофункциональные присадки, обладающие двумя или несколькими функциями действия. Наибольшее применение получили многокомпонентные присадки, представляющие комплекс нескольких присадок, каждая из которых улучшает одно или несколько свойств масел.

Номенклатура товарных нефтяных масел весьма многочисленна, их можно классифицировать по назначению следующим образом: *масла смазочные* (моторные, трансмиссионные, индустриальные, турбинные, компрессорные, цилиндрические, осевые, прокатные, приборные); *масла специальные* (гидравлические, электроизоляционные, вакуумные, технологические, защитные, медицинские).

Нефтяные масла иногда называются также *минеральными* только для того, чтобы отличить их от *синтетических* (или более правильно — *частично синтетических масел*), которые получают из органических соединений — продукции многоступенчатого нефтехимического синтеза. Использование синтетических масел было вызвано повышающимися требованиями к высококачественным моторным и другим маслам, которые должны обеспечивать высокотемпературную окислительную стабильность при рабочих температурах выше 200 °С. Для синтетических масел (точнее, для *синтетической основы масел*) используются углеводороды разного происхождения и другие органические соединения. Синтетические масла вырабатывают на основе гидроизомеризации парафина, сложных спиртов, эфиров синтетических жирных кислот, кремнийорганических жидкостей и других веществ. Нефтяные и синтетические масла *не всегда совместимы* (взаимозаменяемы) друг с другом. Синтетические, равно как и минеральные, масла имеют свой пакет многочисленных присадок. Обычно в состав масел входит не менее 3–5 различных компонентов, иногда их число может достигать 8–10. Стоимость пакета присадок может составлять 60–80 % стоимости высококачественных товарных масел.

Трибологические характеристики масел (индекс задира, критическая нагрузка, показатель износа, нагрузка сваривания и др.) определяются на экспериментальных установках трения (например, на четырехшариковой машине трения). Некоторые синтетические масла при определенных условиях их эксплуатации ведут себя как *неньютоновские жидкости*, поэтому достижения трибологии и триботехники связаны также с научными успехами реологии [22, 25, 26, 28].

Для нефтяных базовых и товарных масел и смазок в последнее время стал обязательным тест на *испаряемость* масла (*Volatility test*) для определения стабильности его качества во время эксплуатации. Испаряемость определяется как потеря массы образца масла, выдерживаемого в стандартных условиях в течение некоторого времени при постоянной температуре. Таким же необходимым является определение *цвета* масла (*Color test*), который быстро позволяет оценить наличие нежелательных тяжелых фракций, ухудшающих также и стабильность масла.

2.2.2.2. Моторные масла

Моторные масла наиболее массовые (около 60 % от общего потребления всех масел), к которым предъявляются повышенные эксплуатационные тре-

богатства. Они используются во всех двигателях внутреннего сгорания (ДВС), и в зависимости от конструкции и рабочего режима ДВС требования к моторным маслам также различаются. Долговечность узлов трения, работающих при высоких контактных нагрузках и температурах, достигающих 200–250 °С, а также при низких температурах окружающего воздуха (до минус 60 °С), в сильной степени зависит от марки выбираемого масла. Неудачный выбор может привести к снижению долговечности подшипников газотурбинных авиационных двигателей в 2–8 раз, зубчатых передач в 1,5–5,0 раз. Поэтому для двигателей применяются только масла, указанные в технической документации завода-изготовителя. Именно моторные масла определяют развитие технологий масляного производства.

К моторным маслам предъявляются разнообразные и жесткие эксплуатационные требования: обеспечивать минимальный износ трущихся деталей и наименьшие затраты мощности на преодоления трения; иметь высокий индекс вязкости; очищать трущиеся детали, предохранять их от коррозии; не образовывать низкотемпературных отложений и высокотемпературных нагарообразований; обладать высокой текучестью для прокачки и проникновения масла в зазоры и сопряжения в узлах трения; сохранять свои свойства как при долгом хранении, так и при длительной работе двигателя.

Моторные авиационные масла применяют для авиационных карбюраторных ДВС и газотурбинных двигателей (ГТД). Это высококачественные, дорогие масла для ответственных летательных аппаратов. В качестве примера приводим авиационные масла следующих марок [1, 2, 16]:

МС-14 – масло селективной очистки, вязкость не менее 14 мм²/с при 100 °С, температура застывания – минус 30 °С, применяется в шарнирах винтов вертолетов, а также в качестве базового для некоторых моторных масел и смазок;

МС-20 – высоковязкое остаточное масло селективной очистки из малосернистых нефтей без присадок для шарниров винтов вертолетов, карбюраторных авиационных ДВС, в качестве компонентов в маслосмесях для турбовинтовых двигателей, вязкость не менее 20,5 мм²/с при 100 °С, температура застывания – минус 18 °С;

МК-8 – маловязкое дистиллятное масло кислотно-контактной очистки, вязкость не менее 8,3 мм²/с при 50 °С, температура застывания – минус 55 °С, температура вспышки в закрытом тигле не ниже 140 °С, термоокислительная стабильность повышается добавлением 0,6 мас. % присадки ионола (для МК-8п), применяется в ГТД авиационной и наземной техники;

МС-8п – маловязкое дистиллятное масло селективной очистки из сернистых восточных нефтей, содержащее антиокислительные и противоизносную присадки и деактиватор металла, свойства схожи с маслом МК-8п, рабочая температура масла не превышает 150 °С (так же как и для ранее описанных марок масел);

ИМП-10 – синтетическое масло с присадками для теплонагруженных реактивных авиадвигателей, используется при рабочей температуре до 200 °С, вязкость не менее 3 мм²/с при 100 °С, температура застывания – минус 50 °С, температура вспышки не ниже 190 °С, плотность не более 820 кг/м³ при 20 °С, уникальное авиационное масло представляет собой смесь продукта гидрокрекинга и гидроизомери-

защиты парафина со сложным эфиром себаценовой кислоты и изеокилового спирта, содержит антиокислительную и противоизносную присадки и деактиватор металлов.

ВТ-301 – синтетическое масло – кремнийорганическая жидкость с антиокислительной присадкой, имеет высокую термоокислительную стабильность при 250–280 °С, вязкость не менее 8,5 мм²/с при 100 °С, температура застывания – минус 60 °С, плотность 1090–1110 кг/м³ при 20 °С, масло эксплуатируется в двигателе без замены в течение всего ресурса двигателя.

Моторные масла для карбюраторных и дизельных ДВС применяются в автомобилях, тракторах, танках, тепловозах, сельскохозяйственной, дорожной, судовой и другой технике (ГОСТ 8581–78, ГОСТ 12337–84, ГОСТ 10541–78). Классификация и маркировка моторных масел установлена в ГОСТ 17479.1–85. Основное классификационное свойство всех моторных масел – кинематическая вязкость при 100 °С, изменяющаяся для разных классов масел от 6 до 20 мм²/с (без загущения). Обозначение моторных масел состоит из групп знаков: первая буква М – моторные, вторая (цифрами) класс кинематической вязкости, третья (прописными буквами) – принадлежность к группе масел по эксплуатационным свойствам. По вязкости моторные масла делят на классы, дробные классы; указывают в числителе класс вязкости при температуре минус 18 °С, в знаменателе – вязкость при 100 °С (табл. 2.17). По качеству моторные масла делят на шесть групп (от А до Е), в каждой из которых имеются разные масла вязкостью в интервале 6–20 мм²/с при 100 °С.

Таблица 2.17. Класс вязкости моторных масел

Класс вязкости	Пределы вязкости, мм ² /с, при 100 °С		Максимальная вязкость, мм ² /с, при минус 18 °С
	не менее	не более	
3 ₂	3,8	–	1250
4 ₂	4,1	–	2600
5 ₂	5,6	–	6000
6 ₂	5,6	–	10400
6	5,6	7,0	–
8	7,0	9,5	–
10	9,5	11,5	–
12	11,5	13,0	–
14	13,0	15,0	–
16	15,0	18,0	–
20	18,0	23,0	–
3 ₂ /8	7,0	9,5	1250
4 ₂ /6	5,6	7,0	2600
4 ₂ /8	7,0	9,5	2600
4 ₂ /10	9,5	11,5	2600
5 ₂ /14	13,0	15,0	6000
6 ₂ /10	9,5	11,5	10400
6 ₂ /10	15,0	18,0	10400

Примечание. Индекс 3 – масло с вязкостными присадками, применяется как зимнее или всесезонное.

Масла группы А (М-8А и М-10А) выпускают без присадок или с небольшим их содержанием. В масла группы Б (марки от М-6Б₁ до М-10Б₁ и марок от М-8Б₂ до М-20Б₂) добавляют до 6 мас. % присадок и используют их только в малофорсированных карбюраторных (индекс 1) и дизельных (индекс 2) ДВС. Масла группы В (марки от М-6В₁ до М-10В₁ и от М-8В₂ до М-20В₂) содержат до 8 % присадок, а группы Г (марки от М-6Г₁ до М-10Г₁ и марки от М-8Г₂ до М-20Г₂) – до 14 % композиций присадок. Последние две группы масел предназначены для среднефорсированных дизельных и высокофорсированных карбюраторных ДВС соответственно. Для теплонпряженных дизелей с наддувом, работающих в тяжелых условиях, производят масла группы Д (марок от М-8Д до М-20Д) с содержанием композиций присадок до 15–18 %. Масла группы Е (марки от М-12Е до М-20Е) применяют для малооборотных дизельных ДВС с лубрикаторной (насосной) системой смазки, работающих на тяжелом топливе с содержанием серы до 3,5 мас. %. Универсальные масла как для карбюраторных, так и дизельных ДВС индексов 1 или 2 обозначений не имеют. Универсальное масло, принадлежащее к двум группам, имеет двойное буквенное обозначение: первое – дизельный и второе – карбюраторный ДВС (например, в марке М-8-В₁ 8 – класс вязкости, В₁ – карбюраторный ДВС; в марке М-6₃/10-В: 6₃/10 – класс вязкости, В – универсальное; в марке М-4₃/8-В₂Г₁ 4₃/8 – класс вязкости, В₂Г₁ – для среднефорсированных дизельных ДВС (В₂) и высокофорсированных карбюраторных ДВС (Г₁)).

Масло М-6₃/10В – моторное универсальное, *всесезонное* (летнее и зимнее), долгорботающее, используется в карбюраторных и безнаддувных дизельных ДВС. Изготавливается на основе базовых масел АСВ-6 (с температурой застывания минус 30 °С) и АСВ-5 (с температурой застывания минус 40 °С) с добавлением следующих присадок в количестве более 10 %: вязкостная (ПИБ), моющая и антиокислительная (сульфонаты и алкилсацилаты), безольная моюще-диспергирующая (С-5А), противопенная, противоизносная (диалкилдитиофосфат цинка), депрессорная (при изготовлении масла на основе только базового масла АСВ-6).

Масло М-5₃/10 Г₁ – моторное *всесезонное* на основе базового масла АСВ-6 с добавкой вязкостной присадки и высокоэффективных композиций других присадок, применяется в форсированных карбюраторных ДВС и в первую очередь в автомобилях ВАЗ при температурах окружающего воздуха от минус 30 до 30 °С (для температур от минус 20 до 45 °С применяют масло М-6₃/12Г₁). В табл. 2.18 приведены основные физико-химические показатели некоторых моторных масел.

Моторные масла должны иметь низкие значения показателей: кислотность – в пределах 0,02–0,05 мг КОН/г; зольность – тысячные (реже сотые) доли процента (для масел с присадками – до десятых долей процента); коксуемость – не более 0,1–0,3 мас. %; содержание серы не более 0,14 мас. %; практическое отсутствие механических примесей (0,013–0,015 мас. %); отсутствие

воды (следы) и водорастворимых кислот и щелочей. Масла должны быть нетоксичными и совместимыми с материалами сальниковых уплотнений.

Моторные масла *зарубежного* производства классифицируются обычно согласно американским нормам SAE (Society of Automotive Engineers) (табл. 2.19), API (American Petroleum Institute), европейским нормам ACEA и др. Сравнение некоторых марок моторных масел ряда стран приведены в табл. 2.20.

Таблица 2.18. Физико-химические показатели моторных масел

Показатель	М-6, /10 В	М-5, /10 Г ₁	М-6, /12 ₁
Вязкость кинематическая, мм ² /с:			Не менее
при 100 °С, в пределах	9,5–10,5	10–11	12
при –18 °С, не более	9000	–	10400
Индекс вязкости не менее	120	120	115
Щелочное число, мг КОН/г, не менее	5,5	5,0	7,5
Зольность, мас. %, не более	1,3	0,9	1,3
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	190	200	210
Температура застывания, °С, не выше	От –30 до –40	–38	–30
Содержание механических примесей, мас. %, не более	0,02	0,015	0,015
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	890	900	900

Таблица 2.19. Классификация SAE моторных масел

Номер (класс вязкости) SAE	Кинематическая вязкость, мм ² /с	
	при –18 °С	при 100 °С
5 W	< 870	–
10 W	1300–2600	–
20 W	2600–10420	–
20	–	5,73–9,62
30	–	9,62–12,94
40	–	12,94–16,77
50	–	16,77–22,68

Таблица 2.20. Сравнение различных марок моторных масел для форсированных ДВС легковых автомобилей

Фирма (Страна)	Моторные масла			
	зимовое	летнее	всесезонные	
			до –20 °С	до –30 °С
Россия	М-8 Г ₁	М-12 Г ₁	М-6, /12 Г ₁	М-5, /10 Г ₁
«British Petroleum»	HD 20 W	BP HD 30 BP Visko	SE	– 10 W–30
«Mobil»	SAE 20 W–20	SAE–30 Mobil Mobil	HD SAE 20 W–30 Special 20 W–50 Super 15 W–40	– 10 W–30 10 W–40 и 10 W–50
«Shell»	SAE 20 W	Shell SAE–30 Shell Super Plus	SAE 20 W–40 Motor Oil SAE 15 W–40 SAE 15 W–50	SAE 10 W–30 SAE 10 W–40 SAE 10 W–50

В табл. 2.21 приведены основные показатели качества некоторых российских и зарубежных моторных масел [22].

Таблица 2.21. Основные показатели некоторых марок масел

Производитель, марка масла (основная основа)	Вязкость при 100 °С, мм ² /с	Индекс вязкости	Температура застывания, °С	Класс вязкости по SAE
«Лукойл», «Ойлос» 11-5-114 (1)	14,0-15,5	90	-30	15W/40
«Лукойл», «Славнефть» 11-5-112Г (1)	12,0	115	-30	15W/40
«British Petroleum» Visco 3000 (2)+(3)	14,3	156	-33	10W/40
«Mobil» Mobil Delvac XHP (2)	11,3	154	-37	15W/40
«Castrol» Castrol GTX Light (3)	14,9	154	-39	10W/40
«Agip Petroli» Agip motoroil (1)	13,2	167	-35	10W/40

Примечание. (1) – минеральная основа, (2) – минеральная гидрокрекинговая, (3) – полусинтетическая (смесь минеральной основы с полиальфаолефиновой или эфирной основой).

По данным обследований (1992 г.) более 400 американских автотранспортных компаний, примерно 10 % из них применяли синтетические моторные масла, 20 % – синтетические трансмиссионные масла. Экономия моторных масел, а также контроль состояния двигателя (износ узлов трения, необходимость остановки для технического обслуживания или ремонта и т.п.) достигаются в результате анализа масла, до 55 % автотранспортных предприятий проводят смену масла в двигателях на основании предварительных анализов масла: 60 % – на основании металлоспектрографического анализа на присутствие в масле металлических микрочастиц трущихся деталей, 29 % – на основании стандартного химического анализа масла и 11 % – на основании обоих способов. Большое внимание уделяется фильтрации топлива, масел (до 2-3 ступеней), охлаждающей жидкости, воздуха, для чего используется широкий ассортимент фильтров (например, фирма «Baldwin» производит 2100 типов фильтров для топлива, масел и жидкостей) [16].

Беспрецедентное повышение требований технического и экологического характера заставляет производителей (прежде всего моторных масел) применять в качестве основы либо синтетические, либо изготовленные по нетрадиционным технологиям минеральные базовые масла с повышенным индексом вязкости – до 120-150 и более (ВИ-масла, высокоиндексные масла) и пониженным содержанием серы – не более 0,03 % и иногда даже – не более 0,001-0,005 мас. %. Наряду с разработкой новых эффективных способов глубокого очищения и повышения стабильности высокоиндексных масел из специально отсортированных масляных нефтей все большее значение в мировой практике приобретают синтетические масла и минеральные (нефтяные) базовые

масла гидрокрекинга высокого давления и гидроизомеризации вакуумных газойлей, деасфальтитов и масляных дистиллятов *любых нефтей*, в том числе непригодных для получения высокоиндексных масел в процессах экстракции. На протяжении многих лет улучшение качества смазочных масел различного назначения достигалось в основном за счет применения новых более высокоэффективных присадок. В настоящее время наряду с этим не менее важным направлением в получении товарных масел стало значительное улучшение качества (прежде всего вязкостно-температурных свойств и испаряемости) базовых масел. Применение стабильной высокоиндексной базы обеспечивает такое улучшение эксплуатационных характеристик товарных масел, которое не достигается ни применением новых многофункциональных присадок, ни загущением масел высокополимерными добавками [22].

Первое промышленное синтетическое масло в США, вырабатываемое в начале 1930-х годов, представляло собой полиолефиновое масло с индексом вязкости не ниже 100, а к 1950-м годам производились уже высококачественные синтетические масла с ИВ до 150. В Германии во время Второй мировой войны производились высококачественные синтетические полиолефиновые масла для авиадвигателей. К числу важнейших достижений зарубежных технологий последних лет относят технологии нефтехимического синтеза (путем каталитической олигомеризации высших альфаолефинов фракций $C_{10}-C_{12}$) *полиальфаолефиновых синтетических базовых масел* (ПАО-масел) с последующей их гидроочисткой, а также технологии гидрокрекинга (изокрекинга) фирмы «Chevron» тяжелых вакуумных дистиллятов с изодепарафинизацией и гидроочисткой *гидрокрекинговых нефтяных (минеральных) базовых масел*. ПАО-масла различной вязкости имеют ИВ 130–150 и более и полностью совместимы с нефтяными маслами. ПАО-масла используют как базовые для получения низкозастывающих всесезонных в большей мере моторных масел для авиационных, вертолетных и автомобильных ДВС, а также для производства масел различного назначения (трансмиссионных, гидравлических, промышленных и др.). В последние годы наблюдался пик разработок новых видов *синтетических изопарафиновых супервысокоиндексных масел* на базе процессов оксосинтеза по *реакциям Фишера-Тропша* на кобальтовых и железных катализаторах из газового сырья, так называемых *синтойлов* (Synthol-F-T и Rentech-F-T фирм «Sasol» и «Texaco»). В табл. 2.22 приведены нормативы классификации базовых масел Американского нефтяного института (API) [22].

В России до сих пор вырабатывают в основном базовые масла лишь I группы, а производство полиальфаолефинов (IV группа) на привозном сырье в незначительных количествах организовано только на ряде предприятий, производство же синтойлов (масла V группы) вовсе отсутствует.

Разнообразие синтетических масел для ДВС и других специальных областей применения будет расти и в дальнейшем, но все же они не смогут в значительной мере сократить масштабы потребления нефтяных смазочных масел.

Таблица 2.22. Нормативы классификации масел API

Базовое масло	Содержание сероуглеродов, мас. %	Индекс вязкости	Содержание серы, мас. %
I группа (обычное)	< 90	< 120	> 0,03
II группа (обычное)	> 90	< 120	< 0,03
III группа (высокоиндексное минеральное)	> 90	> 120	< 0,03
IV группа (гидрированные полиальфаолефиновые масла)	> 90	> 120 (130–150)	< 0,03
V группа (ВИ-масла из прочего сырья, не учтенного в группах I–IV)	> 90	> 120 (>150)	< 0,03

2.2.2.3. Трансмиссионные масла

Трансмиссионные масла служат для смазки высоконагруженных зубчатых передач (трансмиссий) различного типа (цилиндрических, конических, гипондных, червячных и др.), а также являются гидравлическим рабочим телом для передачи мощности в гидромеханических коробках передач. Конструкция и рабочий режим редукторов и трансмиссий (механических коробок передач, раздаточных коробок, ведущих мостов автомобилей, трансмиссий тракторов и гусеничной техники и других передаточных агрегатов) определяют требования к качеству трансмиссионных масел. Линейные скорости скольжения в передачах изменяются от 1,5–3,0 до 20–25 м/с, контактные давления на поверхности зацепления зубьев шестерен достигают 2000–4000 МПа, рабочая температура масла в агрегатах трансмиссий может изменяться от минус 10 до 60 °С (при пуске агрегатов), до 60–130 °С (рабочий режим) и даже до 160–200 °С (высоконагруженные агрегаты в жаркой климатической зоне). Поэтому к трансмиссионным маслам по сравнению с моторными предъявляются *повышенные требования* по долговременному обеспечению определенных значений вязкости, а также к вязкостно-температурным, смазочным (противоизносным и противозадирным), противокоррозионным и защитным свойствам. Классификация и обозначение трансмиссионных масел приводятся в ГОСТ 17479.2–85.

Трансмиссионные масла делятся на пять групп по рабочим условиям применения от ТМ 1 (без присадок) до ТМ 5 (с высокоэффективными присадками) и на 4 класса по вязкости при 100 °С по средним ее значениям 9, 12, 18 и 34 мм²/с. Например, универсальное масло марки ТМ 5-18 (ТАД-17и по старой классификации) изготавливают из смеси дистиллятного и остаточного базовых масел, содержащей многофункциональную серофосфорсодержащую, а также депрессорную и антипенную присадки. Оно имеет индекс вязкости 100 и плотность 903 кг/м³, применяется для наиболее нагруженных гипондных передач для контактных давлений до 2000 МПа, высоких скоростей и рабочей температуре до 150 °С и температуре застывания до минус 25 °С, используется для автомобилей ВАЗ и другой техники.

Производство трансмиссионных масел в России не превышает 2 % от общего количества масел. В табл. 2.23 приведены показатели качества некоторых российских и зарубежных трансмиссионных масел [22].

Таблица 2.23. Показатели качества трансмиссионных масел

Производитель, марка масла (базовая основа)	Вязкость при 100 °С, мм ² /с	Индекс вязкости	Температура застывания, °С	Класс вязкости по SAE
«Лукойл», «Юкос» ТМ-5-18 (1) или ТАД-17и (по старой классификации)	17,5	100	-25	80W/90
«Сибнефть», «Славнефть» ТМ-3-9 (1) или ТСЗп-8 (по старой классификации)	7,8–8,5	140	-50	80W
«British Petroleum» Energear SGX (2)и(3)	14,0	197	-45	75W/90
«Mobil» Getriebeol TS 100 (3)	16,2	199	-33	80W/90

Примечание. (1) – минеральная основа, (2) – минеральная гидрокрекинговая основа, (3) – полисинтетическая, т. е. смесь минеральной основы с полиальфаолефиновой или эфирной основой.

2.2.2.4. Индустриальные масла

Индустриальные масла составляют до 30 % от общего количества нефтяных масел и используются для смазки различных промышленных механизмов (ГОСТ 20799–88):

легкие масла И-5А, И-8А и И-12А вязкостью при 50 °С от 3,5 до 12 мм²/с для малонагруженных механизмов с большой скоростью вращения (текстильных машин, металлорежущих станков, сепараторов и др.);

средние масла от И-20А до И-50А вязкостью при 50 °С от 15 до 55 мм²/с для смазки редукторов, станков и механизмов, вентиляторов и др.;

тяжелые масла И-70А и И-100А вязкостью при 50 °С свыше 55 мм²/с для высоконагруженных механизмов и передач прокатного, кузнечного и прессового оборудования.

Плотность индустриальных масел в пределах 890–920 кг/м³, их индекс вязкости не ниже 85, температура застывания от минус 10 до минус 20 °С.

2.2.2.5. Турбинные масла

Турбинные масла применяются для смазки и охлаждения опор (подшипников) паровых и газовых турбин. Эти масла должны иметь высокую стабильность против окисления при температурах 60–100 °С и выше водяным паром или продуктами сгорания топлива для обеспечения надежной, длительной и безопасной эксплуатации крупногабаритных и дорогостоящих турбинных агрегатов, которые должны длительно работать без остановок для ремонта и часто без резерва. Необходимые качества этих масел достигаются

специальной технологией очистки базового масла и добавлением соответствующих присадок. Турбинные масла Тп-22, Тп-30, Тп-46 имеют среднюю вязкость при 50 °С в интервале 20–48 мм²/с, индекс вязкости – 90–85, температуру застывания масел от –10 до –15 °С. Для судовых турбин вязкость масла составляет от 7,0 до 9,6 мм²/с, температура застывания – не выше –45 °С.

2.2.2.6. Компрессорные масла

Компрессорные масла используются в поршневых и центробежных компрессорах для сжатия как воздуха, так и всевозможных других газообразных веществ (водорода, азота, углекислого газа, аммиака, фреонов, углеводородных газов и др.). Их основное назначение – смазка узлов трения цилиндровой группы, опор (подшипников) центробежных роторов и гидравлическая герметизация систем уплотнения компрессоров. Некоторые марки масел (ГОСТ 9243–75): Кп-8с, К-12, К-19, К-28, для компрессоров холодильных агрегатов: ХА, ХА-23, ХА-30, ХФ-12-16, ХФ-22-24, ХФ-22с-16, где цифры обозначают значение (чаще среднее) вязкости при 100 °С (или 50 °С). Температура застывания масел для холодильных агрегатов до –40–58 °С и более. Для кислородных компрессоров нефтяные масла не применяются из соображений взрыво- и пожароопасности. Компрессорные масла условно делят на две группы: для неагрессивных сред и давлений до 4 МПа и для агрессивных сред при давлениях до 30 МПа и температурах до 200 °С.

Качество других масел, применяемых в специфических условиях, обеспечивается либо специальной очисткой базового масла, либо добавлением определенных присадок. Используют *цилиндровые масла* легкие вязкостью при 100 °С 11–24 мм²/с для паровых машин, которые работают на насыщенном водяном паре, и тяжелые вязкостью при 100 °С 38–52 мм²/с для машин с перегретым до 350 °С и выше водяным паром. *Приборные масла* высокой очистки применяют для узлов трения в точных приборах и механизмах с температурой застывания от –10 до –80 °С, их вязкость при 100 °С от 3–6 до 24–50 мм²/с. *Гидравлические масла* обеспечивают прежде всего работу гидросистем при больших давлениях (до 25 МПа и выше) и смазывают детали гидросистем летательных аппаратов, корабельной и наземной техники и имеют температуру застывания до –70 °С. Масла должны быть инертны к материалам (резина и др.) уплотнительных систем. *Вакуумные масла* узкого фракционного состава обычно не содержат присадок и летучих соединений, их давление насыщенного пара при 20 °С в пределах $5 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-9}$ мм рт.ст., вязкость при 50 °С от 10 до 70 мм²/с. Они применяются для смазки и герметизации вакуумных систем. *Электроизоляционные масла* должны обеспечивать надежную изоляцию токоведущих частей электрических устройств и аппаратов (трансформаторные, кабельные, конденсаторные масла) за счет их высокой химической стойкости и большой электрической прочности. *Технологические масла* применяют для пропитки кож замасливания химиче-

ских волокон, умягчения резиновых смесей, для процесса закалки в металлообработке и реализации других разнообразных технологических операций. Медицинские масла самой высокой очистки используют для приготовления лечебных препаратов, продуктов питания и парфюмерии. Эти масла получают многостадийной кислотной-контактной доочисткой базовых дистиллятов масел до прозрачно-белого цвета.

Предельные сроки хранения смазочных масел в резервуарах и таре зависят от марки масла и не превышают 5–10 лет.

Вторичное использование отработанных масел. Отработанные масла (могут быть собраны в количествах 30–40 % и больше от объема свежего производимого масла) по физическим и химическим свойствам отличаются от свежего масла, однако они подлежат обязательному сбору, сортировке по группам и регенерации у потребителя или на специализированных локальных станциях. Возможна вторичная переработка отработанных масел на НПЗ и даже продажа отсортированных отработанных масел на экспорт. Ориентировочное потребление свежих масел и вторичная переработка отработанных масел приведены в табл. 2.24 [16].

Таблица 2.24. Потребление масел, сбор и вторичная переработка отработанных масел

Страна	Потребление сыпучих масел, тыс. тонн	Сбор от потребления, %	Вторичная переработка от потребления, %
Россия и страны СНГ	7700	22	3
Чехия и Словакия	350	42	36
Болгария	90	38	38
США	10000	40	4
Германия	1450	50	30
Франция	850	29	24
Развитые и развивающиеся страны	40000	50	5

2.2.3. Твердые нефтепродукты

Твердые нефтепродукты выделяют из нефти при получении масел (парафины, церезины и воск) или производят путем термохимического превращения тяжелых фракций нефти (битумы, кокс, технический углерод) [1, 2].

2.2.3.1. Парафины, церезины и воски

Парафины применяют для пропитки упаковочных материалов, производства моющих средств, пластических смазок и др. Продуктом процесса депарафинизации нефтяных фракций 350–420 °C (или 350–460 °C), которые уже прошли селективную очистку, являются гачи (Gatch) – концентраты нормальных алканов C_{20} – C_{35} . Фильтрационное обезмасливание гачей дает белую кристаллическую твердую массу – парафины с содержанием нормальных ал-

канов до 88–98 %, с температурой плавления 45–60 °C, молекулярной массой 320–400 и размером кристаллов больше 4 мкм. В зависимости от степени очистки от масла и канцерогенных веществ парафины делятся на высокоочищенные марки от B_2 до B_5 с содержанием масла не более 0,45 мас. % и температурой плавления 52–54 °C для B_2 и до 58–60 °C для B_5 (с интервалом температур в 2 град.), для пищевой промышленности марки P_1 и P_2 с содержанием масла 0,45–0,8 мас. % и температурой плавления 52–54 °C (белого цвета, без запаха) и технические марки от T_1 до T_3 с содержанием масла от 1,8–3,0 мас. % и температурой плавления 45–58 °C.

Церезины и воски – твердые высокомолекулярные изоалканы C_{35} – C_{55} в смеси с нормальными алканами и нафтенно-ароматическими углеводородами, их молекулярная масса от 450 до 1000 и даже 1200, содержание масла не более 3 %, но иногда достигает 10 и даже 20 % в зависимости от применения, цвет желтый или каштановый. Они имеют более мелкокристаллическую структуру (размер кристаллов гораздо меньше 4 мкм) и большую пластичность в сравнении с парафинами. Во время депарафинизации деасфальтанта гудрона получают петролатумы – Petrolatum (C_{35} и выше). При обезмасливании петролатумов получают церезины, которые применяют в производстве пластичных смазок, водонепроницаемой слоистой бумаги и картона и др. Нефтяные воски по своим свойствам похожи на пчелиный воск, технология их получения похожа на производство церезинов. Церезины и воски применяют как защитные покрытия, мягчители резиновых смесей и др. Температура каплепадения для восков 50–62 °C, для церезинов 57–80 °C.

2.2.3.2. Пластичные смазки

Пластичные смазки – композиции базовых нефтяных масел с загустителями и наполнителями [16, 21]. Они занимают промежуточное положение между твердыми смазочными материалами и жидкими маслами. Различают четыре группы пластичных смазок: антифрикционные, защитные (консервационные), уплотнительные и канатные. Основой большинства пластичных смазок являются нефтяное масло, хлор-, фтор- или кремнийорганические соединения и некоторые сложные эфиры. Для обеспечения пластичных свойств к основе добавляют загустители – мыла (кальциевые, натриевые, литиевые и других солей высших жирных кислот), углеводороды и др., а также наполнители (графит, красители и др.) в общем количестве 5–25 мас. %. На мыльные смазки приходится около 80 % всего количества пластических смазок. Температура применения обычных кальциевых мыльных смазок до 60–80 °C, в комплексных кальциевых 140–200 °C. На долю углеводородных смазок, загущенных парафинами или церезинами, приходится 10–12 % объема смазок. Силикагелевые и бентонитовые смазки работоспособны от –60 до 200 °C и выше. Только 14 % смазок расходуется для консервации и 2 % – для герметизации. По объему производства пластичные смазки составляют лишь не-

сколько процентов в общем производстве смазочных материалов. Одно из число узлов трения, смазываемых пластичными смазками, значительно больше тех, которые смазываются жидкими маслами. Около 1 % отечественных пластичных смазок производят из базовых *синтетических* масел, например, на основе полисилоксанов термостойкостью до 150–200 °С. Для улучшения свойств смазок в них вводят до 0,001–5 мас. % таких же присадок, как и для масел.

2.2.3.3. Нефтяные битумы

Нефтяные битумы представляют собой коллоидную смесь асфальтенов, смол и масел, в обычном состоянии это твердые или полутвердые водонерастворимые нефтяные продукты. Сырьем для получения битумов являются тяжелые остаточные фракции первичных и вторичных процессов нефтепереработки: гудроны вакуумной ректификации мазутов при 450–550 °С и выше, крекинг-остатки, асфальтиты (асфальтовые растворы) процессов деасфальтизации и экстракты процессов очистки масел.

Битумное сырье подвергают окислению кислородом воздуха для превращения части масел в смолы и части смол в асфальтены. Непрерывное получение окисленного битума с подачей воздуха компрессором осуществляется в *окислительных колоннах* или *трубчатых реакторах*, в которых окисление битумов происходит с выделением тепла. Мощность битумной установки может быть до 0,5 млн т/год и более. Температура реакции в трубчатых реакторах около 270 °С, давление 0,3–0,7 МПа, расход воздуха 120–170 $\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья. Диаметр реакционных труб обычно 219 × 7 мм при общей длине трубного змеевика около 320 м. Окислительная колонна – вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 3,0–3,4 м и высотой около 23 м, уровень битумного сырья в аппарате 14–15 м, имеется распределительное устройство для подвода воздуха в низ слоя сырья, температура в колонне 200–280 °С и давление 0,08–0,12 МПа. Выход дорожных битумов составляет обычно 97–98 мас. % и строительных битумов 94–97 мас. % на сырье. Разные марки особенно строительных битумов часто готовят *смешением* (компаундированием): например, окисленные битумы смешивают с экстрактами селективной очистки масляных фракций.

Однако битумы хорошего качества могут быть получены лишь из такой нефти, в которой массовое содержание суммы асфальтенов и смол больше удвоенного содержания твердых парафинов [1, 2]. Высокопарафинистые нефти – наихудшее сырье для производства битумов. Нефти, из которых производят битумы, должны быть тщательно обессолены. Производится более 70 марок битумов, они различаются по технологии получения (остаточные, окисленные, компаундированные) и по назначению (дорожные, строительные и специального назначения). Мировые мощности по производству нефтебитумов – около 120 млн т/год. при этом доля России – около 10 %, из которых 76 % приходится на битумы дорожные [22].

Требования к битумам, особенно дорожным, весьма разнообразны. Основное назначение дорожных битумов — связывание, склеивание мелких частиц минеральных строительных материалов (щебня, камня, песка), придание им гидрофобных свойств, заполнение пространства между ними. От качества именно битумов зависят прочность, эластичность и долговечность асфальтовых дорожных покрытий. Строительные битумы могут быть менее эластичными, но они должны быть более твердыми. Воздействие солнечного света, кислорода воздуха, высоких и низких температур окружающего воздуха, динамических нагрузок превращает коллоидную структуру битумов в твердые, но хрупкие частицы, что приводит к потере сплошности покрытий. Чем больше асфальтенов в битуме, тем он тверже, смолы придают битуму эластичность и цементирующие свойства, масла сообщают битумам морозостойкость. Для улучшения их адгезионных свойств применяют присадки (например, поверхностно-активные вещества). Плотность битумов в пределах $1000\text{--}1100\text{ кг/м}^3$. Некоторые марки дорожных битумов по ГОСТ 22245-90: БНД-200/300, БНД-130/200, БНД-90/130, БНД-60/90, БНД-40/60 (здесь цифрами обозначены пределы глубины проникновения иглы с грузом 100 г в течение 5 с при 25°C , единицей глубины проникновения иглы является 0,1 мм), температура размягчения не ниже 35°C для БНД-200/300 и 51°C для БНД-40/60, температура хрупкости не выше соответственно -20 и -10°C . Строительные битумы для гидроизоляционных работ марок БН-50/50, БН-70/30 и БН-90/10 по ГОСТ 6617-76 менее растяжимы (эластичны), чем дорожные, числитель в марке битума показывает температуру размягчения, а знаменатель — среднюю глубину проникновения иглы.

В мировой практике еще с 1970-х годов начали применять, а в настоящее время целиком и полностью используют для приготовления асфальтовых смесей для покрытия дорог только модифицированные битумы (полимербитумы) с полимерными присадками, в качестве которых широко применяются стирол-бутадиен-стирольные, бутадиен-стирольные каучуки и другие полимерные материалы. Также широко используются волокнистые, адгезионные и другие присадки для придания базовым битумам высоких эксплуатационных свойств для создания дорожных покрытий со сроком службы 18–20 лет [22].

2.2.3.4. Нефтяные коксы

Нефтяные коксы (концентрированный нефтяной углерод) являются конечным продуктом процессов коксования (термического крекинга), приводящих к уплотнению при термическом разложении асфальтенов, смол и других высокомолекулярных углеводородов [1, 2]. В коксе содержится 90–97 % углерода, 2–7 % водорода и 0,2–1,5 % серы. Содержание летучих веществ в коксах высокого качества от 4 до 7 мас. % и их зольность в пределах 0,15–0,6 мас. %, плотность после прокалывания при температуре 1300°C в течение 5 ч от 2040 до 2130 кг/м^3 .

содержание общей влаги не более 3 мас. %. Нефтяные коксы используются при изготовлении анодных ванн для выплавки алюминия (для выплавки 1 т алюминия требуется около 0,5–0,6 т нефтяного электродного кокса), электродов электроплавки легированных сталей, для производства магния, ферросплавов, кремния и карбида кальция, в авиационной и ракетной технике, в ядерной энергетике, для производства абразивов и огнеупоров, конструкционных композиционных *углеграфитовых* материалов и др. Распространен процесс *замедленного коксования* (термического крекинга) нагретого до температур 480–515 °С сырья в трубчатой печи-реакторе с последующей выдержкой в течение 15–30 ч продуктов реакции в *необогреваемых камерах*, из которых созревший кокс периодически удаляется с помощью гидрозеска водой под давлением 16–25 МПа. Завершающими стадиями *облагораживания* (повышения качества) электродного кокса являются процессы карбонизации при температурах 500–1000 °С, прокаливания при температурах 1100–1500 °С и графитизации при температурах 2200–2800 °С, в результате чего упорядочивается структура кокса и уменьшается содержание нежелательных примесей (сернистые, летучие вещества и др.). Мощности производства кокса в мире равны около 56 млн т/год, из них 37 млн т/год в Северной Америке и 3 млн т/год в России и СНГ.

2.2.3.5. Технический углерод

Технический углерод (Carbon Black) используется как наполнитель для повышения прочности каучуков при производстве шин и резинотехнических изделий (более 80 % производимого количества), в качестве пигмента в лакокрасочной и полиграфической промышленности, в производстве взрывчатых веществ и др. Сначала технический углерод (прежнее название – сажа) использовался только как красящее вещество. Интенсивное производство технического углерода началось с 1930-х годов, когда были построены первые заводы *синтетического каучука*, который невозможно переработать в качественную резину без высокодисперсного тщательно очищенного технического углерода [1, 2, 29, 30]. В 2006 г. в мире было произведено более 11 млн т технического углерода. Мощность заводов технического углерода обычно 30–70 тыс. т/год по целевому продукту. Производится более 20 марок технического углерода, который представляет собой высокодисперсный продукт черного цвета, образующийся в результате неполного сгорания или высокотемпературного (1200–2000 °С) разложения углеводородов. Поэтому сырьем, в принципе могут быть самые разнообразные газы (от природных, попутных нефтяных и заводских до сжиженных), жидкие нефтяные фракции от легких (бензиновые) до самых тяжелых (газойли – дистилляты термического и каталитического крекинга, коксования, экстракты процессов очистки масел, зеленое масло пиролиза, антраценовое масло и лековый дистиллят коксохимии и др.); молекулярная масса жидкого сырья 150–400, пределы выкипания 200–500 °С, плотностью до 970–1030 кг/м³.

Для получения высококачественного технического углерода сырье должно содержать до 80–85 % ароматических углеводородов с большим числом циклических колец. Выход продукта составляет от 40 до 70 % в зависимости от вида сырья (газового, масляного, их смеси) и способа производства (печной, канальный, термический при температуре около 1600 °С без доступа воздуха, диффузионное пламя, турбулентное пламя – крупнофакельное и др.). Технический углерод содержит 90–99 % углерода, 0,3–0,5 % водорода и 0,1–7,0 % кислорода, до 1,5 % серы и до 0,5 % золы. Размер получаемых сферических микрочастиц 0,025–0,350 мкм, некоторые частицы формируют плотные агрегаты или рыхлые агломераты размером от 1–9 до 600 мкм. Содержание кристаллической фазы в техническом углероде 50–70 %. При наиболее распространенном печном способе (более 90 %) процесс образования продукта длится 0,01–0,07 с. Нежелательным является присутствие в готовой продукции даже небольшого количества мелких частиц кокса, например не более 0,1 % частиц размером выше 4 мкм.

К основным показателям качества технического углерода относится удельная геометрическая поверхность частиц, изменяющаяся от 12–16 (газовое сырье) до 100–250 м²/г, при этом насыпная плотность обычно в пределах 100–350 (иногда до 500) кг/м³ при истинной плотности 1800–2000 кг/м³. С уменьшением размера частиц увеличивается ее удельная геометрическая поверхность и повышается прочность, например, резины при добавлении высокодисперсного технического углерода, его свойства модифицируют также введением в сырье разных присадок. При производстве резины на 1 т каучука расходуется в среднем 0,5 т технического углерода.

2.2.4. Продукты специального назначения

Ассортимент этих продуктов достаточно широк, основные из них – нефтяные растворители, керосины осветительные, смазочно-охлаждающие жидкости, ароматические углеводороды и др., разнообразные газовые и нефтяные фракции, служащие сырьем для нефтехимических и микробиологических производств (сжиженные углеводородные газы, прямогонные бензины, жидкие парафины и др.), а также другая продукция ГПЗ и НПЗ (газовая сера, серная кислота, присадки для нефтяных топлив и масел, гелий и др.).

2.2.4.1. Нефтяные растворители

Нефтяные растворители, носящие название *Нефрас*, классифицированы на пять групп по углеводородному составу и шесть подгрупп по содержанию ароматических углеводородов.

Группы Нефрас: П – парафиновые (н-алканов более 50 мас. %); И – изопарафиновые (изоалканов более 50 %); Н – нафтеновые (нафтенов более 50 %); А – ароматические (ароматических более 50 %); С – смешанные (каждой группы углеводородов меньше 50 %).

Подгруппы Нефрас: 0 – менее 0,1 мас. %; 1 – 0,1–0,5 %; 2 – 0,5–2,5 %; 3 – 2,5–5,0 %; 4 – 5,0–25 %; 5 – 25–50 %.

В марке растворителя указываются термин Нефрас, потом группа и подгруппа, а также температуры начала и конца кипения (°C): например, Нефрас П1-63/75.

Некоторые промышленные растворители: например, *петролейный эфир* – Petroleum Ether (Нефрас ПО-30/70 и ПО-70/100) представляет собой узкую бензиновую фракцию 30–70 и 70–100 °C, получаемую из малосернистых парафиновых нефтей; стандарт требует отсутствия в этом растворителе серы, ароматических углеводородов, олефинов и воды; *уайт-спирит* – White Spirit (Нефрас С4-155/200) – один из основных растворителей лаков и красок, содержит до 0,025 мас. % серы и до 16 мас. % ароматических веществ; *бензин для резиновой промышленности* марок БР-1 (Нефрас С3-80/120) и БР-2 (Нефрас С2-80/120) содержит до 2,5–3,0 мас. % ароматических веществ, не более 0,02 мас. % серы.

Хорошими растворителями являются индивидуальные углеводороды: пропан и изобутан, бензол и толуол, нормальные алканы (гексан, гептан, октан) и др.

Пропелленты для азрозольных баллонов под давлением являются вытеснительной средой парфюмерных и других веществ (дезодоранты, пена для бритья, лакификсаторы для волос, освежители воздуха, автокосметика, монтажная пена и др.). В качестве такой среды часто используют пропан-бутановую или бутан-пентановую смеси *высокой степени очистки* (серы до 10 мг/кг) и без запаха. Они начали использоваться для этих целей недавно как заменители фреонов (хладонов), вредно воздействующих на окружающую среду.

Хлорфторуглероды (ХФУ) – синтетические химические соединения (например, газ CCl_2F , температура кипения минус 29,8 °C; летучая жидкость CCl_3F , температура кипения 23,7 °C), используемые как хладоагент в промышленных и бытовых холодильниках и кондиционерах воздуха (в холодильных циклах и установках), в качестве пропеллентов азрозоль и растворенных веществ, для изготовления пенопластов и для других целей. *Фреоны* – торговое название ХФУ, присвоенное химической компанией «Дюпон де Немур» (США) – крупнейшим в мире производителем ХФУ; фреоны также называются *хладонами*. Ученые рассматривают ХФУ как главную угрозу для стратосферного слоя озона, защищающего жизнь на Земле от вредного космического ультрафиолетового излучения (радиации). В последние годы передовые страны мира запретили промышленное и бытовое применение ХФУ.

2.2.4.2. Керосины осветительные

Керосины осветительные – бытовое горючее для фитильных приборов (лампы, фонари, керосинки, керогазы) и примусов. Керосин должен иметь минимальное нагарообразование, поэтому в нем ограничено присутствие ароматических углеводородов, что косвенно контролируется высотой не коптящего пламени. Керосины осветительные получают из малосернистых неф-

тей. Керосиновая фракция из нефтей сернистых очищается серной кислотой или гидроочисткой. Температура вспышки керосинов не ниже 40 °C, температура помутнения до –15 °C, содержание серы не более 0,1 мас. %, высота не коптящего пламени не менее 20–30 мм, выкипание не менее 25 об. % до 200 °C и 98 % до 280–300 °C.

2.2.4.3. Смазочно-охлаждающие жидкости

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) применяют для облегчения и охлаждения обработки металлов резанием и при прокате, уменьшения износа режущего инструмента (температура в зоне снятия стружки до 1500 °C и давление до 4000 МПа). Масляные СОЖ готовят на основе *высокоочищенных* парафинонафтяных базовых нефтяных масел вязкостью при 50 °C до 45 мм²/с с добавкой к ним до 20 мас. % растительных масел или синтетических жирных кислот и до 8–10 % композиций присадок.

2.2.4.4. Присадки для нефтяных топлив и масел

Роль присадок (добавок) в производстве товарных нефтепродуктов настолько велика, что в настоящее время некоторые новые присадки могут изменять традиционное производство тех или иных нефтепродуктов. Например, присадки, нейтрализующие склонность парафинов к кристаллизации при низких температурах, исключают (или уменьшают) необходимость в тщательной депарафинизации дизельных топлив. Применяются присадки, которые могут существенно уменьшать вязкость мазутов топочных и других нефтяных фракций. Промышленное производство присадок практически ко всем нефтепродуктам (бензины, реактивные, дизельные и котельные топлива, топочные мазуты, масла, пластичные смазки, битумы и др.) является *самостоятельной*, бурно развивающейся *отраслью* нефтехимической и химической промышленности. Мировое производство присадок к нефтепродуктам превышает 1,5 млн т/год. Больших успехов в производстве эффективных присадок достигли передовые развитые страны. Требования к присадкам даже одинакового назначения, применяемых в топливах и смазочных материалах, обычно существенно различаются. Иногда крупные НПЗ организуют самостоятельное производство некоторых присадок. Большинство установок по производству присадок отличается небольшой производительностью, *многостадийностью* синтеза целевого процесса, большим количеством реагентов и сырьевых компонентов, иногда *периодичностью* или *палуперерывным* режимом работы установки или ряда аппаратов.

2.2.4.5. Углеводороды как нефтехимическое сырье

Современные производства нефтехимического синтеза используют преимущественно углеводородное сырье [1, 3, 31–33].

Ароматические углеводороды (арены) как нефтехимическое сырье, прежде всего бензол, толуол, ксилолы (изомеры: пара-, орто- и мета-), или БТК, относятся к наиболее крупнотоннажным химическим продуктам. Мощности производства БТК в мире равны около 85 млн т и около 5 млн т в России и СНГ. В США и России основным процессом производства аренов является *каталитический риформинг* бензиновых фракций, применяемый обычно на НПЗ (общий выход аренов составляет обычно 2,8–3,0 мас. % на нефть), а в странах Западной Европы большую часть аренов получают из жидких продуктов *пиролиза* – головного процесса нефтехимических заводов (НХЗ), при этом 85–90 % аренов вырабатывают из нефти.

Наибольшее применение имеют арены (в порядке очередности): бензол, этилбензол, ортоксилол и параксилол. Значительная часть толуола перерабатывается в бензол и ксилолы, он используется также как растворитель и высокооктановый компонент к бензину, около 15 % толуола служит сырьем для синтеза. Приведем некоторые физико-химические показатели для бензола и толуола: плотность при 20 °С 878–880 кг/м³ (бензол), 865–867 кг/м³ (толуол), содержание основного вещества 99,9 мас. % (бензол); содержание общей серы не более 0,00005–0,0001 мас. % и меркаптанов не более 0,00005–0,00008 мас. % для бензола и не более 0,00015 мас. % для толуола; температура начала и конца кипения 79,7 и 80,4 °С для бензола и 110,2 и 111,0 °С для толуола. На основе толуола производят взрывчатое вещество – *тринитротолуол*.

Около 16 % суммарных ксилолов используют как высокооктановый компонент бензинов, 17 % – в качестве растворителей и 67 % фракционируют (разделяют) на индивидуальные изомеры. Почти 75 % ортоксилота потребляется производством *фталевого ангидрида*. Большая часть *параксила* применяется для получения *полиэтилентерефталата*, из которого вырабатывают полиэфирное волокно торговых марок *лавсан* (в СССР), *терилен*, *дакрон*, *тергал* и др. *Метаксилот* используется ограниченно, в основном он перерабатывается в ортоксилот и параксилот. Этилбензол необходим для производства *стирала*, а около 85 % бензола применяется в производстве *этилбензола*, *фенола*, *циклогексана*, *капролактама*. Мономеры бензол, этилбензол, ортоксилот и параксилот – это эффективное сырье для нефтехимических производств пластмасс, пластификаторов, синтетических смол и волокон, поверхностно-активных веществ (ПАВ), красителей, антиокислителей, депрессоров, пестицидов и др.

Из нафтеновых углеводородов *циклогексан* производится в большом количестве гидроированием бензола (95 % всего циклогексана), мономер должен содержать не более 0,1 мас. % бензола и не более 0,0001 мас. % сернистых соединений. Около 70 % циклогексана идет на производство полиамидных волокон: капрона (торговая марка в СССР), нейлона, перлона и др., полиамидного шинного корда, тканей, трикотажа и т. д. Циклогексан применяется также как растворитель в производстве полиэтилена низкого давления и в других синтезах.

Непредельные (олефиновые) углеводороды занимают второе место после парафиновых углеводородов в общем материальном балансе нефтехимического синтеза (парафины — в основном сырье, а олефины — мономеры, продукты). Олефины как нефтехимическое сырье разделяют на *низшие* C_2-C_4 (этилен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 , изобутилен $iso-C_4H_8$, $n-C_4H_8$, n -бутилен и *высшие* C_5-C_9 при этом углеводороды C_1-C_4 в обычных условиях — газы, а углеводороды C_5-C_{16} — жидкости. На НПЗ в технологических процессах вторичной (деструктивной) переработки разных нефтяных фракций (термический крекинг, каталитический крекинг, коксование) непредельные углеводороды (алкины, каталитический крекинг, коксование) непредельные углеводороды (алкины, каталитический крекинг, коксование) непредельные углеводороды (алкины, каталитический крекинг, коксование) получают как сопутствующая газообразная фракция в смеси с парафиновыми углеводородами (алканами), свойства которых заметно различаются, поэтому их можно при необходимости фракционировать (разделять) ректификацией и получать пропан-пропиленовую (ППФ) и бутан-бутиленовую (ББФ) фракции чистотой 96–97 мас. %, которые могут использоваться на НПЗ в качестве сырья процессов каталитического алкилирования с целью производства алкилатов (ОЧи=92–98) — высокооктановых компонентов бензина.

Наиболее многотоннажным является производство этилена, за ним следуют пропилен (мощности в мире равны около 110 млн т этилена и 65 млн т пропилена в год), бутилены и др. Основной процесс производства алкенов — пиролиз, с промышленного внедрения которого начиналась нефтехимия. На основе этилена C_2H_4 производят этиловый спирт (этанол), полиэтилен, стирол, хлорпроизводные, оксид этилена и др.; пропилен C_3H_6 используется для производства изопропилового спирта, акрилонитрила, полипропилена, глицерина, изопропилбензола и др.; на основе изобутена $iso-C_4H_8$ производят бутилкаучук, изопрен C_5H_8 , полиизобутен, алкилфенольные присадки и др.; нормальный бутен $n-C_4H_8$ лежит в основе производства бутадиена C_4H_6 , метилэтилкетона и др.; на основе пентенов C_5H_{10} получают изопрен, алкилфенолы, термостойкие пластмассы и др. Область применения низших олефинов непрерывно расширяется.

Требования к качеству мономеров для нефтехимического синтеза чрезвычайно жесткие (табл. 2.25).

Высшие олефины C_3-C_9 широко используют для производства изопрена, термостойких пластмасс, пластификаторов, ПАВ, синтетических волокон, присадок к маслам и др. Высшие олефины C_6 — гексены получают димеризацией пропилена, а C_7-C_9 производят полимеризацией и сополимеризацией низших олефинов C_3 и C_4 , крекингом парафинов C_5-C_{10} и другими процессами.

Алкадиены — бутадиен-1,3 (дивинил) и 2-метилбутадиен (изопрен) — основные олефиновые мономеры (их чистота должна быть не менее 99 мас. %) для промышленности синтетических каучуков. Эти вещества можно выделить из алкидных продуктов пиролиза. Дивинил получают также легидрированием n -бутана и бутенов, изопрен — легидрированием изопентана, а также методом

Таблица 2.25. Стандартные требования к пиролизным этилену и пропилену

Показатель	Этилен, об. %	Пропилен, об. %
Этилен	Не менее 99,9	0,005
Пропилен	0,005	Не менее 99,8
Метан и этан	0,1	—
Этан, пропан и азот	—	0,2
Ацетилен	0,001	0,001
Нафтеновые (цикланы)	0,0005	0,001
Кислород	0,0002	0,001
Водород	0,001	0,001
Диоксид углерода	0,001	—
Оксид углерода	0,0005	0,0005
Аммиак	0,0001	—
Метанол	0,001	—
Сернистые соединения в пересчете на серу, мг/м ³	2	5
Влага, мас. %	0,001	0,0015

конденсации изобутена с формальдегидом. Около 90 % изопрена идет на получение изопренового каучука.

Нефтехимическая промышленность обеспечивает сырьем практически все отрасли химического производства, вырабатывающие синтетические вещества. Доля нефтехимического сырья в ряде отраслей весьма велика, %:

Синтетические каучуки	100
Резинотехнические изделия	90
Пластические массы	85
Минеральные удобрения (азотные)	85
Шины	80
Синтетические волокна	40
Лаки и краски	35

Более 50 % нефтехимической продукции вырабатывается в США, Японии и Германии. Ниже приводится основная нефтехимическая продукция (ранжирование в порядке уменьшения производства, %) и ее некоторые потребители (в скобках) на примере США [32, т. 1]. Приведенные данные в структуре нефтехимических продуктов различны для разных стран, они изменяются также и во времени, однако могут служить *приблизженным ориентиром* в пропорциях между важнейшими продуктами нефтехимии.

- 15,8 Этилен (для полиэтилена, оксида этилена, стирола, винилхлорида)
- 13,8 Пластические массы и синтетические смолы
- 7,1 Пропилен (для полипропилена, оксида пропилена, акрилонитрила, изопрена)
- 6,8 Бензол (для стирола, фенола, циклогексана, капролактама, ПАВ)
- 6,3 Толуол (для бензола, растворителей, ПАВ)
- 5,9 Полиэтилен

и др. (в скобках указаны основные потребители продукции нефтехимии)

- 4,2 Синтетические волокна
- 3,8 Этилбензол (для стирола, полистирола, каучуков, смол)
- 3,5 Стирол (для полистирола, бутадиенстирола, полиэфирных смол)
- 3,0 Формальдегид (для изопрена, карбамидных смол)
- 2,7 Ксилолы (для капролактама, фталевого ангидрида, пластмасс, волокон)
- 2,4 Оксид этилена (для этиленгликоля, акрилонитрила, этаноламина, ПАВ)
- 2,4 Бутадиен (для синтетических каучуков)
- 2,3 Синтетические каучуки
- 2,0 Полипропилен
- 1,8 Винилхлорид (для пластмасс)
- 1,5 Этиленгликоль (антифриз, для полиэфирных волокон и смол)
- 1,3 Циклогексан (растворитель, для полиамидных волокон, капролактама)
- 1,3 Акрилонитрил (для волокон, смол, каучуков)
- 1,1 Ацетон (растворитель, для метилметакрилата, волокон)
- 1,0 Фенол (для фенольных смол, капролактама, алкилфенолов)
- 1,0 Уксусная кислота (для винилацетата, этилацетата, эфиров целлюлозы)
- 1,0 Окись пропилен (для полипропиленгликоля, пропиленгликоля)
- 0,8 Изопропиловый спирт (для ацетона, лаков, красок)
- 0,8 Этиловый спирт (для каучуков, пластмасс, смол, лаков, красок)
- 0,6 Ацетальдегид (для уксусной кислоты, этилацетата, бутилового спирта)
- 0,6 Фталевый ангидрид (для лаков, красок, пластмасс, смол, полиэфирных волокон)
- 0,3 Нафталин (для фталевого ангидрида, лаков, красок)
- 0,2 Бутиловые спирты (растворитель, для бутилацетата, лаков, красок, пластификаторов)
- 0,2 Мысиновый ангидрид (для полиэфирных и алкидных смол, присадок, клеев)

Кроме того, эксплуатируются также многотоннажные производства следующих продуктов, *происходящих из углеводородов*, которые применяются самостоятельно или служат сырьем для производства других разнообразных химических продуктов: водород, оксид углерода, ацетилен, аммиак, карбамид, ПАВ, антифризы, высококипящие органические теплоносители, химические средства защиты растений, клеи, лаки, красители, растворители, растворители-экстрагенты, высокооктановые добавки и др.

2.2.4.6. Нефтяные и газовые фракции — полупродукты

Некоторые фракции, являющиеся для одного ГПЗ или НПЗ товарной продукцией, могут служить сырьем для дальнейшей переработки (иногда более качественной) на другом заводе. Вместе с тем каждый НПЗ проектируется и строится в конкретном регионе исходя из определенных исходных данных (требования к сырью и готовой продукции, кооперация с другими заводами, рынки сбыта продукции и др.). С течением времени эти внешние и внутренние условия работы каждого завода меняются, поэтому на ряде НПЗ возника-

сбыта. В такой ситуации НПЗ подвергается реконструкции и модернизации, часто выражающейся в сокращении мощности одних технологических установок (и даже их ликвидации) или в строительстве новых технологических установок, которые позволяют, например, увеличить глубину переработки нефти, улучшить качество уже ранее выпускаемой продукции (повышение октанового числа, снижение содержания серы, понижение температуры застывания дизельного топлива и др.) или изменить *ассортимент* выпускаемой продукции. Поэтому на НПЗ могут появляться излишки некоторых фракций (полупродуктов), которые экономически выгоднее не доводить дальнейшей переработкой до товарной продукции на данном заводе (такой возможности просто может не быть), а продавать другим НПЗ или НХЗ. Такими фракциями могут быть сжиженные газы (пропан-бутановая фракция, фракция нормального бутана, гексановая фракция, гексан-гептановая фракция, бензин газовый стабильный и др.), рефлюксы – легкие бензиновые фракции, прямогонные бензины, рафинаты риформинга после отбора из них ароматических углеводородов, атмосферные и вакуумные дистилляты (газойли), атмосферные мазуты для производства масел, базовые масла, гачи, петролатумы, вакуумные гудроны для производства битумов и др., производимые согласно требованиям действующих стандартов, которые должны пересматриваться каждые 5 лет. Покупатель формулирует при этом свои требования как по количеству, так и особенно по качеству этих фракций.

Возможны другие случаи, когда уже на стадии проектирования и строительства НПЗ была предусмотрена его *кооперация* с рядом строящимся другим заводом по поставке сырья, например прямогонного бензина и других фракций для НХЗ или фракции жидких парафинов для микробиологического завода. К примеру, крупнейшая финская фирма «Neste» в составе нефтегазовой компании «Fortum» (в Финляндии два НПЗ мощностью около 10 млн т нефти в год), не имея своей нефти, покупает в качестве сырья нефть 50 % в Англии и Норвегии и 25 % в России, а также 20–25 % других российских сырьевых полупродуктов: олефиновые углеводороды C_2-C_3 , пентан-гексановую фракцию, прямогонный бензин, прямогонную дизельную фракцию, мазут и вакуумный газойль. Фирма «Neste» производит и продает только высококачественные нефтепродукты (высокооктановые топлива, малосернистые дизельные и котельные топлива и высокоиндексные моторные масла, битумы и др.) согласно последним требованиям евростандартов, в том числе 40 % на экспорт в Западную Европу и Россию.

2.2.4.7. Углеводородное сырье для микробиологического синтеза

В мире отмечается большой *дефицит кормового белка* для животноводства, который не может быть покрыт только растительным сырьем (зерновые культуры, картофель, травы и др.). Растительное сырье сегодня применяется с добавлением полноценного белка, витаминов и микроэлементов. Белковые

продукты, витамины, аминокислоты и другие вещества могут быть получены современными микробиологическими процессами. Кормовые белки (дрожжи) можно получать разными способами на основе углеводов – гидролизатов растительного сырья (полисахариды растений), отходов сельскохозяйственного сырья (подсолнечная лузга, кукурузная кочерыжка, рисовая и хлопковая шелуха), отходов лесопиления и деревообработки (горбыль, брусок, опилки, щепа). Интенсивные исследования по получению белковых продуктов на основе углеводов были начаты во второй половине XX в. [1, 2, 34]. В СССР в 1968 г. пущен первый в мире опытно-промышленный завод по производству кормового белка на парафинах нефти. Его назвали белково-витаминным концентратом (БВК) или паприном в отличие от ранее известных кормовых дрожжей (гиприн) из гидролизатов, получаемых процессом гидролиза растительного сырья.

Сырьем для получения БВК являются жидкие нормальные парафины $C_{10}-C_{18}$ или $C_{14}-C_{19}$, хотя и фракцию $C_{10}-C_{27}$ можно также использовать для микробиологического синтеза. Жидкие парафины выделяют на НПЗ из керосиновых и дизельных фракций с помощью процессов их депарафинизации при помощи карбамида (мочевины), который легко образует твердый комплекс с н-парафинами и позволяет вывести их из нефтяной фракции, или при помощи селективной адсорбции на молекулярных ситах (цеолитах), которые поглощают н-парафины, размер молекул которых сопоставим с размером входных каналов цеолитов. Карбамидная депарафинизация дает н-парафины с содержанием до 10 % изопарафинов и ароматических углеводородов, нежелательных для процесса ферментации кормовых белков (биохимический процесс переработки органического сырья под воздействием ферментов). Нормальные парафины $C_{10}-C_{18}$, полученные более дорогостоящей адсорбцией на молекулярных ситах (процесс «Парекс», ГДР) в виде бесцветной или слегка желтой очищенной жидкости, имеют температуру начала кипения не ниже 200 °C и температуру конца кипения не выше 320 °C. Суммарное содержание н-парафинов не менее 99 % с примесями ароматических углеводородов не более 0,05 % (они являются ингибиторами роста дрожжей). Однако в последнее десятилетие мировая микробиология отказалась от н-парафинов как сырья для БВК, поэтому установки «Парекс» остановлены или реконструированы.

Депарафинизация фракции дизельного топлива может быть также осуществлена с помощью микроорганизмов, которые сначала культивируют непосредственно в дизельном топливе и получают в результате кормовой белок и депарафинизированную фракцию дизельного топлива. Однако в этом процессе имеются технические сложности с очисткой кормовых дрожжей от следов дизельного топлива и с очисткой дизельного топлива от следов кормовых дрожжей. Кормовые дрожжи получают в виде сухих мельчайших частиц размером 10–20 мкм, влажностью 8 %, плотностью 540 кг/м³, в которых содержится 17 % целевого вещества. Кормовые дрожжи вносятся в корма жи-

вотных и птицы в виде добавки в небольших количествах (например, 1 г сухих дрожжей на 1 кг живой массы животного в сутки).

Большой интерес представляет использование смешанных культур бактерий для биосинтеза белка на основе метана. При этом получают биомассу высокой чистоты, по качеству не уступающую кормовым дрожжам, получаемым на основе углеводов (гидролизаты растительного сырья) или на основе *n*-парафинов. Биомасса содержит 65 % белка, в котором есть все без исключения необходимые организму животных аминокислоты и витамины группы В. Белковый продукт на основе природного газа называется *гаприн*. Огромные запасы природного газа, его транспортабельность и невысокая стоимость позволяют считать его одним из перспективных источников углерода для биологического синтеза. Высушенный гаприн гранулируют, что облегчает его хранение, фасовку, упаковку и транспортировку. Однако процесс ферментации имеет технические сложности из-за взрывоопасности (метан должен быть в контакте с кислородом воздуха), повышенного давления и необходимости стерилизовать не только все жидкие и газообразные компоненты для процесса ферментации, но также и оборудование, трубопроводы, арматуру.

Современный прогресс науки и техники направлен на совершенствование микробиологических производств для повышения безвредности и чистоты производимых кормовых белков, витаминов, антибиотиков и других добавок для животноводства, а также на дальнейшее развитие биологических методов *генной (генетической) инженерии* для повышения урожайности сельскохозяйственных культур (соя, кукуруза, картофель и др.) и улучшения пород скота.

2.2.4.8. Газовая сера и серная кислота

Серная кислота среди минеральных кислот по объему производства и потребления занимает *первое место*, ее мировое производство составляет около 160 млн т/год, а азотной кислоты – около 60 млн т/год (*второе место*). Это объясняется тем, что серная кислота – одна из самых сильных и самая дешевая из всех кислот. Применяется для получения минеральных удобрений, разных солей, кислот, взрывчатых веществ, красителей, химических волокон, в металлургии, в процессах очистки нефтяных топлив и масел и др.

Производят серную кислоту через *диоксид серы* SO_2 из элементарной серы или из серосодержащих соединений (сероводород, железный колчедан и др.).

Одним из основных технологических блоков ГПЗ, перерабатывающих сероводородсодержащие углеводородные газы (кислые газы), является производство *газовой элементарной серы* (наиболее чистой среди разных способов ее получения) [1, 2, 6, 9, 30]. Сера кристаллическая имеет плотность около 2000 кг/м³, газовая сера содержит не менее 99,98 мас. % основного вещества, зольность – не более 0,02, влажность – не более 0,01, воды – не более

0,02, сероводорода – до 0,0001 в мас. %. Около 50 % серы идет на производство серной кислоты, 25 % – на производство сульфитов для бумажной промышленности, остальное количество – на борьбу с болезнями растений, для вулканизации резины (после модификации серы), синтеза красителей и др. Сера – стратегический товар для каждой развитой страны, мировое производство серы в 2005 г. составило около 64 млн т, в том числе из нефти и газа – 20 млн т. Наибольшее количество серы производят США (14 млн т/год), Россия (9 млн т/год) и Канада (8 млн т/год). В России из природного газа получают примерно 60 % всей отечественной серы. Так, в Оренбургском и Астраханском газоконденсатных месторождениях в сумме получают 4,5 млн т/год серы (примерно 7,5 % мирового производства) [1, 2].

Сероводород H_2S (выделенный из углеводородных газов в процессе их очистки) двухстадийно окисляется через диоксид серы SO_2 до элементарной серы согласно методу Клауса (патент 1882 г., русский ученый-химик Карл Клаус, 1796–1864 гг.). В настоящее же время эксплуатируются десятки модифицированных и усовершенствованных вариантов процесса Клауса в зависимости от содержания сероводорода в кислых газах. Например, процесс протекает в две и более ступени: термическая ступень – горение H_2S в воздухе при 900–1200 °C с образованием SO_2 , каталитическая ступень (конверторы) с применением разных катализаторов на базе активированного оксида алюминия, температура рабочая 220–320 °C, степень конверсии на этой ступени H_2S в серу 58–63 %. Лучшие зарубежные катализаторы CKS-31 и CKS-32, которые содержат более 85 % диоксида титана (TiO_2). Совершенствование процесса Клауса состоит, в частности, в комбинировании его с очисткой хвостовых (газовых отходов) газов от сероводорода и других сернистых соединений таким образом, что сам процесс Клауса суммарно поглощает 94–96 % кислых соединений и оставшиеся 4–6 % сернистых веществ необходимо дополнительно удалять различными другими процессами доочистки хвостовых газов (их более 50) вплоть до 99,9 %. Однако процесс Клауса – многостадийный, громоздкий, энергоемкий и экологически несовершенный. Его приходится дополнять процессом доочистки отходящего газа, а это еще более его усложняет.

Наиболее распространенным процессом доочистки отходящих газов является процесс «Sulfreen» (Сульфрен) фирм «Lurgi AG» (Германия) и «Elf Aquitaine» (Франция); существуют различные версии этого процесса. Этот процесс очень гибкий по производительности, число реакторов – от 3 до 6, процесс позволяет достигать степени извлечения серы 99,9 %. Такие же результаты достигаются процессом «Clauspol» фирмы «Prosernat IFP» (Франция), а процесс «SuperScot» фирмы «Shell» гарантирует извлечение серы до 99,95 %. Фирмой «Linde AG» (Германия) разработан новый вариант процесса Клауса, названный процесс «Клинсалф», который имеет три ступени каталитической конверсии газа и позволяет довести суммарную конверсию сероводорода почти до 100 %. Улучшенным альтернативным решением получения серы

считается также процесс «Richard Sulfur Recovery Process» (процесс «RSRP») фирмы «Amoco Canada Petroleum». Окисление сероводорода – одноступенчатое на катализаторе, орошаемом жидкой серой при давлении 0,5–2,1 МПа. Сконденсированную серу используют в качестве хладагента, что исключает внешнее охлаждение. Конверсия сероводорода в этом процессе примерно 99 %, что не требует дополнительной доочистки отходящих газов. Процесс «RSRP» гораздо дешевле (в 1,5–2 раза) самых усовершенствованных процессов Клауса [1, 2, 6].

Безводная серная кислота H_2SO_4 – тяжелая маслянистая бесцветная жидкость, смешивающаяся с водой в любом соотношении, ее плотность 1920 кг/м³, температура кристаллизации 10,7 °С, температура кипения 296,2 °С. Концентрированная серная кислота (84–92, 96–98, 100 % – олеум) реагирует почти со всеми металлами, образуя соли – сульфаты. Олеум представляет собой сильнодействующее ядовитое вещество, перевозят его в специальных вагонах-цистернах объемом 32 и 37 м³ (60 и 63 т продукта). При получении *серной кислоты из элементарной серы* (около 46 % производства кислоты) серу сжигают в циклонной печи для получения диоксида серы SO_2 , потом SO_2 каталитически окисляют до *триоксида серы (сернистого ангидрида)* SO_3 , который абсорбцией водой поглощается для получения жидкой серной кислоты, концентрировать которую до олеума при абсорбции SO_3 удается поглотителем – серной кислотой высокой концентрации (98,3 %).

При получении *серной кислоты из сероводорода* (около 4 % производства кислоты) его сжигают до получения SO_2 , подобно газообразному топливу, оборудование для сжигания H_2S проще, чем для сжигания серы. Диоксид серы SO_2 каталитически окисляют до SO_3 , который абсорбционным поглощением дает серную кислоту. Такая кислота, полученная из сероводорода, наиболее дешева среди других способов ее производства. Газовая сера производится обычно на ГПЗ или на крупных газохимических комбинатах (заводах), например на Астраханском ГПЗ, Оренбургском ГХК и др.

Сера и серная кислота из сернистых соединений нефти производятся и на НПЗ. Получение серной кислоты на НПЗ осуществляется с помощью процесса мокрого катализа, состоящего из трех процессов: сжигания сероводорода, поступающего с установки очистки заводских углеводородных газов, каталитического окисления образующегося SO_2 в SO_3 и абсорбционного образования серной кислоты. Сероводород сжигается в топке котла-утилизатора, выделяющееся тепло реакции используется для выработки водяного пара давлением около 4 МПа и температурой 360 °С. На НПЗ элементарная сера из сероводородсодержащего газа получается путем его сжигания при температуре 1100–1300 °С, при этом происходят реакции окисления, из реакционных газов, охлажденных до температуры 150–160 °С, сера выделяется при ее конденсации.

2.3. Технологические процессы переработки углеводородных газов

В переработку углеводородных газов на промыслах, ГПЗ и НПЗ вовлечены газы газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений, а также заводские углеводородные газы различных технологических процессов первичной и вторичной переработки нефти, нефтяных и газовых фракций. Мощности газоперерабатывающих установок или заводов зависят от свойств сырья и требований к получаемой продукции, от ресурсов природного и нефтяного газа, от схем кооперации газопереработки с другими промышленными производствами. Эксплуатируются ГПЗ и газохимические комплексы мощностью 1–5, 10–20 и даже 40–50 млрд м³ газа/год. Мощность отдельной газоперерабатывающей установки может достигать 5 млрд м³ газа/год. Уже к концу 1980-х годов на ГПЗ была достигнута степень извлечения этана из углеводородных газов до 80–85 % (США, Канада) в связи с тем, что до 55 % этилена в США производилось из этана. Переработке подвергаются также углеводородные газы пиролиза на НХЗ, углеводородные газы каталитической конверсии природного газа на заводах синтеза аммиака, а также углеводородные газы гидрогенизации твердого топлива (угля) и коксохимических газов металлургической промышленности [1–3, 5, 6, 9, 13, 15, 17, 23, 31, 35].

Во всех этих случаях осуществляются процессы *очистки* газов от нежелательных компонентов: сероводорода, оксида углерода, диоксида углерода, ацетилена и др. Перед транспортировкой по магистральным газопроводам углеводородные газы осушаются от влаги и очищаются от сернистых соединений (сероводород, меркаптаны) и диоксида углерода. В большинстве технологических процессов необходимо осушать газы и/или очищать их от нежелательных компонентов. Для *осушки и очистки* газов широко применяют процессы абсорбции, хеомабсорбции, адсорбции и др. Для *разделения* углеводородных газов используют процессы однократной конденсации (испарения), а также абсорбции и ректификации.

Технологический процесс осуществляется на установке, которая включает в себя определенное оборудование (колонные аппараты, реакторы, теплообменники, нагреватели, холодильники, емкости, насосы, компрессоры и др.). В разных машинах и аппаратах протекают основные (типовые, единичные) и по механизму похожие процессы гидромеханические, тепловые, массообменные, реакционные, микробиологические. На крупных ГПЗ, НПЗ и НХЗ может быть 10, 20 или 40 технологических установок.

2.3.1. Очистка газов от механических примесей

Очистка газов от механических примесей обеспечивается различными типами сепараторов, фазовых разделителей и фильтров. Газовые фильтры и фильтры-сепараторы удаляют частицы в несколько раз меньших размеров, чем центробежные или гравитационные сепараторы. Последним удаляются по

98 % всех жидких и твердых частиц размером 1 мкм и до 99,9 % частиц размером более 1 мкм.

2.3.2. *Осушка газов*

2.3.2.1. *Абсорбционная осушка*

Осушка газов проводится абсорбционным и адсорбционным способами. *Абсорбционная осушка* осуществляется в абсорбционных колонных аппаратах жидкими физическими растворителями (поглотителями) – гликолями: диэтиленгликолем (ДЭГ), триэтиленгликолем (ТЭГ) и др. Гликоли – водные растворы двухатомных спиртов жирного ряда: ДЭГ имеет молекулярную массу 106, относительную плотность 1,118, температуру кипения 244,8 °С, а ТЭГ – соответственно 150; 1,126 и 278,3 °С; температура их замерзания около минус 7 °С, они обладают низкой токсичностью.

Для регенерации насыщенных гликолей применяют атмосферную и вакуумную ректификацию с остаточным давлением до 0,011–0,013 МПа, азеотропную ректификацию и десорбцию нагретым до температуры 200 °С сухим (отдувочным) газом. Качественная регенерация ТЭГ позволяет достичь его чистоты 99,95–99,98 мас. %. Давление абсорбции газа может быть 6,5–7,6 МПа и более; например, при давлении 13,1 МПа требуемый удельный расход гликоля снижается на 35–40 % по сравнению с давлением 6,5 МПа. Недостатком гликолей является невозможность их применения для низкотемпературной абсорбции при температурах ниже 0 °С из-за повышения вязкости, в этом случае к гликолям можно добавлять органические растворители-осушители, не склонные к пенообразованию.

Влажный газ температурой 15–35 °С проходит вертикальный абсорбер снизу вверх, регенерированный поглотитель подается на верх аппарата и стекает вниз по контактным тарелкам, на которых и происходит эффективное контактирование газовой и жидкой фаз. В результате с верха абсорбера уходит осушенный газ, а с низа аппарата – насыщенный водой поглотитель, который нагревается в теплообменнике до температуры 190–200 °С и направляется для регенерации в атмосферную ректификационную колонку. Регенерированный поглотитель после охлаждения в холодильнике вновь поступает в абсорбер. При температуре абсорбции 30 °С и концентрации ТЭГ 99–99,5 мас. % обеспечивается осушка газа до точки росы (минус 18 – 25 °С. Возможна двухступенчатая регенерация поглотителя, например, ректификацией: 1-я ступень – без применения вакуума до концентрации 99 мас. % и потом в десорбере (2-я ступень), в низ которого подается нагретый до температуры 200 °С сухой газ. Именно этот сухой газ и является десорбентом, понижающим парциальное давление водяного пара, удаляемого из поглотителя.

Двухступенчатая регенерация обеспечивает чистоту гликоля 99,9 мас. %, которая, в свою очередь, позволяет понизить абсорбцией при температуре

15–30 °C точку росы осушаемого газа до минус 45–55 °C. Вторую ступень регенерации гликоля можно осуществлять *азеотропной ректификацией* с помощью толуола или другого органического вещества, который с водой, имеющейся в гликоле, образует *азеотропную смесь*, выводимую из аппарата для разделения на воду и толуол. В этом случае концентрация гликоля может также достичь 99,9 мас. %. Возможно выполнение абсорбции газа также в виде двух ступеней: абсорбер 1-й ступени использует гликоль чистотой 99 мас. %, а абсорбер 2-й ступени осуществляет глубокую доосушку газа гликолем концентрацией 99,9 мас. %. При гликолевой осушке газа происходит также и частичная очистка газа от сероводорода и других сернистых соединений.

2.3.2.2. Адсорбционная осушка

При необходимости после абсорбционной осушки газа осуществляется последующая *адсорбционная осушка* газа на *твердых поглотителях* – *адсорбентах* (силикагели, алюмогели, активная окись алюминия, силикаты алюминия, цеолиты – молекулярные сита и др.). Глубокая адсорбционная осушка газа позволяет *достичь точки росы* (минус 40–70 °C и в некоторых случаях ниже минус 100 °C).

Адсорбенты – *осушители* должны обладать высокой поглотительной способностью по отношению к воде, легкой регенерируемостью, механической прочностью и др. Адсорбенты – *высокопористые* твердые вещества с развитой удельной поверхностью от 200–1000 м²/г (активные угли имеют 600–1700 м²/г) и объемом пор 0,20–1,02 см³/г и больше. Микропоры адсорбентов имеют эффективный радиус 0,5–1,5 нм (1 нм = 10⁻⁹ м = 0,001 мкм), соизмеримый с размером молекул адсорбируемых веществ. Адсорбируемое вещество транспортируется к микропорам через переходные поры (с эффективным радиусом от 1,5 до 200 нм), в которых адсорбционный эффект проявляется не во всем их объеме, а лишь на небольшом расстоянии от стенок этих пор. Процесс адсорбции сводится к *заполнению пор адсорбента* поглощаемым веществом. Адсорбционная (поглотительная) способность адсорбентов снижается с повышением температуры, поэтому *регенерацию (десорбцию)* насыщенных адсорбентов производят чаще всего повышением температуры.

Силикагели (на основе геля кремневой кислоты SiO₂) имеют поры *средним диаметром* 1–5 нм (наноразмеры), насыпную плотность от 400–500 до 670–890 кг/м³ при истинной плотности 2250 кг/м³, суммарный объем пор от 0,2 до 4,0 см³/г, удельную поверхность 270–500 м²/г. Частицы силикагеля *неправильной формы* или гранулированные (сферические и овальные) имеют размеры от 0,2–1,0 до 7 мм. Выпускают силикагели двух сортов (мелкозернистый и крупнозернистый) и разных марок (более 15).

Алюмогели (около 92 % активного оксида алюминия Al₂O₃) имеют поры *средним диаметром* 1–3 нм, удельную поверхность 200–400 м²/г, насыпную

плотность 400–550 кг/м³ при истинной плотности 3250–3500 кг/м³. Они изготавливаются в виде зерен и в форме шариков размером 4–6 мм. Алюмогели выпускают разных марок, они широко применяются и как носитель целого семейства катализаторов.

Цеолиты (молекулярные сита) получили название благодаря способности разделять смеси углеводородов, имеющих разные размеры молекул; они впервые применены в 1959 г. фирмой «Linde» (США). Цеолиты бывают природные (минералы – бентонит, анальцит и др.) и синтетические на основе искусственно полученных алюмосиликатов $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ щелочных и щелочно-земельных металлов калия К, натрия Na и кальция Са. Синтетические цеолиты типа А, X и Y отличаются высокой *регулярностью* своей кристаллической структуры как от природных цеолитов, так и от других адсорбентов. Это проявляется, в частности, в том, что они имеют практически одинаковые диаметры внутренних полостей, но разные диаметры *входных окон*: 0,4–0,5 нм у цеолитов типа А и 0,8–1,0 нм у цеолитов типа X. Выпускают много сортов цеолитов, их характеристики постоянно совершенствуются, они используются для *разделения* углеводородных смесей, на их основе изготавливают многочисленные эффективные *катализаторы*. *Цеолиты – поглотители воды для глубокой осушки* газов типа NaA и NaX имеют насыпную плотность 680–730 и 590–620 кг/м³ при истинной плотности 2700–2830 кг/м³ и предельный адсорбционный объем 0,25 см³/г; они изготавливаются в виде порошка, гранул и шариков диаметром 1,6–3,2 мм. Пять типов цеолитов различаются по *отечественной* (КА, NaA, СаА, СаХ и NaX) и *американской* (3А, 4А, 5А, 10Х и 13Х) классификациям с размером входных окон соответственно 0,3; 0,4; 0,5; 0,8 и 1,0 нм (наноразмеры).

Осушка газов достигается до температуры точки росы (до минус 20–40 °С на силикагелях, до минус 40–50 °С на алюмогелях и до минус 60–70 °С и ниже на цеолитах). Эффективность адсорбции, как и абсорбции, увеличивается с *понижением температуры и повышением давления*, и, наоборот, регенерацию адсорбентов проводят при пониженном давлении и высокой температуре (180–220 °С и выше в зависимости от природы адсорбента). Регенерацию адсорбента можно осуществить также только за счет ступенчатого снижения давления до 0,350–0,007 МПа без изменения температуры в адсорбере.

Адсорбционная установка (рис. 2.3) включает следующие аппараты: фильтр-сепаратор влажного газа (так как обычные адсорбенты разрушаются в присутствии капельной влаги), две или три адсорбционные колонны, для десорбирующего агента: высокотемпературный нагреватель газа, холодильник газа, сепаратор газа и др. В адсорбере поглотитель расположен одним или несколькими слоями (в зависимости от механической прочности и гидравлического сопротивления слоя адсорбента). В *режиме адсорбции* осушаемый газ проходит слой поглотителя сверху вниз, а в *режиме десорбции* регенерирующий газ – десорбирующий агент проходит через слой поглотителя снизу вверх.

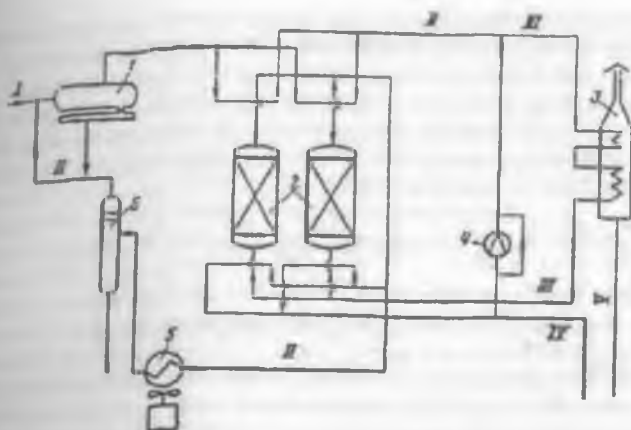


Рис. 2.3. Схема установки адсорбционной осушки природного газа:
1, 6 – сепараторы; 2 – адсорберы; 3 – печь; 4 – газодувка; 5 – теплообменник. Потoki: I – сырой газ; II – кислый газ регенерации; III – газ регенерации; IV – очищенный газ; V – топливный газ

и охлаждения адсорбента, используют два аппарата, в каждом из которых попеременно идет процесс адсорбции, а потом (после автоматического переключения с помощью клапанов на трубопроводах) процесс десорбции. Если же время адсорбции меньше времени десорбции, то используют три аппарата, в которых в одном идет процесс адсорбции, во втором – процесс десорбции и в третьем – охлаждение адсорбента, режим работы аппаратов автоматически переключается. Эксплуатируются адсорберы и с движущимся слоем адсорбента, который с помощью пневмотранспорта поступает последовательно в адсорбер и затем в отдельный аппарат – десорбер.

При адсорбционной осушке особенно на цеолитах и активных углях происходит также тонкая очистка газовых смесей от сернистых соединений (меркаптаны и др.) и других нежелательных газов и поглощение углеводородов. Адсорберы на цеолитах в зависимости от назначения (инертные газы, водород, кислород и др.) должны работать при значительных температурных перепадах в интервале от минус 183 до 480 °C. При сверхглубокой очистке газов концентрация микропримесей часто не должна превышать 1 ppm (parts per million – одна часть на миллион), что равно 10^{-4} %. Например, для очистки криогенных газов применяют синтетические цеолиты (частицы 2–3 мм) и новый класс полимерных активных углей, в том числе волокнистых (частицы 0,5–1,5 мм).

Технологические процессы абсорбционной и адсорбционной осушки газа различны по своему аппаратурному оформлению, рабочим давлению и условиям проведения процесса, так и процесса регенерации погло-

теля (абсорбента и адсорбента). Если осушаемый газ содержит сероводород и углерода (их содержание может изменяться в широком интервале), то используется комбинирование процессов осушки с процессами очистки газа и при необходимости также и с процессами *разделения углеводородных газов* с целью, например, выделения из них этана, пропана, бутана и др. Высокая степень извлечения пропана и особенно этана существенно усложняет схему технологических установок и ГПЗ в целом.

2.3.3. Очистка газов

Очистка газов осуществляется *абсорбцией, хемоабсорбцией и адсорбцией*. При *абсорбционной* очистке газов от сероводорода H_2S и других сернистых соединений (например, меркаптанов), а также от диоксида углерода CO_2 в качестве *физических* абсорбентов применяют гликоли и другие поглотители: диметиловый эфир полиэтиленгликоля (процесс «Селексол» – Selsol), N-метилпирролидон (процесс «Пуризол» – Purisol), метанол и ацетон (процесс «Ректизол» – Rectisol), пропиленкарбонат (процесс «Флюор» – Fluor), трибутилфосфат (процесс «Эстасольван» – Estasolvan) и др. При *хемоабсорбционной* очистке газов используют амины, щелочи и другие поглотители. При хемоабсорбции в отличие от физической абсорбции поглотитель вступает в *химическое* взаимодействие с одним (или несколькими) *нежелательным* компонентом газов с образованием *химического комплекса*. Химический комплекс разлагается при регенерации (десорбции) насыщенного поглотителя, *нежелательный* компонент выделяется из поглотителя, который вновь возвращается в абсорбер. Возможна комбинация физических абсорбентов и хемоабсорбентов, например гликолямины (12–15 % МЭА, 75–80 % ДЭГ и 5–6 % воды). Известны многочисленные промышленные процессы, например «Сульфинол» – Sulfinol (смесь аминов – сульфонал), «Эконамин» – Econamin (смесь аминов), «Амизол» – Amisol (смесь аминов с метанолом), а также окислительно-восстановительные процессы очистки газов от сероводорода и других сернистых соединений часто с получением серы: «Стретфорд», «Джемарко-Ветрокок», «Ковокс», «Такахакс», «Тайлокс», «Лью-Кэт», «Таунсенда», «Бенфилда», «Катокарб» и др. При адсорбционной глубокой очистке от сернистых соединений применяют активные угли, цеолиты природные и синтетические и др.

Адсорбционное разделение и очистка газовых смесей (газы НПЗ, газы паровой конверсии, газы каталитического риформинга и каталитического крекинга, газы аммиачного и метанольного производств, газы этиленовых установок, газы газификации, отходящие газы криогенных установок очистки, а также метан, оксид углерода, диоксид углерода, гелий, водород и др.) применяются в последнее время как разнообразные процессы так называемой *краткоцикловой адсорбции* – КЦА (или *краткоцикловой безнагреваемой адсорбции* – КБА). Процессы КЦА имеют небольшую длительность (несколько минут) циклов (режимов) адсорбции и регенерации насыщенного адсорбента

только за счет сброса давления процесса без использования нагрева адсорбента. Новые запатентованные адсорбенты, высокие давления процесса, увеличение количества адсорберов, усовершенствованные системы управления и переключения адсорберов позволяют уменьшить количество и габариты оборудования и увеличить чистоту выделения целевых газов (или газа) до высокой степени – 90 и даже до 99,9999 % (водород по количеству). Широко применяются процессы КЦА фирм «UOP» (США), «Technip» (Франция), «Foster Wheeler» (США), «Uhde GmbH» (Германия) и др.

Здесь и дальше по тексту даются названия некоторых зарубежных лицензионных процессов.

2.3.3.1. Хемоабсорбционная аминовая очистка газов

Для хемоабсорбционной очистки газов от H_2S и CO_2 наиболее широко применяются следующие амины: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтиламин (ТЭА) в виде их водных растворов. При хемоабсорбционном взаимодействии аминов с H_2S и CO_2 образуются соли, за счет чего и происходит очистка газов. Образующиеся соли легко разлагаются при нагревании насыщенного абсорбента. Однако примеси солей накапливаются в абсорбенте, поэтому предусматривается фильтрация жидких хемоабсорбентов.

Аминовая очистка газов водным раствором ДЭА. Сернистые углеводородные газы многих месторождений (Мубарек, Оренбург, Астрахань и др.) наряду с H_2S и CO_2 содержат также серооксид углерода COS, сероуглерод CS_2 , меркаптаны (тиолы) и другие сернистые соединения. Для очистки таких газов использование МЭА неэффективно, так как МЭА образует с COS и CS_2 неразлагаемые химические соединения, которые накапливаются в абсорбенте и снижают его поглотительную емкость.

Наиболее крупные и совершенные аминовые установки эксплуатируются, например на 3-й очереди Оренбургского ГХЗ (рис. 2.4). В состав цеха сероочистки входят три установки, включающие в себя блоки сепарации газа от капельной жидкости, очистки и извлечения тяжелых углеводородов и регенерации насыщенного раствора ДЭА. Каждая установка состоит из двух параллельно работающих линий очистки газов и регенерации насыщенного аминового абсорбента. Газ после предварительной сепарации подогревается для предотвращения гидратообразования в теплообменнике регенерированным абсорбентом, который при этом сам дополнительно охлаждается. Подогретый газ температурой 30 °C поступает под первую нижнюю контактную тарелку абсорбера. Регенерированный абсорбент температурой 45–70 °C подается на тарелку 25-ю тарелку и на 15-ю тарелку головного абсорбера, в котором рабочее давление равно 6 МПа. Насыщенный абсорбент выходит с низа абсорбера и в гидротурбине центробежного насоса, который имеет также и независимый электропривод, «срабатывает» свое давление от 6 до 0,7 МПа. Гидротурбина вращается и приводит в действие колеса центробежного насоса и

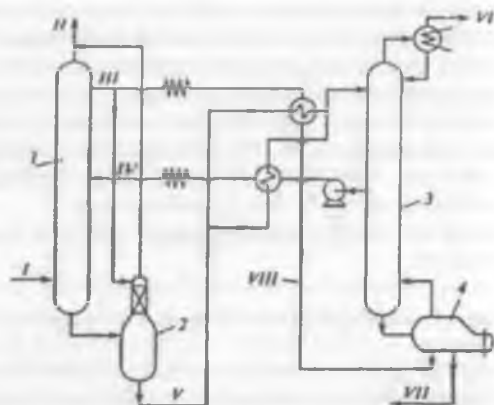


Рис. 2.4. Схема установки аминовой очистки газов (ДЭА-процесс): 1 – абсорбер; 2 – выстриватель; 3 – десорбер; 4 – ребойлер. Потoki: I – сырой газ; II – очищенный газ; III – регенерированный абсорбент; IV – полурегенерированный абсорбент; V – насыщенный абсорбент; VI – сероводород; VII – абсорбент на очистку; VIII – регенерированный ДЭА

Насыщенный абсорбент после гидротурбины поступает в *дегазатор*, в котором при давлении 0,7 МПа выделяется из абсорбента большая часть поглощенных в абсорбере углеводородов. Дегазированные из насыщенного абсорбента углеводороды вновь очищаются от примесей сернистых соединений в дополнительном абсорбере при давлении 0,7 МПа частью регенерирующего абсорбента и направляются как газ-топливо в сеть завода. Насыщенный абсорбент из дегазатора и дополнительного абсорбера нагревается в *теплообменниках* до температуры 95 °С и поступает двумя потоками на 20-е тарелки двух параллельно работающих *десорберов* (представляющих собой ректификационные колонны).

Каждый десорбер имеет подогрев низа колонны до 125–135 °С с помощью *испарителей* с паровым пространством (с теплоносителем водяным паром). Паровой поток из *отпарной секции* десорбера, состоящий из кислого газа (H_2S , CO_2) и водяных паров, поднимается в верхнюю *промывочную секцию* десорбера, на верхнюю 33-ю тарелку которого подается рефлюкс (флегма) – холодная вода. В верхней секции десорбера происходит охлаждение кислого газа и конденсация водяных паров, которые в виде жидкости отводятся с полуглухой 22-й тарелки десорбера. С верха десорбера *кислые газы* направляются на *установку Клауса* для производства серы. Регенерированный абсорбент охлаждается в теплообменниках и поступает в сборную емкость, в которой под уровнем абсорбента имеется азот под давлением. Для защиты

оборудования и трубопроводов в абсорбент вводится ингибитор. Для уменьшения пенообразования аминов раствора в абсорбере абсорбент смешивается с пеногасителем. Для нейтрализации продуктов разложения ДЭА в абсорбенте в абсорбент добавляется карбонат натрия. Регенерированный абсорбент фильтруется для удаления из него продуктов разложения ДЭА, образовавшихся смолистых соединений, продуктов коррозии, для чего используют грубую очистку на фильтрах, тонкую очистку от растворенных примесей с применением адсорбентов или ионитных фильтров. При необходимости используется также вакуумная ректификация аминового раствора.

2.3.3.2. Очистка газов физическими и комбинированными поглотителями

Для очистки газов от больших концентраций сернистых соединений и CO_2 применяют также физические поглотители, например гликоли: диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ) и др., которые обеспечивают не только очистку газа, но и его осушку. В качестве поглотителей используют также смеси гликолей и аминов, например, в виде композиции 75–80 % ДЭГ, 12–15 % МЭА и 5–6 мас. % воды (гликольаминовый раствор). Некоторые зарубежные фирмы, чтобы продать собственные установки очистки газов, часто подбирают свой состав поглотителей и дают процессу торговое название, поэтому сравнение разных процессов очистки газов представляет иногда серьезные трудности. Например, процесс «Селексол» использует гликолевый поглотитель – селексол, состоящий из 12 % ТЭГ, 24 % тетраэтиленгликоля, 25 % пентаэтиленгликоля, 19 % гексаэтиленгликоля и 3 % гептаэтиленгликоля. Поглотитель «Селексол» может не снижать поглотительную способность в течение 10 лет, он подвергается полному биологическому разложению, некоррозионен, нетоксичен, осушает газ, очищает газ как от больших, так и малых концентраций CO_2 и сернистых соединений, применяется при температурах абсорбции 5–10 °С, легко регенерируется путем четырехступенчатой дестазации без использования колонных десорберов и внешнего источника тепла.

К числу комбинированных физических и хемосорбционных абсорбентов относится поглотитель «Сульфолан», состоящий из основного физического компонента – 64 % сульфолана – диоксида тетрагидротиофена (CH_2)₄ SO_2 и другого компонента хемосорбента – 30 % диизопропаноламина (ДИПА) с добавкой 6 % воды. Процесс очистки от CO_2 и сернистых соединений получил название «Сульфинол». Капитальные затраты на процесс «Сульфинол» на 30 % меньше затрат на процесс очистки раствором МЭА.

2.3.4. Разделение углеводородных газов

Схемы технологических установок разделения углеводородных газов и ГПЗ в целом заметно различаются, хотя они используют одни и те же физические процессы абсорбции, ректификации, конденсации и теплообмена. Осо-

бенностями проектирования и эксплуатации ГПЗ являются следующие положения:

состав сырья, поступающего на разные ГПЗ, *сильно различается* между собой;

состав, количество и давление сырья, поступающего на данный ГПЗ, *заметно изменяются во времени* в зависимости от непрерывного изменения пластовых параметров нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений (например, спустя более 10 лет после пуска Миннибаевского ГПЗ в сырьевом нефтяном газе появился сероводород в количестве $0,2 \text{ г/м}^3$, хотя проектом не предусматривалась возможность переработки газа, содержащего сероводород);

совершенствование технологических процессов углеводородных газов ориентировано на *постоянное увеличение степени извлечения* не только пропана и более тяжелых углеводородов, но и этана, для чего применяются низкотемпературные абсорбция, ректификация и конденсация газовых смесей, холодильные компрессорные и турбодетандерные циклы охлаждения, а также более совершенное оборудование.

В переработке природного и нефтяного газов можно выделить *три основных этапа*. Первые газобензиновые заводы (прообраз современных ГПЗ) строились в 20–40-х годах XX в. с целью абсорбционного извлечения из газа только газового бензина (газолина—gasoline) как компонента моторного топлива. Эксплуатировались упрощенные схемы масляной абсорбции (применяемой с 1913 г.) при температурах процесса $15\text{--}45^\circ\text{C}$, невысоких давлениях ($0,6\text{--}1,2 \text{ МПа}$), молекулярной массе тяжелых абсорбентов 160–180 и десорбции насыщенного абсорбента водяным паром. Этот этап называют *«эрой газового бензина»*.

Увеличение спроса на сжиженные газы в 50–60-е годы XX в. в качестве компонента моторного топлива и сырья для нефтехимии (главным образом для производства синтетического каучука) потребовало строительства новых ГПЗ, обеспечивающих степень извлечения пропана 80–85 %. Это была уже *«эра пропана»*. В конце этого периода начинается внедрение на ГПЗ *низкотемпературной абсорбции* с температурами процесса до минус 45°C и давлением до $7,4 \text{ МПа}$.

Третий этап — *«эра этана»* начался в США и Канаде в конце 1960-х годов. Новые технологии позволили увеличить степень извлечения этана до 50–60 % от потенциала при практически полном извлечении из газа пропана и более тяжелых углеводородов. Современные зарубежные ГПЗ применяют *холодильные циклы* на уровне температур минус $80\text{--}90^\circ\text{C}$ и высокие давления процесса разделения, что позволяет достигать степени извлечения этана 60–85 %. Стоимость компрессорного и холодильного оборудования составляет до 65–70 % всех капиталовложений в технологическую часть такого ГПЗ. Получаемый этан используется в качестве *пирролинового сырья* для производства этилена. В США более 50–60 % всего этилена производится из этана.

Выход этилена при пиролизе этана составляет до 81–86 %, при пиролизе пропана – до 40–48 %, а при пиролизе прямогонного бензина – около 24–35 %.

Установки газоразделения имеются также на любом НПЗ, НХЗ и других предприятиях химической промышленности. Они применяются как для подготовки (очистки, осушки и предварительного разделения) газового сырья, так и для разделения получаемой продукции – углеводородных газов, для разделения газообразных (парообразных) продуктов реакционных процессов с целью получения, очистки и осушки нефтехимических мономеров или газовых фракций, которые используются как новое сырье других многочисленных процессов. Часто разделение газов связано с повышенными давлениями и низкими температурами, поэтому технологические схемы разделения газов содержат мощные компрессорные установки и блоки получения искусственного холода на основе каскадных холодильных циклов с применением разных хладагентов, дроссельного и детандерного охлаждения. Большая энергоемкость многих установок газоразделения, повышенные требования к чистоте получаемых промежуточных и конечных продуктов, высокая стоимость оборудования требуют непрерывного совершенствования как самих процессов разделения, так и повышения эффективности применяемого оборудования. Нам не удастся даже процитировать многочисленные процессы газоразделения и тем более кратко описать их особенности.

2.3.4.1. Разделение природных и нефтяных газов на ГПП

Абсорбционный метод разделения газов путем избирательного растворения разных компонентов многокомпонентных газовых смесей жидким абсорбентом (поглотителем) в сочетании с другими процессами конденсации и ректификации многокомпонентных смесей широко применяется для выделения легких углеводородов и газового бензина из природных и нефтяных газов с содержанием в них компонентов C_3 и выше до 250 г/м^3 и при извлечении этана до 60 % и пропана до 95 % от потенциального содержания их в сырьевом газе. Продуктами абсорбционных установок могут быть сухой газ (C_1-C_2) с точкой росы по влаге и углеводородам не ниже минус 25°C ; топливный газ (C_1-C_2 и примеси C_3); дестанизованный нестабильный бензин (C_3 и выше) или нестабильный бензин (C_2 и выше) при извлечении этана в качестве целевого компонента. Современные установки с извлечением пропана около 95 % включают в себя последовательно применяемые процессы абсорбции газа – дестанизация насыщенного абсорбента – десорбция дестанизованного насыщенного абсорбента, а схемы с высоким извлечением этана из газа содержат процессы абсорбции, деметанизации насыщенного абсорбента, дестанизации насыщенного абсорбента, десорбции насыщенного абсорбента. Абсорбция газа осуществляется при температуре минус $20-40^\circ\text{C}$ и при давлении 4–7 МПа, хотя эксплуатируются низкотемпературные абсорберы при

Разделение газов по абсорбционной схеме при извлечении пропана в качестве целевого продукта происходит следующим образом (рис. 2.5). Сырой газ температурой 30–40 °С и давлением 4 МПа поступает в сырьевые теплообменники для охлаждения уходящим с установки холодным сухим газом, потом направляется для дальнейшего охлаждения до температуры минус 23 °С в пропановый испаритель-холодильник. В испарителе-холодильнике хладагентом служит испаряющийся при температуре минус 37 °С жидкий пропан холодильного компрессорного цикла. В сырой газ до входа в теплообменники подают ингибитор гидратообразования для связывания влаги (раствор диэтилентгликоля – ДЭГ) концентрацией около 80 %. При охлаждении сырого газа из него выделяются сконденсированные углеводороды – конденсат. В трехфазном разделителе-сепараторе происходит отделение от газа конденсата и насыщенного гликоля, уходящего на регенерацию. Газ поступает под нижнюю первую контактную тарелку абсорбера, а конденсат направляется в дегранизатор.

Сухой газ после абсорбера контактирует в емкости-смесителе с охлажденным до минус 23 °С в пропановом испарителе-холодильнике регенерированным (тощим) абсорбентом с молекулярной массой 80–140, который в результате этого предварительно насыщается главным образом легкими углеводородами C_1 – C_2 . Предварительно насыщенный абсорбент подается на верхнюю контактную тарелку абсорбера. Насыщенный абсорбент температурой минус 15 °С с низа абсорбера направляется через теплообменники для нагрева до температуры 125 °С в среднюю часть абсорбционно-отпарной ко-

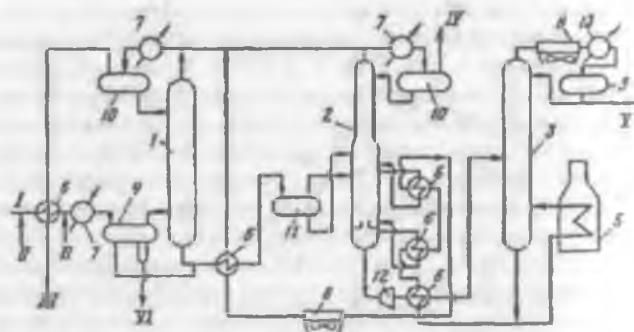


Рис. 2.5. Схема абсорбционной установки разделения природного и нефтяного газов: 1 – абсорбер; 2 – абсорбционно-отпарная колонна; 3 – десорбер; 4 – фазный разделитель; 5 – трубная печь; 6 – теплообменник; 7 – пропановый испаритель (холодильник); 8 – воздушный холодильник; 9 – рефлюксная емкость; 10 – емкость предварительно насыщенного абсорбента; 11 – сепаратор; 12 – гидравлическая турбина; 13 – водяной холодильник. Потoki: I – сырой газ; II – исходный раствор гликоля; III – сухой газ; IV – топливный газ; V – широкая фракция; VI – обводненный гликоль на регенерацию

донны (АОК), или дестанизатора насыщенного абсорбента. В нижнюю ректификационную секцию АОК подводится на два уровня (верх и низ) теплота за счет двух циркулирующих жидких потоков, которые, в свою очередь, нагреваются в теплообменниках потоком регенерированного абсорбента, нагретого до температуры 230 °С в трубчатой печи. На верх АОК поступает предварительно насыщенный абсорбент температурой минус 23 °С. Верхняя абсорбционная секция АОК служит для абсорбционного улавливания из поднимающегося по колонне газового потока только пропана и более тяжелых углеводородов, в то время как этан должен остаться в газовом потоке, уходящем с верха АОК. Давление в АОК около 4 МПа, температуры сырья 125 °С, низа колонны 177 °С, верха колонны 50 °С. Дестанизованный насыщенный абсорбент с низа АОК температурой 177 °С проходит гидротурбины, где давление абсорбента с 4 МПа уменьшается до 1,8 МПа.

Гидротурбины используются для привода центробежных насосов, подающих регенерированный абсорбент в абсорбер и АОК. Дестанизованный насыщенный абсорбент нагревается в теплообменниках до температуры 200 °С и поступает в среднюю часть десорбера. В нижней и верхней секциях десорбера осуществляется процесс ректификации. Низ десорбера подогревается потоком, циркулирующим через трубчатую печь, до температуры 230 °С, с низа десорбера уходит регенерированный (тощий) абсорбент, а с верха десорбера отбираются пары температурой 97 °С, при конденсации которых получается жидкая широкая фракция углеводородов (C_3 плюс высшие), часть этой фракции используется в виде рефлюкса (флегмы) для жидкого орошения верха десорбера.

В новых технологических схемах используются различные решения, повышающие общую эффективность разделения газов, такие как предварительное удаление (отбензинивание) тяжелых углеводородов из газа, предварительное насыщение тощего абсорбента метаном и/или этаном, двухступенчатая абсорбция с применением более тяжелого и более легкого абсорбентов, охлаждение абсорбента на двух-трех уровнях по высоте абсорбера или абсорбционной секции, создание парового орошения на двух уровнях по высоте десорбера или отпарной ректификационной колонны, подвод сырья на два уровня в ректификационную колонну, применение разрезных и сложных ректификационных колонн, рециркуляция сухого газа, использование схемы «теплового насоса» на верхнем продукте ректификационной колонны и др.

При высоких извлечениях этана и пропана из газа технологическая схема установок усложняется. Для низкотемпературной абсорбции (НТА) приходится охлаждать газ и абсорбент до температуры минус 60–80 °С с помощью каскадных холодильных циклов и турбостандерных агрегатов. Широко используется также низкотемпературная ректификация (НТР) на установках разделения газов (рис. 2.6).

На промыслах и ГПЗ часто применяются установки низкотемпературной ректификации (НТР) газа. При этом реализуется многоступенчатая в де-

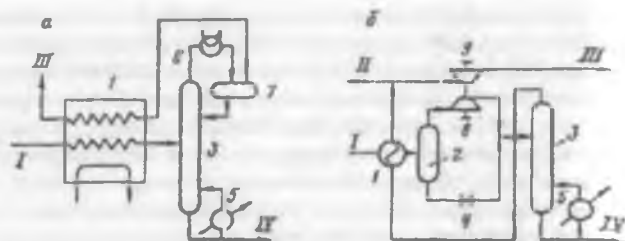


Рис. 2.6. Схема установки низкотемпературной ректификации (НТР):
 а — с внешним холодильным циклом, б — с турбодетандером; 1 — сырьевой теплообменник; 2 — сепаратор; 3 — отпарная колонна (деметанизатор или дестанизатор); 4 — дроссель; 5 — кипятильник; 6 — конденсатор-холодильник; 7 — емкость орошения; 8 — турбодетандер; 9 — компрессор. Потoki: I — сырой газ; II — сухой газ низкого давления; III — сухой газ высокого давления; IV — извлеченные углеводороды

три стадии низкотемпературная конденсация газа, поэтому такие установки также называют НТК. К примеру, НТК с пропановым холодильным циклом при температуре минус 40 °С позволяет достичь степени извлечения этана 35–40 % и пропана 90 %, НТК с пропан-этановым холодильным циклом при температуре минус 80 °С извлекает этан до 60–80 % и пропан до 95 %. НТА с турбодетандерным процессом с пропан-этановым холодильным циклом при температуре минус 120 °С позволяет получить 85 % этана и более 95 % пропана. При целевом извлечении этана насыщенный абсорбент из абсорбера проходит деметанизацию (удаление метана). Например, технологический режим в деметанизаторе может быть таким: давление 3,8 МПа, температура тощего абсорбента на входе на верх аппарата минус 78 °С, верха аппарата минус 48, низа аппарата 44, сырья на входе в аппарат 20 °С.

Турбодетандерный агрегат состоит из турбины и компрессора, установленных на одном валу. На турбине при снижении давления газа происходит его расширение, при этом кинетическая энергия быстро движущегося газа превращается в механическую энергию вращения вала, который приводит в движение центробежный компрессор, сжимающий другой газовый поток. На ГПЗ используют турбодетандеры с большим числом оборотов в минуту (25 000 и более). Турбодетандер (детандер, или расширительная машина, производящая внешнюю работу) является холодильной машиной, позволяющей охлаждать газ. Кстати, турбодетандер с высоким коэффициентом полезного действия (больше 80 %) создан академиком И.Л.Капицей (Нобелевская премия 1978 г.) для ожижения газов, в том числе и гелия (цикл Капицы). Первый ГПЗ с применением турбодетандеров пущен в США в г. Сан-Антонио. Можно продемонстрировать понижение температуры углеводородного газа в турбодетандере, например, давление газа снижается в турбодетандере от 3,7 на входе до 1,8 МПа на выходе и за счет этого температура газа уменьшается от

минус 51 до минус 78 °С, в другом случае снижение давления газа от 5,9 до 2,0 МПа снижает температуру газа от минус 62 до минус 98 °С.

Турбодетандеры — уникальные машины высокой точности изготовления и большой надежности работы — имеют сравнительно небольшие габариты. Корпуса их обычно изготавливают из нержавеющей высокопрочной стали, а рабочие колеса турбины и компрессора — из алюминиевых сплавов. В качестве примера приведем некоторые характеристики турбодетандера, в котором сырой газ температурой минус 34 °С понижает свое давление от 6,1 до 3,1 МПа, за счет чего его температура уменьшается до минус 64 °С. Скорость вращения вала — 23 тыс. об/мин, на нем установлены колесо турбины на одном конце и колесо центробежного компрессора на другом конце. Турбина и компрессор имеют отдельные корпуса. Компрессор в этом случае сжимает другой газовый поток от давления 2,8 МПа до давления нагнетания 3,5 МПа, развиваемая мощность на валу — 1,6 МВт. Масса колеса турбины диаметром 208 мм — 2,323 кг, колеса компрессора диаметром 280 мм — 4,838 кг, вал длиной 585 мм с максимальным диаметром посередине 50 мм имеет массу 12,996 кг. Зазоры между лопатками рабочего колеса турбины и лопатками соплового устройства корпуса — 0,508 мм, зазоры между лопатками рабочего колеса ротора компрессора и лопатками направляющего устройства корпуса — 0,635 мм (высокая точность изготовления).

Турбодетандеры с быстро вращающимся валом имеют надежные системы смазки опор вращения вала и герметизации уплотнительных узлов, особые требования предъявляются также к чистоте газов. Турбодетандерные установки снабжены средствами эффективной технической диагностики, они имеют надежные автоматические системы контроля и управления их работой.

На некоторых зарубежных ГПЗ природный газ после расширения в турбодетандере вновь сжимается другим турбокомпрессором до первоначального давления. Например, на ГПЗ производительностью 1,5 млрд м³/год, смонтированном на морской платформе в болотистом районе (штат Луизиана, США), давление газа в турбодетандере снижается с 6,9 до 1,4 МПа. Затем этот же газ вновь сжимается до рабочего давления 6,9 МПа в магистральном газопроводе другим турбокомпрессором с приводом от газовой турбины. Таким образом, турбодетандер применяется для охлаждения природного газа с целью выделения из него частично сконденсированных углеводородов. Применяемые за рубежом на ГПЗ турбодетандеры характеризуются следующими показателями: производительность по исходному газу — 0,14–14 млрд м³/год; температура после детандера — минус 18 — минус 118 °С; степень извлечения этана — до 86 %.

Турбодетандерный привод широко используется в центробежных компрессорах для углеводородных газов в широком интервале мощности (от 0,004 до 7,4 МВт). В табл. 2.26 приведены показатели некоторых зарубежных

Таблица 2.26. Показатели зарубежных турбодетандеров

Показатель	На установка сжижения				На нефтехимических предприятиях	
	этан	пропан	пропанового газа	гелий	метан	исобутан
Давление газа на входе, МПа	0,6	0,6	4,7	1,0	4,4	2,2
Температура газа на входе, °С	-167	-95	-100	-255	-67	-120
Диаметр колеса, мм	34-140	43-76	86-292	13-94	178-559	89-407
Частота вращения, тыс. об/мин	15-63	11-63	15-55	45-340	9-55	12-76
Максимальная мощность, кВт	40	1100	2650	30	8050	740

2.3.4.2. Разделение предельных углеводородов на ГПЗ и НПЗ

На промыслах, ГПЗ и НПЗ в результате переработки газа и нефти получают жидкий нестабильный газовый бензин или широкую фракцию углеводородов. Необходима их стабилизация для целей транспортировки в качестве готовой продукции в специальных железнодорожных цистернах или по трубопроводам. Стабилизация в данном случае состоит в удалении наиболее легких углеводородов – метана и этана, после чего получают стабильный газовый бензин (гексановая фракция) и широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) в сжиженном состоянии. Однако при необходимости нестабильный газовый бензин подвергают дальнейшему разделению – газодифракционированию на технические фракции: пропан-бутановую, пентан-гексановую или на индивидуальные углеводороды: пропан, изобутан, н-бутан, изопентан, н-пентан и н-гексан. Для этой цели используют газодифракционирующие установки (ГФУ), состоящие из комплекса ректификационных колонн, испарителей с паровым пространством, конденсаторов, рефлюксных емкостей, насосов и другого технологического оборудования. В зависимости от состава сырья и требований к верхнему и нижнему продуктам, каждая ректификационная колонна, оборудованная горизонтальными контактными тарелками разных типов, имеет соответствующий технологический режим работы (давление, температуру по высоте аппарата, количество верхнего жидкого и нижнего парового орошений) и разные конструктивные размеры (высота, диаметр). Как для промыслов, так и НПЗ иногда объединяются газовые сырьевые потоки и направляются на центральную газодифракционирующую установку (ЦГФУ). Например, на Тобольском нефтехимическом комбинате ЦГФУ имеет мощность до 3 млн т сырья в год.

Возможны различные варианты разделения сырья на целевые продукты. На многоколонных ГФУ количество простых ректификационных колонн (т. е. разделяющих сырье каждой колонны только на два ее продукта) на единицу меньшее числа получаемых целевых продуктов. Схема сжижения между собой

ректификационных колонн на ГФУ может быть разной; например, для получения трех целевых продуктов возможны две схемы соединения колонн, а для получения пяти продуктов может быть реализовано уже 14 разных схем оптимального соединенияректификационных колонн. По отношению к исходным экономическим ограничениям одна из схем будет оптимальной.

Ректификационную колонну часто называют по наименованию ее верхнего продукта. К примеру у пропановой колонны, или депропанизатора, верхним продуктом является практически чистый пропан или пропановая фракция, а у бутановой колонны – изобутан или бутановая фракция изо-C_4 и n-C_4 , у изопентановой колонны верхним продуктом является изо-пентан , а нижним – n-пентан . Иногда на одной установке сочетают абсорбционное извлечение углеводородов из нефтяного газа в абсорбере и абсорбционно-отпарной колонне (АОК), или дестанизаторе насыщенного абсорбента, с дальнейшимректификационнымгазофракционированием углеводородов на чистые компоненты или фракции. Такая комбинированная установка называется *абсорбционно-газофракционирующей* (АГФУ). На этих установках абсорбер и АОК заменяют иногда *фракционирующим абсорбером* (ФА).

В разных по названию массообменных аппаратах: абсорбер, фракционирующий абсорбер, абсорбционно-отпарная колонна – АОК протекает процесс абсорбции в абсорбере и в верхних секциях ФА и АОК. Дестанизатор (ДЭ) и деметанизатор (ДМ) могут содержать верхние секции (абсорбционные илиректификационные). В нижних секциях ФА, АОК, ДЭ и ДМ обычно осуществляется процесс *ректификации*. На верхнюю тарелку абсорбционной секции подается регенерированный (тощий) абсорбент молекулярной массой 80–140 и выше, а молекулярная масса сухого газа, покидающего верх абсорбционной секции, значительно меньше и равна 17–20. В простойректификационной колонне нижняя секция – *отпарная*, верхняя – *укрепляющая*. Между этими секциями располагается *питательная* секция для ввода сырья в колонну. На верхнюю тарелкуректификационной колонны подается жидкое орошение (рефлюкс, флегма), образующееся за счет полной или частичной (однократной) конденсации парового потока с верха колонны. Аналогично под нижнюю тарелкуректификационной колонны вводится паровое орошение, которое образуется обычно в результате частичного (однократного) испарения жидкого потока, покидающего низ колонны. Молекулярные массы жидкого орошения и всрхнего продукта *равны* или *соизмеримы*, то же самое можно сказать о молекулярных массах парового орошения и нижнего продуктаректификационной колонны. Часто в верхних и нижних секциях деметанизатора и дестанизатора осуществляется *ректификация*.

В качестве примера [17] в табл. 2.27 приведен один из множества возможных вариантов ГФУ из *шести*ректификационных колонн для разделения *исходного* сырья и получения *семи*продуктовых фракций.

Некоторые технологические и конструкционные параметрыректификационных колонн представлены в табл. 2.28.

Таблица 2.27. Составы сырья и продуктов фракций ГФУ, мас. %

Компонент	Колонна							
	сырье	пропановая	н-бутановая	бутановая	изопентановая	пентановая	гексановая	бензин
C_2H_6	8,53	97,05	2,60	—	—	—	—	—
н- C_4H_{10}	9,77	2,95	96,97	3,27	—	—	—	—
н- C_5H_{12}	4,53	—	0,43	93,75	0,87	—	—	—
н- C_6H_{14}	10,12	—	—	2,98	86,26	1,06	—	—
н- C_7H_{16}	26,98	—	—	—	12,87	98,05	13,71	—
н- C_8H_{18}	6,83	—	—	—	—	0,89	83,36	0,77
н- C_9H_{20}	33,23	—	—	—	—	—	13,53	99,23
Расход, кг/ч	83000	7137	8082	3918	9423	20921	6379	27140

Таблица 2.28. Технологические и конструктивные параметры ректификационных колонн ГФУ

Колонна	Давление, МПа	Температура, °С		Число тарелок	Диаметр колонны, м	Флегмовое число
		верх	низ			
Пропановая	1,89	51	156	42	1,3	3,5
Изобутановая	0,84	51	66	104	1,8	4,9
Бутановая	0,76	52	120	42	1,7	2,7
Изопентановая	0,24	51	74	74	4,0	17,4
Пентановая	0,18	51	83	35	2,5	1,6
Изогексановая	0,10	56	65	78	3,7	23,4

Флегмовое число — это отношение количества жидкого орошения, подаваемого на верхнюю тарелку ректификационной колонны, к количеству получаемого верхнего продукта этой колонны. Конструктивные параметры ректификационной колонны существенно зависят от состава сырья и требуемого состава верхнего и нижнего продуктов.

2.3.4.3. Разделение предельных и непредельных углеводородов на НПЗ и НХЗ

В отличие от предельных углеводородов, которые содержатся в природных и нефтяных газах, газовых и газоконденсатных месторождениях, а также в газах, получаемых первичными физическими процессами переработки нефти и газовых конденсатов на НПЗ, химические процессы (термические и/или термокаталитические реакционные процессы) на НПЗ (термический крекинг, коксование, каталитический крекинг) и на НХЗ (пиролиз) сопровождаются получением предельных и непредельных углеводородов.

Процессы разделения предельных и непредельных углеводородов на НПЗ похожи на процессы разделения предельных газов на ГПЗ. Применяются установки газоразделения АГФУ с фракционирующим абсорбером, с пропановой и бутановой колоннами и стабилизатором, с низа которого получают стабильный (тяжелый) бензин. С верха бутановой колонны отбирают бутан-

бутиленовую фракцию (ББФ), а с верха пропановой колонны получают пропан-пропиленовую фракцию (ППФ). Колонны работают при давлении в интервале 0,7–1,8 МПа с температурами верха 35–80 °С и низа 110–220 °С и содержат обычно от 60 до 80 контактных тарелок. АГФУ включает обычно блок моновозматилиновой очистки газа от сероводорода и блок компримирования.

Процессы разделения предельных и непредельных углеводородов газов пиролиза на НХЗ имеют существенные отличия. Поскольку газы содержат большие количества водорода, метана и этана, то используются низкотемпературные при повышенных давлениях абсорбционно-ректификационные (АРП) и конденсационно-ректификационные (КРП) процессы для эффективной деметанизации пиролизного газа. Если при АРП абсорбцию осуществляют при давлении 3,5–4,3 МПа и температуре минус 30–40 °С с использованием пропанового или аммиачного компрессорных холодильных циклов, то КРП требуют глубокого охлаждения до минус 100 °С с использованием компрессорных пропанового (или аммиачного) и этанового (этиленового) холодильных циклов. Энергозатраты на производство искусственного холода на этиленовых установках могут достигать 38 %.

По схеме АРП пирогаз компримируется до давления 4,3 МПа, охлаждается до минус 35 °С и разделяется в газожидкостном сепараторе. Газовая фаза из сепаратора разделяется в первой ректификационной колонне, верхний продукт которой направляется в деметанизатор (абсорбционно-ректификационную колонну — АОК). Верхним продуктом деметанизатора является водородно-метановая фракция. Жидкая фаза из сепаратора объединяется с нижним продуктом первой ректификационной колонны и поступает во вторую ректификационную колонну, нижним продуктом которой служит жидкая бутановая фракция (н-бутан, бутилены, бутадисен, C_5 и выше с примесями изобутана, пропилена и пропана). В деметанизатор в качестве абсорбента подается бутановая фракция — нижний продукт депропанатора. В третьей, четвертой и пятой ректификационных колоннах насыщенный абсорбент из деметанизатора последовательно разделяется на этановую, этиленовую, пропан-пропиленовую фракции. Этиленовая фракция имеет чистоту 98–99 об. %. этановая фракция возвращается как рециркулят на пиролиз или используется частично при необходимости как хладагент холодильного цикла.

Схема КРП отличается повышенными затратами, но она позволяет получить более чистые фракции — этановую до 99 % и этиленовую до 99,9 об. %. Эксплуатируются различные схемы КРП, и их совершенствование непрерывно продолжается, особенно процесса низкотемпературной деметанизации. Для этого применяют, в частности, многопоточный ввод сырья в сложную колонну, промежуточный по высоте колонны теплосъем, разрезные ректификационные колонны, деметанизацию в двух колоннах при разных рабочих давлениях, охлаждение пирогаза до минус 140 °С и др.

Состав пирогаза заметно различается в зависимости от сырья пиролиза (угли, сконденсированные газы, коксовые газы, коксогазовые фракции).

ции). В пирогазе изменяется содержание целевых и нежелательных компонентов, в том числе CO , CO_2 , H_2S и других сернистых соединений, ацетиленовых и диеновых углеводородов, что влияет на разделение пирогаза, так как требования к составу получаемых фракций этилена и пропилена остаются высокими по их чистоте. Поэтому на установках разделения пиролизных газов предусматривается не только *осушка газов* по точке росы, достаточной для дальнейшей низкотемпературной переработки пиролизных газов и фракций, но также *очистка пиролизных газов и фракций* от нежелательных примесей. Для очистки от CO_2 и H_2S применяют *этаноламиновую щелочную очистку* раствором 5–10 %-ной NaOH . Ацетиленовые и диеновые углеводороды удаляют из этан-этиленовой и пропан-пропиленовой фракций *каталитическим гидрированием*, *адсорбцией* на силикагелях и др. Оксид углерода CO из водородной фракции устраняют, например, процессом *метанирования*.

Разделение смеси этилен-этан и смеси пропилен-пропан для получения мономеров (этилена чистотой 99,95 об. % и пропилена чистотой 99,5 об. %) представляет собой также сложную техническую задачу. Разделение смеси этилена и этана осуществляют при высоком давлении (около 2 МПа) с пропиленовым холодильным циклом при температуре охлаждения на уровне минус 35–45 °C или при низком давлении (около 1 МПа) с этиленовым холодильным циклом при температуре охлаждения на уровне минус 80–100 °C. Этиленовая ректификационная колонна при давлении 1,95 МПа имеет 110–120 тарелок и флегмовое число 4–5. Для разделения смеси пропилен и пропан необходима одна или две последовательно работающие ректификационные колонны с рабочим давлением от 1 до 2 МПа, с температурами верха колонны 15–40 °C и низа колонны 25–60 °C, с числом контактных тарелок до 180–280, диаметром колонны до 4–5 м и высотой колонны 60–80 м. Разделение этих *близкокипящих* компонентов, а также смеси *изо-пентана* и *н-пентана* и других углеводородов производится *сверхчеткой ректификацией*, которая требует большого числа контактных тарелок (70–100 и более) и высоких значений флегмового числа. Колонна с числом тарелок более 100 обычно оформляется в виде двух или трех последовательно соединенных ректификационных колонн, в каждой из которых имеется по 50–70 тарелок. Проектирование и эксплуатация установок сверхчеткой ректификации имеет ряд особенностей: например, перед колонной сверхчеткой ректификации желательно иметь промежуточный резервуар сырья постоянного состава на 4–5 сут работы; выход колонны на режим во время ее пуска может длиться более суток; при пусках и остановках таких колонн получают большие количества некондиционной продукции. Инерционная емкость установки сверхчеткой ректификации велика, поэтому применяются особые системы регулирования и управления работой установок.

Разделение других фракций пиролиза зависит от конкретных требований к ним и необходимости на пиролизных (этиленовых) установках использовать также следующие технологические процессы: выделение фракции C_3 для

разделения фракции C_3 ; стабилизацию пиролизного бензина в присутствии водорода; выделение бутадиена из фракции C_4 ; выделение изопрена из фракции C_5 ; вторичную перегонку пиролизного бензина; выделение стирола из фракции C_6 – C_7 ; фракционирование тяжелых фракций с целью их дальнейшей переработки.

Сверхчеткая ректификация применяется также для получения многих других мономеров, например, *выделение этилбензола из смеси ксилолов* требует до 400–450 контактных тарелок и флегмовое число до 100, ректификация осуществляется в трех последовательно соединенных колоннах при давлении 0,1 МПа (верх колонны с получением целевого продукта), чистота этилбензола 99,6 мас. % при его отборе 90 мас. % от сырья. *Выделение ортоксилола из смеси ксилолов* требует до 200 тарелок при чистоте продукта 98,6 мас. %. *Выделение изопрена из смеси изобутилена и формальдегида* осуществляется в пяти последовательно соединенных колоннах на 300 тарелках при флегмовом числе 3–50 и давлении 0,17–0,25 МПа, чистота изопрена 99,7 мас. % при его отборе до 98 мас. % от сырья. *Выделение бутадиена* (дивинила) может проводиться в трех последовательно соединенных колоннах на 150 тарелках при флегмовом числе 2–10, давлении 0,5–0,6 МПа, чистоте целевого продукта 91–95 мас. % при его отборе 95 мас. % от сырья.

В случаях, когда обычной ректификацией трудно или невозможно разделить некоторые смеси компонентов (например, азеотропные, которые кипят при некоторой постоянной температуре, имеют одинаковый состав жидкой и паровой фаз и поэтому не могут быть четко разделены обычной ректификацией, когда разделение компонентов основано именно на наличии разности температур кипения разделяемых компонентов), широко применяют методы *азеотропной и экстрактивной ректификации*. Общим для этих процессов является использование *разделяющего агента* (экспериментально подобранного жидкого вещества), присутствие которого и позволяет разделить смесь компонентов. Например, при добавлении фурфурола к смеси *н-бутана* C_4H_{10} (температура кипения минус 0,5 °C) и *бутена-2* C_4H_8 (температура кипения 0,9 °C) коэффициент относительной летучести (*коэффициент разделения*) возрастает от 1,012 до 1,7. При *азеотропной ректификации* разделяющий агент поступает в колонну обычно с сырьем (в этом сырье два или несколько компонентов существуют в виде азеотропа) и образует «новый» азеотроп с одним или несколькими компонентами исходной азеотропной смеси, который выводится из колонны как верхний продукт — дистиллят. Такой разделяющий агент должен быть более летучим веществом (или с температурой кипения меньшей) по сравнению с компонентами сырья. В этом случае нижний продукт колонны можно получать как чистый высококипящий компонент.

При *экстрактивной ректификации* подбирают разделяющий агент (растворитель селективный, избирательный) менее летучий, чем компоненты сырья. Разделяющий агент подается в верхнюю экстрактивную часть колонны и отделяется вместе с испаряющимися (растворенными) компонентами

ми в виде нижнего продукта колонны. При экстрактивной ректификации разделяющий агент может представлять до 70–90 мол. % жидкой фазы. Если для азеотропной ректификации образование «нового» азеотропа с выделяемым компонентом – необходимое условие, то для экстрактивной ректификации появление азеотропов с разделяющим агентом может быть нежелательным явлением.

Процессы азеотропной и экстрактивной ректификации не используются самостоятельно как таковые, наоборот, они применяются обычно как стадии процессов разделения смесей в «средней» части сложной разделительной системы, в которой в ее начале (для получения «узких» фракций) и в конце (для очистки разделяющего агента и продукта) используют процессы обычной ректификации. Если при азеотропной ректификации «новый» азеотроп (смесь разделяющего агента и компонентов дистиллята) является *гомогенным*, когда все компоненты его образующие взаимно растворимы, то разделение такой смеси требует применения специальных методов разделения, таких как экстрактивная ректификация, жидкостная экстракция, кристаллизация и др. Наиболее просто регенерируется разделяющий агент при образовании им с выделяемыми компонентами исходной смеси *гетероазеотропов*, или азеотропов, разделяющихся при охлаждении *расслоением* на две жидкие фазы при обычном отстаивании (осаждении). В любом случае всегда остаются проблемы четкой регенерации (очистки) разделяющего агента от следов компонентов, разделение которых именно этот агент и обеспечивает.

Азеотропная ректификация применялась с давних пор, например, для абсолютирования (концентрирования) этилового спирта с 95 до 99,8 мас. % с разделяющим агентом бензолом или глицерином. Важнейшей областью широкого использования азеотропной и экстрактивной ректификации являются разнообразные процессы нефтехимии для разделения смесей углеводородов C_4 и C_5 с целью получения бутадиена и изопрена для производства синтетического каучука, получения толуола, бензола из продуктов нефтепереработки, для выделения фракции суммы ароматических углеводородов из катализаторов риформинга азеотропной ректификацией с применением метанола в качестве разделяющего агента, а также в производствах спиртов, эфиров, азотсодержащих и многих других соединений.

Жидкостная экстракция – метод разделения жидких смесей компонентов, основанный на различии распределения этих компонентов между двумя жидкими фазами. Одна из этих фаз является *сплошной*, а другая – *дисперсной*, т. е. распределяемой в первой жидкой сплошной фазе в виде капель. Процесс разделения осуществляется избирательным (селективным) извлечением растворителем (экстрагентом) одного или нескольких компонентов из сырьевой смеси. Растворитель (их может быть несколько) подбирается экспериментально с целью растворения только определенного одного или нескольких компонентов, которые образуют нижний продукт колонны – экстракт. А верхний продукт, не содержащий растворенных компонентов, называют рафинатом.

Жидкостная экстракция широко применяется для разделения смесей близкиющихся компонентов (с низким коэффициентом относительной летучести менее 1,05), азеотропных смесей, для выделения термически нестойких или малолетучих соединений и др. Обычно применяют жидкостную экстракцию для разделения таких жидких смесей, которые невозможно разделить иными методами. В современных процессах азеотропной и экстрактивной ректификации и селективной экстракции широко используются эффективные и комбинированные разделяющие агенты, одной из важнейших характеристик которых является экологическая безопасность производства и применения получаемой продукции. Например, для экстракции ароматических углеводородов применяют полигликоли (ди-, три- и тетраэтиленгликоль), сульфолан, N-метилпирролидон, дигликольамин, диметилсульфоксид и др., а для выделения и очистки бутадиена широко используют диметилформамид, ацетонитрил, диметилацетамид, N-метилпирролидон и др.

Хемокстракция использует для извлечения определенных компонентов жидкого сырья экстрагент, образующий с этими компонентами химические соединения, которые должны быть достаточно нестойкими, чтобы из них просто выделить целевые компоненты.

Солевая ректификация (в присутствии некоторых минеральных или органических солей либо их растворов) позволяет изменять относительную летучесть компонентов смеси и иногда успешно заменять азеотропную и экстрактивную ректификацию. Например, спиртоводная смесь хлорида кальция CaCl_2 определенного состава (2 мас. %) ликвидирует азеотроп этилового спирта с водой и позволяет довести концентрацию этилового спирта до 99,97 %. Солевая ректификация применяется для обезвоживания этилового, пропилового и изопропилового спиртов, концентрирования соляной, азотной, уксусной кислот. В некоторых случаях разделяющими агентами могут служить растворы щелочей.

2.3.5. Извлечение гелия из природного газа

Гелий – редкий и удивительный по своим свойствам газ имеет плотность $0,1609 \text{ кг/м}^3$ при нормальных условиях, в сжиженном виде его плотность $121,1 \text{ кг/м}^3$, кипит при минус $268,94^\circ\text{C}$, химически инертен, практически не растворим в воде и жидких углеводородах. Гелий – стратегический продукт, широко применяемый в криогенной, ядерной, военно-космической технике (до 50 % производства), при ответственной сварке металлов, для высококачественной металлургии, в хроматографии, светотехнике, медицине и др. Промышленное получение гелия осуществляют из природных газов при содержании в них гелия не менее 0,05–0,30 об. %, хотя некоторые природные газы содержат его до 3 об. % [1, 30]. Наиболее богатыми запасами гелийсо-
держащих природных газов располагают США (более 99 % мировых запасов гелия). По данным 1980 г. Россия и Канада

изготавливали гелий на 12 заводах мощностью около 135 млн м³/год. Избыток гелия они накапливают в специальных подземных хранилищах. Конгресс США в 1980 г. принял Гелиевый закон, по которому государственные запасы гелия должны быть 2,4 млрд м³ к 2000 г. при его потреблении до 140 млн м³/год.

Крупнейшее в Европе производство гелия мощностью 9 млн м³/год создано в Оренбурге. Жидкий гелий экспортируют в Западную Европу автотранспортом в криогенных контейнерах-сосудах Дьюара фирмы «Гарднер Криогеник» объемом 40 м³. При регазировании жидкого гелия из таких контейнеров получают газообразный гелий чистотой 99 об. % в количестве 30 % от всего объема, чистотой 99,996 об. % — 65 % и чистотой 99,9999 об. % — 5 % от объема контейнера. Жидкий гелий можно хранить в криогенных устройствах — многокорпусных резервуарах сложной конструкции. Сейчас в мире эксплуатируются более 10 таких хранилищ полезной емкостью по 120 м³ (одно из них сооружено в Оренбурге). Создание запасов гелия оправдано, так как получение гелия из воздуха (единственный источник гелия после природного и нефтяного газов) будет обходиться в будущем во много раз дороже, так как атмосферный воздух содержит инертных и редких газов (гелий, неон, криптон и ксенон) не более 0,01 об. %.

Чистый гелий получают из очищенного от примесей и глубоко осушенного природного газа обычно в три стадии: получение сырого гелия концентрацией 80–90 об. %; концентрирование сырого гелия до чистоты 99,98 об. %; сжижение чистого гелия для хранения и транспортировки.

Промышленное сжижение гелия, как и других низкикипящих газов (водорода, кислорода, азота), осуществляется разными технологическими процессами сжижения и разделения газов всегда при криогенных температурах, достигаемых множеством возможных вариантов каскадных холодильных компрессорных циклов совместно с методами охлаждения дросселированием газа и охлаждения газа его детандированием с отдачей внешней работы. Стоимость компримирования газов и производства искусственного холода является определяющей в выборе оптимального варианта для сжижения легких газов.

В качестве примера кратко поясним технологический процесс получения чистого жидкого гелия (рис. 2.7). Очищенный и осушенный природный газ давлением 3,2 МПа охлаждается до температуры минус 40 °С испаряющимися пропаном (пропановый холодильный цикл). Затем природный газ охлаждается в двух рекуперативных испарителях-холодильниках обратными испаряющимися жидкими потоками до температуры минус 104 °С, после чего газ дросселированием охлаждается до минус 153 °С и подается в ректификационную колонну. С низа этой колонны отводится в основном жидкий метан с примесью азота, поступающий как обратный поток в испаритель-холодильник для охлаждения природного газа. Температура верха колонны (минус 191 °С) поддерживается за счет испарения хладагента — жидкого азота (азотный холодильный цикл). С верха колонны отводится смесь гелия и азота, кото-

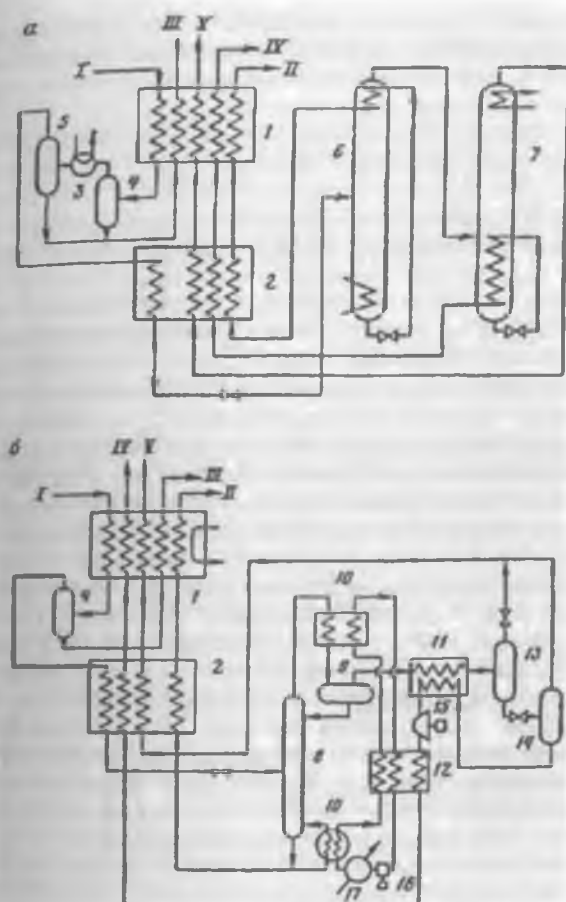


Рис. 2.7. Схемы установок для извлечения гелия из природного газа: а - без турбодетандера, б - с турбодетандером; 1, 2 - сырьевые теплообменники; 3 - аммиачный холодильник; 4, 5, 9, 13, 14 - сепараторы; 6-8, - ректификационные колонны (противоточные теплообменники); 10-12 - теплообменники; 15 - турбодетандер; 16 - станционный насос; 17 - холодильник. Потoki: I - сырой газ; II - сухой газ; III - жидкие углеводороды; IV - азот; V - сырой гелий

охлаждается в двух рекуперативных испарителях-холодильниках испаряющимся жидким азотом. Смесь гелия и азота разделяется в первом сепараторе. Смесь гелия и азота разделяется дросселированием жидкой фазы во втором сепараторе.

ре на сырой гелий – концентрат чистотой 85 % и чистый азот концентрацией 99,5 %. Газообразный чистый азот служит хладагентом азотного холодильного цикла. В потоке сырого гелия содержится до 95–96 % гелия от его первоначального содержания в природном газе.

Глубокую очистку сырого гелия проводят еще более глубоким охлаждением с целью удаления примесей водорода, азота, метана и др. Очистка от примесей водорода осуществляется также гидрированием на специальном катализаторе. Образовавшаяся при гидрировании влага удаляется адсорбцией на активном оксиде алюминия или цеолитах. Далее очищенный и осушенный сырой газообразный гелий компримируют до давления 15–20 МПа и охлаждают до температуры минус 207 °С с последующим его дросселированием и сепарацией в одну-две ступени. Газовая фаза после сепарации содержит 99,5% гелия. Адсорбционная тонкая очистка от примесей на активных углях или цеолитах при охлаждении испаряющимся азотом позволяет получить газообразный гелий чистотой 99,98 об. %. Далее газообразный чистый гелий охлаждают испаряющимся азотом, потом гелий еще охлаждается в детандере, затем вновь доохлаждается в детандерной или дроссельной ступени.

В результате такого каскада последовательного охлаждения, частичной конденсации и сепарации часть газообразного гелия переходит в жидкое состояние. Жидкий гелий вновь доочищают от возможных примесей адсорбцией и, наконец, наливают в сосуды Дьюара – криогенные контейнеры или гелиевые хранилища. Все низкотемпературное теплообменное оборудование технологической установки сжижения гелия размещается в криогенной камере (кабине), которая имеет многокорпусную конструкцию, камера заполнена изоляционным материалом (перлитом и др.), в ней создается избыточное давление азотом. Например, на одном из заводов сжижения гелия камера имеет размеры основания 13 × 4 м и высоту 36 м, объем камеры около 2800 м³, в ней размещено 230 т оборудования.

2.3.6. Сжижение природного газа

Сжиженный природный газ (СПГ) можно транспортировать в морских танкерах-метановозах (газовозах) на любые расстояния (например, расстояние от основных производителей СПГ Тринидада и Тобаго, Алжира, Норвегии, Нигерии, Омана, Катара до рынка США составляет от 3700 до 14 800 км) при невозможности соединить производителя природного газа и его потребителя газопроводом наземным или по дну моря. Для сжижения природного газа в настоящее время применяются разные циклы глубокого охлаждения и сжижения, которые претерпевали постоянные усовершенствования [35]:

классический каскадный цикл на трех чистых хладагентах – пропане, этилене и метане (Pure Refrigerant Cascade Technology), фирма «Teal», 1964 г.
г. Арзев (Алжир);

цикл на одном смешанном хладагенте – смеси углеводородов и азота (Single Stage Single Mixed Refrigerant Technology – «PRICO» или Multi Stage Single Mixed Refrigerant Technology – «APCI»), фирма «Teal», 1971 г., г. Сикда (Алжир);

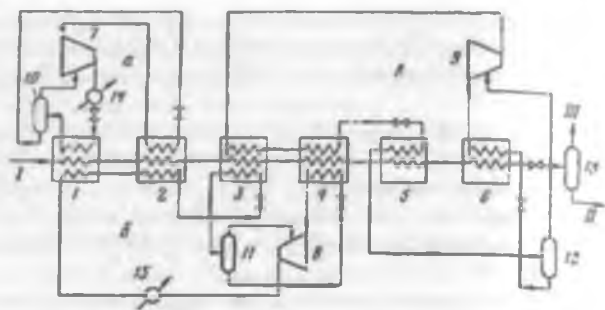
каскадный цикл на двойном смешанном хладагенте с предварительным промежуточным циклом (Dual Cycle Mixed Refrigerant Technology – «DMR»), фирма «Shell», 2009 г., Сахалин, Россия;

другие лицензионные технологии СПГ ведущих мировых компаний «Shell», «Statoil», «ConocoPhillips», «Linde», «Air Products», «Technip», «Teal» и др.

Выбор того или иного цикла зависит от комплекса технико-экономических факторов: производительности завода; технических возможностей машиностроения по изготовлению мощных центробежных компрессоров и приводов для них, а также высокоэффективных крупногабаритных теплообменных аппаратов; соотношения цен природного газа и СПГ; стоимости компрессорного и теплообменного оборудования; конъюнктуры мирового рынка природного газа. Например, в середине 70-х годов XX в. планировалось построить в г. Мурманске гигантский завод производительностью до 20 млрд м³ газа/год для поставок СПГ в США, но потом от этого проекта отказались, отдав предпочтение развитию строительства магистральных газопроводов в Западную Европу. Теперь же в рамках реализации первой фазы мегапроекта – освоения Штокмановского газоконденсатного месторождения в Баренцевом море России вновь планируется строительство завода сжижения природного газа производительностью 7,5 млн т СПГ в год около г. Мурманска (это будет второй завод СПГ в России) с отгрузкой СПГ в метановозах на внешний рынок.

Далее приводится краткое описание некоторых заводов СПГ, на которых были реализованы новые технологии сжижения больших количеств природного газа. Этот опыт был уникальной особенностью промышленного сжижения газов, несмотря на то что сжижение практически всех газов (воздуха, азота, кислорода, редких газов, гелия и водорода) было известно чуть ли не с 20–30 годов XX в. (первые опыты сжижения газов начались в США в 1917 г.).

Классический каскадный цикл. Первый опыт строительства и пуска крупного завода сжижения природного газа принадлежит французской фирме «Teal» в 1964 г. в г. Арзев (Алжир). На этом заводе на берегу Средиземного моря реализован классический каскад из трех компрессорных холодильных циклов – пропанового, этиленового и метанового (рис. 2.8). При нормальном давлении имеем следующие минусовые температуры кипения: пропана 42 °С, этилена 104 и метана 161 °С. Каждый цикл имеет свой центробежный компрессор с избыточным давлением нагнетания около 1,2 МПа для пропана, 2 МПа для этилена и 3,2 МПа для метана. При этих давлениях хладагенты сжижаются в соответствующих холодильниках-конденсаторах морской водой. Затем процессуется до давления 0,4 МПа и при температуре



ре минус 35 °С сам частично испаряясь, доохлаждает жидкий этилен и затем жидкий метан. Жидкий этилен, доохлажденный пропаном, также дросселируется до давления 0,04 МПа и доохлаждается в результате этого до температуры минус 100 °С. Жидкий метан, доохлажденный испаряющимися пропаном и этиленом, дросселируется до давления 0,04 МПа и доохлаждается в результате этого до температуры минус 155 °С.

хладильников, конденсаторов и испарителей составляет 100 тыс. м². Расход морской воды для холодильников-конденсаторов — около 35 000 м³/ч. Емкость криогенных резервуаров-хранилищ СПГ — 71 тыс. м³, стоимость таких резервуаров — до 50–70 % от стоимости завода.

Например, программа сжижения природного газа в г. Арзев и поставки СПГ во Францию имела следующие относительные экономические показатели, % от общих капиталовложений по всей программе:

Газопровод от месторождения «Хасси — Рмель» до завода в г. Арзев.	31,1
Завод сжижения природного газа	37,5
Терминал в порту г. Арзев для налива СПГ в метановозы	4,5
Три метановоза емкостью по 27 000 м ³ СПГ	17,9
Для терминала приема СПГ из метановозов во Франции.	9,0

С 1969 г. эксплуатируется также завод СПГ с каскадным циклом на трех хладагентах производительностью 1,5 млрд м³ газа/год на Аляске в США.

Цикл на одном смешанном хладагенте. Этот цикл второго поколения представляет значительную эволюцию процессов глубокого охлаждения, именно он позволил увеличить производительность одной технологической линии (модуля) сжижения природного газа до 1,5 млрд м³ газа/год. Впервые он был реализован французской фирмой «Teal» в 1971 г. в г. Скида (Алжир) на трех модулях общей производительностью 4,5 млрд м³ газа/год. В 1972 г. начали работать такие же заводы в Ливии (один смешанный хладагент) и Брунее (цикл на смешанном хладагенте с предварительным пропановым циклом).

Смешанный хладагент (рис. 2.9) должен иметь молекулярную массу около 30, он представлен смесью метана — 35,6 мол. %, азота — 10,6, этана — 28,2 мол. %, а также пропана, бутанов и пентанов. Испарение жидкого хладагента проис-

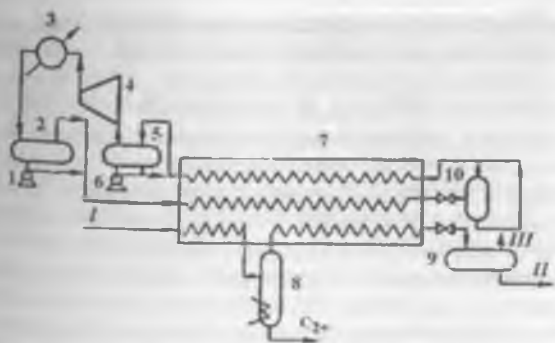


Рис. 2.9. Схема установки сжижения природного газа с однопоточным циклом. 1, 6 — насосы; 2, 5 — ресиверы; 3 — холодильник; 4 — компрессор; 7 — теплообменник; 8 — десметанизатор; 9, 10 — сепараторы. Поток I — природный газ, II — CIII, III — газ на охлаждение

ходит в межтрубном пространстве испарителя-конденсатора, а в трубном пространстве этого аппарата охлаждается и конденсируется (сжижается) природный газ, т. е. СПГ образуется в одну ступень непрерывно по длине теплообменных труб. Поэтому состав хладагента должен быть таким, чтобы кривая испарения жидкого хладагента как можно больше совпадала с кривой конденсации природного газа. Природный газ молекулярной массой 17,2 давлением 3,7 МПа и температурой 35 °С поступает в испаритель-конденсатор и выходит из него в жидком состоянии температурой минус 155 °С.

Далее СПГ дросселируется до практически атмосферного давления и при температуре минус 163 °С направляется по криогенному трубопроводу на хранение. Газообразный смешанный хладагент сжимается в одном компрессоре с двумя ступенями давления до 3,6 МПа, конденсируется в конденсаторах морской водой и используется двумя потоками для частичной конденсации природного газа и частичной конденсации смешанного хладагента. В испарителе-конденсаторе природный газ имеет одну зону конденсации, а хладагент — четыре зоны испарения. В другом испарителе-конденсаторе имеются три зоны испарения жидкого хладагента (в межтрубном пространстве) для конденсации газообразного хладагента (в трубном пространстве). Одна линия сжижения производительностью 1,5 млрд м³ газа/год имеет восемь витых теплообменных аппаратов, поверхность теплообмена одного аппарата до 12 500 м², длина труб в восьми аппаратах около 2800 км, масса аппаратов более 1000 т.

Центробежный осевой компрессор с приводом от паровой турбины для смешанного хладагента имеет мощность 80 МВт, его длина 21 м и масса 200 т. Цикл на смешанном хладагенте позволил существенно уменьшить количество оборудования (компрессоры, теплообменные аппараты, криогенные кабины), упростить технологическую схему и регулирование процессом и др. Но для реализации этого цикла потребовалось создание уникальных центробежных компрессоров, единичная мощность которых может достигать до 100 МВт (по сравнению с мощностью одного компрессора для нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической промышленности до 20 МВт), высокоэффективных витых теплообменных аппаратов поверхностью до 18–20 тыс. м² (по сравнению с теплообменной поверхностью одного стандартного теплообменного аппарата для НПЗ до 2 тыс. м²), криогенных хранилищ СПГ емкостью до 100 тыс. м³ и другого технологического оборудования. СПГ по криогенному трубопроводу поступает в резервуары-хранилища СПГ.

Криогенный трубопровод — это сложное техническое сооружение. Он имеет коаксиальную расположенные трубы. По внутренней трубе перекатывается СПГ, в пространстве между внутренней и наружной трубами расположена изоляция, адсорбент для поглощения влаги, создается глубокий вакуум для уменьшения теплотерь в окружающую среду. Длина трубопровода от хранилища до терминала налива СПГ в метановозы обычно не более 0,5

Резервуары-хранилища для СПГ также требуют подбора соответствующих металлов и изоляционных материалов. Наземный резервуар изготавливается многокорпусным, толщина изоляции стенки доходит до 1,5 м. Самая трудная проблема – изоляция днища хранилища. Стоимость таких резервуаров и их эксплуатации очень велика. Например, резервуар полезным объемом 56 тыс. м³ имеет диаметр 46 м и высоту 36 м, он выполнен из двух корпусов: внутреннего из стали с содержанием 9 % никеля и наружного из углеродистой стали. Между двумя корпусами располагается теплоизоляция толщиной 0,9 м, в пространство между корпусами подается азот под давлением для уменьшения теплопотерь, которые приводят тем не менее к испарению примерно 0,08 % объема СПГ в день. В последние годы строят крупные наземные резервуары объемом до 200 тыс. м³. Более безопасными в настоящее время считают подземные резервуары, но затраты на их строительство могут быть высокими.

Современные заводы СПГ, по прогнозу на конец 2012 г. будут включать более сотни независимых (на заводе обычно 1–3 параллельных модуля) технологических линий (single LNG train or single liquefaction process) и иметь в зависимости от конкретных технико-экономических целей разные мощности по производству СПГ (от 0,2–0,5 до 3–5 млн т/год только для одной технологической линии); общая же мощность всех заводов СПГ ожидается около 300 млн т/год. Последние достижения проектирования и эксплуатации заводов СПГ позволяют ведущим мировым компаниям уже в настоящее время построить крупнейшие заводы СПГ в мире с мощностью одной технологической линии до 8–9 и даже 12 млн т/год (например, проектные разработки, процессы и оборудование фирм «Linde», «Statoil», «Shell»). Ориентировочная стоимость строительства завода СПГ – около 1,5 млрд долл. США за каждый 1 млн т производимого СПГ в год. К этому необходимо добавить стоимость трубопроводного транспорта сырья – природного газа до завода, танкерного флота – метановозов, экологических мероприятий в районе строительства завода и др.

2.3.7. Мембранное разделение смесей веществ

Мембранные технологии (мембранология, мембраника) – это *авангардное направление* развития науки и современных технологий. Мембранные методы разделения газовых и жидких сред уже заняли прочное место среди промышленных технологических процессов, хотя полное становление и отдача мембранной науки и техники ожидаются позже.

Сущность процесса мембранного разделения состоит в следующем [27, 36]. Разделяемая в аппарате исходная (газовая или жидкая, бинарная или многокомпонентная) смесь веществ соприкасается с полупроницаемой мембраной с одной ее стороны, и вследствие особых свойств мембраны прошедший

исходной смеси. Разделение может быть настолько полным, что в фильтрате практически не содержатся примеси тех компонентов исходной смеси, которые задерживаются мембраной и отводятся из аппарата с другой стороны мембраны в виде потока концентрата (*ретентата* - *Retentate*). Мембранное разделение характеризуется прежде всего следующими главными параметрами.

Проницаемость — это удельная производительность мембраны, равная количеству фильтрата, (кг/ч) через единицу поверхности мембраны. Удельная скорость процесса мембранного разделения ($\text{кг/м}^2 \cdot \text{ч}$). **Селективность** мембраны (фактор разделения) характеризует эффективность (полноту) процесса мембранного разделения по отношению к целевому (ключевому) компоненту. Среди существующих гипотез для описания массопереноса в мем-

бранах называют пленку, плоское тело, протяженность которого по двум координатам значительно превышает протяженность по третьей координате. Мембрана выполняет роль некоторой перегородки, обеспечивающей

полное (идеального) разделение смесей веществ. В настоящее время существует множество искусственно изготавливаемых мембран, которые могут быть представлены разнообразными структурами — от грубых типа сита до крайне тонких полимерных пленок и волокон. Они изготавливаются из различных как пористых, так и непористых органических (полимерные пленки, трубки, капилляры, полые волокна, плоские тонкие листы) и неорганических (целюлитные, углеродные, стеклянные, керамические, металлические) материалов. Это связано с тем, что универсальных мембран не существует.

Для изготовления полупроницаемых мембран применяют различные материалы: полимерные пленки (полиэтиленовые, полипропиленовые, поликарбонатные, фторопластовые и др.); металлическую фольгу (из сплавов платины, палладия, серебра, молибдена и др.); пористые стекла (натрийборосиликатные) и др. Пористые полимерные мембраны получают обычно путем удаления растворителей или вымыванием предварительно введенных добавок из растворов полимеров при их формовании. Полученные таким способом мембраны имеют *тонкий* (0,25–0,50 мкм) поверхностный слой на микропористой подложке толщиной 100–200 мкм. Процесс мембранного разделения осуществляется в поверхностном активном слое, а подложка обеспечивает механическую прочность такой композитной мембраны.

Металлические пористые мембраны изготавливают выщелачиванием или возгонкой одного из компонентов сплава фольги. При этом получают *высокопористые* мембраны с порами одного диаметра в пределах 0,1–5,0 мкм. Другой способ получения пористых металлических мембран — спекание металлического мелкодисперсного порошка при высокой температуре. Пористые полимерные и металлические мембраны применяют для проведения процессов *обратного осмоса и ультрафильтрации*. Мембраны собираются в мембран-

ные модули (системы); они могут быть полупроницаемыми для газов и жидкостей или непроницаемыми.

В настоящее время синтетические полимерные мембраны являются основой технологических процессов, использующих принципы мембранного разделения. Перенос вещества (массоперенос) через мембраны часто (но не всегда) происходит под действием движущей силы процесса — разности давлений по обе стороны мембраны — это так называемые баромембранные процессы разделения (Baromembrane Separation Processes): микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос. Если движущей силой является разность концентраций вещества (компонента) на границах до и после мембраны, то мембранный метод называется диализом. Мембранный метод, использующий в качестве движущей силы процесса разность электрических потенциалов по обе стороны мембраны, называется электродиализом. Диализ широко применяется в наши дни в медицине для введения в организм лекарственных веществ, помещаемых в капсулу из селективной мембраны. При этом диффузионный переход лекарства из капсулы в организм становится длительным и, главное, с постоянной концентрацией активного компонента. Широко распространен сегодня и гемодиализ — использование в медицине мембран в качестве искусственной почки, когда через мембрану токсины выводятся из организма. Диализ применяется также в промышленности для удаления кислот и оснований из сточных вод. Мембранные процессы диализа позволяют очищать сточные и производственные растворы (потоки, смеси) от ртути, свинца, цинка, меди, серебра, никеля, кадмия, хрома. Мировыми лидерами по производству мембран и мембранных элементов являются фирмы «Dow Chemical», «Filmtec», «Hydranautics», «Osmonics» (США).

Фильтрация (Filtration) — гидромеханический процесс отделения твердых частиц из газов и жидкостей. Обычное фильтрование позволяет отделить от газа или жидкости взвешенные частицы размером более 10 мкм (0,01 мм). Для осуществления этого процесса используют перепад давления до и после фильтра до 0,2 МПа, при этом давление процесса лимитируется прочностью фильтра — пористого материала (ткани, волокна, плетеные металлические сетки из тонкой проволоки и т.п.). Фильтрование применяется в технологиях практически всех отраслей промышленности.

При микрофильтрации (Microfiltration) мембранные фильтры жидких растворов имеют меньшие размеры пор, чем при обычном фильтровании, и поэтому требуется большая разность давления (до 0,5 МПа). В этом случае удается отделить из раствора частицы размером от 0,1 до 10 мкм при размере пор 0,05–10 мкм. В качестве фильтровального материала эффективно применяют мембраны на основе синтетических поликарбонатных пленок, обладающих равным радиусом пор (изопористость). Микрофильтрация успешно применяется для получения стерильной воды (в этом случае дисперсные частицы задерживаются мембраной), для осветления и стабилизации вин, для замены пастеризации и др.

Ультрафильтрация (Ultrafiltration) позволяет отделить частицы размером от 0,001 до 0,02 мкм (1–20 нм) с размером пор 1–100 нм при избыточном давлении 0,3–1,0 МПа. Она может отделять коллоидные растворы и растворы высокомолекулярных соединений (для которых мембраны непроницаемы) от электролитов и т.п. Ультрафильтрация применяется также для концентрирования соков, фруктовых соков, кофе и т.п. Ультрафильтрационные модули способны отделить от растворов бактерии, но и вирусы. Воду, пропущенную через мембранные ультрафильтры, можно пить даже тогда, когда исходная вода была биологически загрязнена. Композитная ультрафильтрационная мембрана может состоять из пленки толщиной 0,05–3,00 мкм и один-два слоя поддерживающих полупроницаемых пленок толщиной по 100–110 мкм.

Нанофильтрация (Nanofiltration) мембранным методом отделяет частицы размером порядка 1 нм при достаточно высоких давлениях – 0,5–3,0 МПа. Нанофильтрация применяется для очистки водных растворов от органических веществ и минеральных примесей.

Избирательная (селективная) диффузия, например, воды через мембрану называется *осмосом*. Присутствующие в воде частицы улавливаются мембраной, а вода, очищаясь, проникает через мембранную поверхность. Из-за осмоса проникновение воды через специально подобранную мембрану происходит даже тогда, когда давление по обе стороны мембраны одинаково. Движущей силой, под действием которой вода проходит через мембрану, является *осмотическое давление*, которое зависит от природы растворенного вещества и его концентрации. Явление осмоса лежит в основе обмена веществ всех живых организмов; благодаря ему в каждую живую клетку подводятся питательные вещества и, наоборот, из нее выводятся продукты.

Процесс *обратного осмоса* (Reverse Osmosis) заключается в фильтрации жидких растворов через селективно пропущаемые мембраны под давлением, превышающим осмотическое, при этом через мембраны проходит преимущественно вода, а растворенные вещества остаются в растворе. Движущей силой такого процесса является разность приложенного и осмотического давлений. Мембранные методы обратного осмоса позволяют отделить из жидкого раствора частицы размером от 0,0001 до 0,001 мкм (0,1–1,0 нм) при избыточном давлении 3–10 МПа. Этот процесс требует создания со стороны раствора или загрязненной (соленой) воды избыточного давления: обычно 0,2–1,7 МПа для питьевой и солоноватой воды и 4–7 МПа для морской и океанской воды с собственным осмотическим давлением порядка 2,4 МПа, которое требуется преодолеть. При обратном осмосе происходит разделение на уровне молекул и ионов.

Первые промышленные системы обратного осмоса появились в начале 1970-х годов XX в. и в настоящее время обратный осмос стал одним из самых экономичных, универсальных и надежных методов очистки воды, который позволяет снизить концентрацию ионов, органических и неорганических соединений

на 96-99 % и практически на 100 % избавиться от микроорганизмов и вирусов. В качестве обратноосмотических композитных тонкослойных мембран применяют синтетические полиамидные, полисульфоновые, полиимидные мембраны. Из мембран для компактности делают рулонные мембранные модули, мембраны формируют также из полых волокон, что существенно увеличивает производительность мембранных установок.

Мембранное разделение газов успешно применяется, например, при разделении компонентов воздуха. Фракции, обогащенные кислородом до 60 %, нашли применение в кислородном дутье в сталелитейной промышленности, в медицине, для оксигенации (временное отключение сердца и легких человека при сложных хирургических операциях), а фракции, обогащенные азотом, — в синтезе аммиака. Мембранные методы разделения газовых смесей используются при синтезе аммиака, разделении изотопов водорода, выделении гелия из природного и нефтяных газов. Внедряется мембранный метод выделения диоксида серы (сернистого газа) SO_2 из выбросов тепловых электростанций, очистки газов от диоксида углерода CO_2 и сероводорода H_2S . Мембраны для разделения газов изготавливают из полимерных органических и неорганических материалов. Изотопы урана впервые были разделены с помощью мембраны из железа, водород избирательно пропускает палладиевая мембрана, гелий — плавленый кварц. Для разделения газов применяют мембраны из силиконов, тетрафторэтилена, полиизфимидов, ацетилцеллюлозы, керамики, стекла.

Метод первапорации (Pervaporation) основан на испарении жидкости через мембрану. Перапорация протекает как необратимый процесс при совместном действии нескольких движущих сил, вызывающих массоперенос: разности давлений, концентраций и температур по обе стороны мембраны. Многоступенчатая первапорация в виде многих мембранных ступеней в одном вертикальном аппарате иногда называется *мембранной дистилляцией* (Membrane Distillation). Перапорация нашла применение для концентрирования молока, кофейного экстракта; для разделения углеводородов в процессах нефтепереработки (смесей изомеров ксилола, бензол-циклогексановых смесей); для выделения фракций с разными октановыми числами; для дегидратации этанола и др. В будущем первапорация может частично заменить ректификацию, однако в настоящее время она ее дополняет в тех случаях, когда образующиеся азеотропные смеси (например, смеси этанол-вода), кипящие при одной температуре, не могут быть разделены ректификацией.

В химической промышленности используют разнообразные типы мембранных аппаратов. Чаще всего это аппараты с *мембранными модулями* (элементами): плоскокамерными (плоскорамными) типа фильтр-прессов, спиральными, полволоконными, трубчатыми и др.

Аппараты со спиральным модулем (Module Housing) имеют плоскостную упаковку мембран 300-800 м² поверхности мембраны на 1 м³ объема мембраны. Модуль имеет ширину до 0,9 м и длину до 7 м, состоит из мем-

спиральных рулонов, между которыми размещают дренажные слои-прокладки, «наматываемые» на перфорированную центральную дренажную трубу. Все элементы слоев мембраны герметизируются для создания определенного направления движения исходного жидкого раствора через поверхность мембраны, для сбора и отвода фильтрата и концентрата. Прочный корпус аппарата позволяет создавать повышенные давления процесса.

Аппараты с полволоконным модулем (Hollow Fibers) для процессов обратного осмоса и ультрафильтрации более совершенны в части более высокой плотности укладки полупроницаемых мембран до $(20\,000-30\,000\text{ м}^2/\text{м}^3)$. Это достигается применением мембранных полых трубок-волокон длиной $1,5-2,0\text{ м}$, диаметром $45-200\text{ мкм}$ ($0,045-0,200\text{ мм}$) и толщиной стенки трубки $10-50\text{ мкм}$ ($0,01-0,05\text{ мм}$). Полые трубки-волокна способны выдерживать рабочее давление, равное десяткам меганаскалей. Имеются разные конструктивные решения сборки и герметичного крепления (обычно эпоксидной смесью) концов трубок-волокон к круглой плоской перегородке, которая зажимается между фланцами корпуса и крышки аппарата. Такая конструкция позволяет соединить в U-образный пучок концы полых трубок-волокон и закрепить их в одной трубной решетке. Исходная смесь может как проходить внутри трубок, так и омывать их наружную поверхность. В других конструкциях концы полых трубок крепятся в разных трубных решетках, размещаемых в цилиндрическом корпусе аппарата.

Для мембранного разделения промисленных газов, таких, например, как «быстрые» газы, т. е. быстро проникающие мембраны: пары воды H_2O , гелий He , водород H_2 , аммиак NH_3 , диоксид углерода CO_2 , кислород O_2 и «медленные» газы, или медленно проникающие мембраны: оксид углерода CO , азот N_2 , метан CH_4 , этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , применяют синтетические полимерные полволоконные мембраны, состоящие из пористых мембранных трубок-волокон, с нанесенным на их внешнюю поверхность газоразделительным слоем толщиной не более $0,1\text{ мкм}$ ($0,0001\text{ мм}$). Применение пористых подложек позволяет увеличивать давление процесса до $6,5\text{ МПа}$. Мембранный модуль выполняется в виде смешного газоразделительного картриджа с плотностью укладки мембраны $500-700\text{ м}^2/\text{м}^3$, монтируемого в цилиндрическом корпусе, в который поступает газовая смесь и из него выводятся два потока разделенных компонентов. Такие процессы мембранного разделения позволяют получать из воздуха кислород чистотой до 50% давлением $0,003-0,1\text{ МПа}$ и азот чистотой до $99,9\%$ давлением $0,5-4,0\text{ МПа}$, из водородсодержащих газов, например, на НПЗ получать водород чистотой $90-99\%$ давлением до 5 МПа . Для получения кислорода, азота и водорода более высокой чистоты применяют адсорбционные и криогенные технологии.

В качестве примера приведем краткую информацию о применяемых с 80-х годов XX в. некоторых мембранных процессах «Seraflex» фирмы «UOP» США. Процессы «Seraflex» могут использоваться для очистки водорода, ис-

водорода H_2S , паров воды и тяжелых углеводородов согласно требованиям трубопроводного транспорта. Мембранные системы «Separex» просты, работают без применения жидких поглотителей и с минимальным использованием машинного оборудования. Поэтому они успешно применяются как для наземных установок, так и на морских платформах. Эти системы могут иметь одну или две ступени очистки. Исходную газовую смесь с содержанием CO_2 в пределах 3–75 % при избыточном давлении 3–11 МПа пропускают над полимерной мембраной, при этом исходная смесь газов разделяется на два потока. Дioxid углерода, сероводород и пары воды легко продавливаются через мембрану и собираются в пространстве низкого давления мембранного аппарата (этот поток называется пермеатом). Метан, этан, другие углеводороды и азот скапливаются в остаточном газе более высокого давления, который таким образом обогащается этими компонентами. В двухступенчатой системе пермеат низкого давления компримируется для последующего мембранного разделения во второй ступени с целью извлечения из него углеводородов. Коэффициент извлечения углеводородов может достигать 95 % для одноступенчатой системы и 99 % для двухступенчатой (в зависимости от состава исходного газа и требований к очистке). Производительность установок – от 28 тыс. до 28 млн m^3 /сут. При облагораживании природного газа перед его трубопроводным транспортом затраты на его мембранную очистку ниже или сравнимы с затратами на установке аминовой очистки газа.

Процесс «Polysep» фирмы «UOP» предназначен для извлечения и очистки водорода из газовых потоков процессов нефтепереработки, нефтехимии и химии. Другой областью его применения является приведение в соответствие состава синтез-газа и выделение оксида углерода CO . Исходным газовым сырьем могут быть потоки газов НПЗ, включая отходящий газ каталитического риформинга, каталитического крекинга, продувочный газ гидроочистки и гидрокрекинга, а также потоки газов из нефтехимических и химических процессов: отходящий газ этиленовых и метанольных установок, продувочный газ аммиачных производств, синтез газ из процессов паровой конверсии, неполного окисления или других процессов газификации. Достигается очистка водорода с коэффициентом его извлечения от 70 до 95 % при степени чистоты 70–99 % (по количеству) в зависимости от состава сырья, давления и требований к продукту. Мембранные системы «Polysep» проектируются также для получения оксида углерода CO высокой чистоты для синтеза полиуретанов и поликарбонатов, для корректирования соотношения CO/H_2 в синтез-газе производства метанола и оксиспиртов. Новая область применения процесса «Polysep» – извлечение водорода из газа в циклах совместного производства газа и электроэнергии (IGCC).

Система «Polysep» основана на современных композитных полимерных мембранах в виде полых волокон. Эти волокна собирают в особые пучки, работающие в режиме противотока, что позволяет иметь максимальную дви-

чую поверхность мембран. Движущей силой разделения процесса «Ротор» является перепад давления. Процесс требует минимума машинного оборудования, энергозатрат и участия оператора. Система компактна, собирается на заводе-изготовителе в виде транспортабельных готовых комплектных блоков (модулей), быстро и дешево монтируется. Предусмотрена запатентованная стратегия управления, которая встраивается в компьютерную систему управления ИПЗ (автоматический пуск «от кнопки», выход на рабочий режим, остановка системы и др.). Система собирается в установки самой разной производительности из нескольких (более чем 100) модулей в зависимости от назначения. Минимальная эксплуатационная производительность – до 30 % от проектной. Крупнейшая установка перерабатывает более 8,5 млн м³/сут. Коэффициент использования календарного времени работы более 99,8 % (с вычетом времени плановых остановок).

Особой питательной средой для мембран является водород. Водород, полученный в процессе электролиза, при температуре 500 °C и перепаде давления до 1,1 МПа позволяет достичь небывалой чистоты (99,9999 %). Одним из подходов нанотехнологий к созданию водородопоглощающих мембран станет применение нанопористых углеродных волокон и углеродных нанотрубок (наноразмеры); такие волокна получают из чистого углерода.

По данным ООН, дефицит пресной воды в мире возрастает и может встать в ряд первых проблем для человечества в XXI в. наравне или даже острее энергетической проблемы. Сейчас дефицит пресной воды в мире оценивается примерно в 230 млрд м³/год, а к 2025 г. он может превысить 2 трлн м³. Из гигантского количества воды на планете (океаны, моря, реки, подземные воды) на долю пресной воды приходится только около 1–2%. Расход пресной воды на бытовые нужды человека – около 9 % от потребляемой воды в мире, в промышленности (при этом 85 % воды применяется в качестве хладагента) – 23 %, в сельском хозяйстве – 68 % (данные 2000 г.). Состояние многих современных пресноводных источников таково, что иногда очищать их дороже, чем опреснить морскую воду. В настоящее время в мире построено около 7500 установок – заводов по опреснению морской воды с содержанием 2–10 г/л (содержание пресной воды менее 1 г/л). По прогнозу МАГАТЭ, к 2015 г. объем глобального рынка опреснения морской воды достигнет 12 млрд долл. США.

Опреснение морской воды в мире осуществляется с помощью следующих основных технологий: ректификация (Multi-Effect Distillation) и многократное испарение (Multi-Stage Flash Distillation) – около 72 %; мембранный обратный осмос (Reverse Osmosis) – около 19 %; мембранный электродиализ (Electrodialysis) – около 9 %. Недостатки применяемых опреснительных технологий на основе технологий ректификации и многократного испарения – это быстрое образование твердых отложений (накипеобразований) как на теплообменных поверхностях аппаратов, так и на всех других внутренних поверхностях оборудования и трубопроводов, потребность в большом количестве

сменных деталей и узлов, материалов, химических реагентов и др.; огромные энергетические затраты; экологическая опасность в процессе эксплуатации установок; необходимость в строительстве дополнительных установок для предварительной дорогостоящей водоподготовки; огромные эксплуатационные затраты. Серьезной проблемой для крупных опреснительных комплексов является также необходимость создания мощных тепловых котельных ТЭЦ и даже применение атомных реакторов, поскольку стоимость тепла составляет около 40–50 % от стоимости всех расходов опреснительного комплекса. Большие средства расходуются на решение экологических задач и на техническое обслуживание таких комплексов.

Опыт эксплуатации мембранных опреснительных установок во всем мире свидетельствует, что тенденция по снижению их эксплуатационных расходов не наблюдается, так как остаются труднейшие проблемы по преодолению последствий загрязнения и накипеобразования как фильтровального, так и мембранного оборудования. Поэтому уровень предварительной очистки сырьевой морской воды становится одним из доминирующих аспектов мембранных методов опреснения воды, а стоимость предварительной подготовки воды иногда существенно выше стоимости самих мембранных установок. Например, перед подачей в мембранные модули морскую воду необходимо тщательно очистить от взвесей, коллоидных загрязнений, солей жесткости, металлов, активного хлора, бора, ее требуется умягчить ингибиторами; необходимо провести обеззараживание, отмывку и санитарную обработку мембран, срок службы которых уменьшается до 0,5–1,0 года. Полная регенерация мембран обычно невозможна; часто применяется механическая и химическая (кислотная, щелочная и др.) промывка мембран при снижении производительности установки на 10–15 % или при увеличении перепада давления на мембранном контуре на 0,20–0,25 МПа. В настоящее время капитальные и эксплуатационные расходы мембранных установок остаются высокими, особенно при большой производительности технологических установок.

2.4. Технологические процессы нефтепереработки

Современная нефтепереработка включает в себя технологические процессы не только переработки нефти и нефтяных фракций, но и газопереработки (очистка, разделение и др.), а также и нефтехимии (пиролиз – головной процесс нефтехимии, производство водорода, синтетических смазочных масел, синтез высокооктановых кислородсодержащих добавок, присадок к топливам и маслам и др.) [1–4, 17–19, 22, 23, 31, 32, 37–46].

2.4.1. Современные схемы переработки нефти

Нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) строят в регионах потребления нефтепродуктов. Они обычно удалены на тысячи километров от мест добычи

нефти. Нефтехимические заводы (НХЗ) и предприятия органического синтеза располагаются вблизи НПЗ или на одной промышленной территории. Качество нефти не всегда имеет решающее значение, так как давно разработаны технологические процессы, позволяющие получать основные нефтепродукты высокого качества практически из любой нефти. Однако для производства качественных битумов, нефтяного кокса и отдельных сортов нефтяных масел требуются специальные виды сырья. К примеру, из высокопарафинистых видов нефти весьма сложно получить качественные битумы, а из высокосернистых — малосернистый кокс.

Существуют разные варианты технологических схем переработки нефти и, следовательно, технологической схемы нефтеперерабатывающего завода в целом: *топлисный*, *топливно-масляный* и *топливно-масляно-нефтехимический* [1, 2, 22, 23, 31, 32, 37–39]. По первым двум схемам НПЗ производит в основном нефтяные топлива: бензины, реактивное, дизельное, газотурбинное, котельное топливо, а также нефтяные масла, возможно также производство парафинов, битумов и иногда нефтяного кокса.

Совершенство технологической схемы переработки нефти оценивается рядом технико-экономических показателей. Одним из них для предварительной и условной оценки служит так называемая *глубина переработки нефти* (ГПН) [1, 2]. Величина ГПН вычисляется по одной из методик вычетом из количества переработанной нефти валового количества топочного мазута (котельного топлива), безвозвратных потерь производства и количества сухого газа как заводского топлива. Такой подход позволяет оценить глубину переработки нефти независимо от ее качества (что важно для разных по качеству нефтей) и от набора технологических процессов на НПЗ. На ряде новых или модернизированных НПЗ передовых стран глубина переработки нефти достигает 87–93 мас. %, в России на начало 2001 г. она была 67, в 2005 г. — 74 и в 2010 г. — 81 (прогноз), хотя в 2002 г. на Омском НПЗ ГПН уже была равна 85 мас. %.

По другой методике величина ГПН определяется как отношение к перерабатываемой нефти суммы потенциала светлых фракций (бензиновой, керосиновой и дизельной) и дополнительного отбора светлых фракций, получаемых при переработке мазута. Потенциал светлых фракций в нефти находится, в свою очередь, по одному из 4–5 приближенных методов (например, как суммарный отбор выкипающих при температуре до 350 °С фракций по лабораторной кривой фракционного состава нефти ИТК). Однако фактический отбор светлых фракций в промышленных условиях получается иным, при этом влияние качества нефти становится также существенным. В обоих случаях величина ГПН остается *условным показателем*, она не оценивает сопоставимо многие особенности переработки нефти, например производство разнообразных углеводородных газов, нефтяного кокса, битумов, масел, ароматик и др. и также (что важно в настоящее время) эксплуатационные экологические

Ассортимент продукции значительно расширяется, если в состав НПЗ включить нефтехимические производства, которые используют такие виды сырья, как прямогонный бензин, легкие парафиновые углеводороды (сжиженные), ароматические углеводороды, жидкие и твердые парафины. Головным процессом НХЗ в большинстве случаев является пиролиз углеводородного сырья с получением этилена, пропилена, бутилен-дивинильной фракции, жидких продуктов пиролиза. На основе этих продуктов далее осуществляется широкая гамма нефтехимических синтезов.

Нефть обезвоживается и обессоливается на специальных блоках или установках, а затем атмосферной ректификацией разделяется на атмосферные (прямогонные) дистилляты — бензиновую, керосиновую и дизельную фракции. Бензиновая фракция (с $OЧ_m=50-60$ и до 70 из редких легких нефтей) на установке (блоке) вторичной ректификации делится чаще всего на три узкие бензиновые фракции. Первая фракция направляется на установку *изомеризации*, вторая — на установку *каталитического риформинга* (секция ароматизации) для получения бензола, толуола и ксилолов; третья (тяжелый бензин) — на установку каталитического риформинга (секция облагораживания бензина для получения *рифрмача* — высокооктанового компонента с $OЧ_i=90-95$ товарных бензинов). Часть прямогонного бензина, а также бензин-рафинат риформинга (секции ароматизации) могут использоваться как сырье для пиролизных установок.

Керосиновая и дизельная фракции очищаются от сернистых соединений на установках *гидроочистки*. Часть дизельной фракции депарафинизируется, при этом вырабатываются жидкие парафины $C_{10}-C_{20}$ и зимнее дизельное топливо. Газовые потоки атмосферной ректификации нефти и каталитического риформинга перерабатываются на газофракционирующей установке с получением товарных сжиженных газов (пропана, н-бутана, изобутана, н-пентана, изопентана). Мазут — остаток атмосферной ректификации нефти выпускается в качестве товарного котельного топлива. Часть мазута направляется на блок вакуумной ректификации мазута, где он разделяется на два-три вакуумных дистиллята (в зависимости от наличия производства масел) и остаток — гудрон. Гудрон направляется на установку производства битумов.

Сероводород с установок гидроочистки нефтяных фракций ($195-350^\circ C$) поступает на установку по производству серной кислоты или серы. Вакуумный дистиллят ($225-490^\circ C$) направляется на установки *каталитического крекинга* и/или *гидрокрекинга*.

При каталитическом крекинге получают заводской газ, бензиновую фракцию, легкий и тяжелый газойли. Газ направляется на ГФУ, бензиновая фракция с $OЧ_i=87-91$ используется как компонент товарных бензинов, легкий газойль ($195-350^\circ C$) — как компонент товарных дизельных топлив, тяжелый газойль (выше $350^\circ C$) — как компонент товарного котельного мазута или как сырье коксования. Гидрокрекингом вакуумного дистиллята, газойлей каталитического крекинга и

ства бензиновой, керосиновой и дизельной фракций. Из гудрона ^{термиче-ским крекингом и/или коксованием} также можно получить дополнительное количество светлых фракций. Заводские газы используются на ГФУ, бензиновая фракция обогащается методами глубокого гидрирования и каталитического риформирования, а легкий газойль – гидроочисткой. Газовые потоки крекинга разделяют на пропан-пропиленовую (ППФ) и бутан-бутиленовую (ББФ) фракции, они используются как нефтехимическое сырье для производства фенола, ацетона, бутиловых спиртов, нитрила акриловой кислоты, полипропилена.

Алкилированием ППФ и ББФ получают алкилат – высокооктановый компонент (ОЧн=92–99) товарных бензинов. Легкие парафиновые углеводороды с ГФУ (бутан, пентан, пентан-гексановая фракция) и легкая прямогонная бензиновая фракция до 62 °С на установке *изомеризации* перерабатывают в *изомеризат* – высокооктановый компонент (ОЧн=89–92) бензинов. ББФ является также ценным нефтехимическим сырьем для получения *полимеров* (бутидиена, изопрепа, бутиленов), для производства синтетических каучуков, метилэтилкетона, присадок к маслам (полиизобутилена, монола).

При *топливно-масляной* схеме переработки нефти вакуумная ректификация мазута даст гудрон и два-три вакуумных дистиллята: легкий (300–400 °С), средний (400–450 °С) и тяжелый (450–500 °С). Вакуумные дистилляты проходят последовательно *селективную очистку* N-метилпирролидоном либо фенолом и фурфуролом (или другими растворителями) от смолисто-асфальтеновых углеводородов; *депарафинизацию* смесью бензола с метилэтилкетонам или дихлорэтаном или другими методами, например процессом *Парекс-ГДР* и др.; *адсорбционную доочистку* отбеливающими глинами (или другими адсорбентами) или *гидроочистку*. Из гудрона *деасфальтизацией* пропаном или другими растворителями удаляют асфальтовые углеводороды. Применяются разнообразные методы *очистки* масляных фракций: *избирательными растворителями, серной кислотой и щелочью* и др.

В качестве *примера* в табл. 2.29 приведены сводные материальные балансы *условного* российского НПЗ для разных вариантов переработки нефти [39].

Схемы взаимного движения потоков нефтяных фракций между технологическими установками могут быть весьма разнообразными. От этого зависит технологический режим установок, их мощность, выбор того или другого процесса очистки (растворителя) и т.п.

Таким образом, для углубления переработки нефти (для увеличения выхода светлых нефтяных фракций) используют вторичные процессы переработки нефтяных фракций – деструктивные (термические или термokatалитические реакционные) процессы (термический крекинг, висбрекинг, коксование, каталитический крекинг, гидрокрекинг) – ВП_д, а также прочие процессы, сокращающие выработку товарных топочных мазутов (котельных топлив) и производящие другие целевые товарные продукты (ароматика, масла, парафин, битумы, кокс и др.). ВП_д. Также применяются и другие процессы, много-

Таблица 2.29. Материальный баланс НПЗ

Номер п/п	Компоненты, промежуточные фракции, тыс. %	Топливный вариант с глубокой переработкой	Техниче- масляный вариант
1	Поступили:		
1.1	нефть обезвоженная и обессоленная	100,00	100,00
1.2	поверхностно-активные вещества на производство битума	0,18	0,18
1.3	вода на производство водорода	1,55	—
1.4	пропанов и маслам	—	0,50
	Всего	101,73	100,68
2	Получены:		
2.1	бензин автомобильный	22,65	15,19
	В том числе:		
2.1.1	катализат риформинга	9,50	8,40
2.1.2	алкилат легкий	0,63	—
2.1.3	рефинат от производства ароматических углеводородов	2,68	2,68
2.1.4	бензин каталитического крекинга	4,10	—
2.1.5	изопентан	2,24	2,44
2.1.6	изогексан	0,95	0,95
2.1.7	легкий бензин гидрокрекинга	0,23	—
2.1.8	бензины газомые	0,22	0,06
2.1.9	бензин коксования	1,30	—
2.1.10	Бутан	0,80	0,66
2.2	Реактивное топливо гидроочищенное	9,72	9,72
2.3	Дизельное топливо летнее	25,35	21,26
	В том числе:		
2.3.1	дизельное топливо гидроочищенное	17,35	21,26
2.3.2	легкий газойль гидрокрекинга	6,02	—
2.3.3	легкий газойль каталитического крекинга	1,19	—
2.3.4	тяжелый алкилат	0,03	—
2.3.5	промежуточная фракция депарфинизации	0,76	—
2.4	Дизельное топливо зимнее	7,06	—
2.5	Ароматические углеводороды	1,29	1,29
	В том числе:		
2.5.1	бензол	0,57	0,57
2.5.2	толуол	0,58	0,58
2.5.3	растворитель (солювент)	0,14	0,14
2.6	Сжиженные газы	2,56	1,58
	В том числе:		
2.6.1	пропан	0,80	0,66
2.6.2	изобутан	0,60	0,49
2.6.3	н-бутан	0,42	0,43
2.6.4	пропан-пропиленовая фракция	0,60	—
2.6.5	пропан и бутан-пентаны алкилирования	0,15	—
2.7	Изопентан	0,60	0,40
2.8		0,41	

Номер п.п.	Компоненты, промежуточные фракции, масс. %	Топливный вариант с глубокой переработкой	Топливный масляный вариант
2.9	Кокс нефтяной	2,40	—
2.10	Битумы дорожные и строительные	5,91	5,94
2.11	Сырье для производства технического углерода (фракция 280–420 °С каталитического крекинга)	0,95	—
2.12	Котельное топливо В том числе:	15,59	37,33
2.12.1	фракция выше 350 °С	—	34,00
2.12.2	гудрон	10,40	—
2.12.3	тяжелый газойль коксования	2,44	—
2.12.4	фракция выше 420 °С каталитического крекинга	0,98	—
2.12.5	фракция выше 350 °С гидрокрекинга	0,71	—
2.12.6	отходы производства битумов и гидроочистки масел	0,08	0,14
2.12.7	экстракты производства масел	—	1,93
2.12.8	фильтрат обезмасливания гача	—	0,69
2.12.9	ловушечный нефтепродукт с очищенных сооружений	0,98	0,57
2.13	Смазочные масла В том числе:	—	3,86
2.13.1	легкий компонент	—	1,28
2.13.2	средний компонент	—	0,77
2.13.3	тяжелый компонент	—	0,63
2.13.4	остаточный компонент	—	0,68
2.13.5	присадки	—	0,50
2.14	Парафины твердые	—	0,76
2.15	Церезин	—	0,12
2.16	Сера элементарная	0,63	0,14
2.17	Топливный газ	3,10	2,19
2.18	Диоксид углерода	1,80	—
2.19	Отходы (кокс выжигаемый, газы окисления)	0,68	0,10
2.20	Потери балансовые	1,20	0,80
	Всего	101,73	100,68

рыс повышают качество вырабатываемой продукции – гидроочистка и гидрооблагораживание моторных и котельных топлив и промежуточных фракций (например, дистиллятов и газойлей – сырья каталитического крекинга), каталитический риформинг бензиновых фракций, изомеризация (фракции НК – 100 °С), алкилирование, каталитическая гидроизомеризация дистиллятов и др. (процессы облагораживания) – ВП_к.

Если мощности процессов ВП_д, ВП_н и ВП_к отнести к мощности первичной переработки нефти (млн т/год), то сумма этих отношений дает так называемый уровень развития вторичных процессов – $Y_{\text{вп}}$ (например, %). Данный коэффициент $Y_{\text{вп}}$ может оценивать сопоставимо совершенство любой технологической схемы НПЗ или завода НПЗ или нефтепереработки страны.

и региона, а также состояние развития как отдельных процессов и их групп, так и предприятий в целом. На начало 2001 г. [22] средний уровень развития вторичных процессов НПЗ составлял в США около 147 %, в странах Западной Европы 103 % и в России 57 %, при этом значения $Y_{\text{вп}}$ были равны, например, для Московского НПЗ 90 % (при ГПН=69 %), для Омского НПЗ 80 % (при ГПН=85 %), Ярославского НПЗ 42 % (при ГПН=63 %), а уровень развития вторичных процессов на трех наиболее совершенных НПЗ в США составлял 280–320 %. Если по количественной характеристике развития НПЗ России при их мощности 273 млн т/год занимают второе место после США (831 млн т/год), то по качественной характеристике развития своего производственного потенциала Россия занимает 72-е место среди 122 стран, имеющих НПЗ. При этом среднее значение коэффициента $Y_{\text{вп}}$ равно для НПЗ: Казахстана 78 % (43-е место), Беларуси 66 % (58-е место), Литвы 61 % (64-е место) и Украины 52 %. К началу 2005 г. прогнозировалось в России $Y_{\text{вп}}$ 73 % и 81 % — к 2010 г. [22] (табл. 2.30).

Таблица 2.30. Коммерческие нефтепродукты НПЗ Западной Европы и России в 2006 г., мас. %

Нефтепродукт	Среднеевропейский НПЗ	Среднероссийский НПЗ
Сжиженный углеводородный газ (СУГ)	2,2	1,0
Промышленный бензин (нафта) А-80	3,6	9,5
Автомобильный бензин А-98/А-95	16,3	2,2
Автомобильный бензин А-92	3,0	8,4
Бензин высокооктановых автомобилей	19,3	10,6
Реактивное топливо	6,4	4,4
Автомобильное топливо	24,5	8,8
Индустриальное дизельное топливо	10,9	21,0
Сумма средних дистиллятов	41,8	34,2
Мазут	8,7	30,7
Всего нефтепродукты	17,5	8,0
Собственное потребление и потери	6,9	6,1
Другие показатели нефтепереработки:		
загрузка НПЗ		83,0
выход светлых фракций	66,9	55,5
глубина переработки нефти	84,4	67,4
деструктивные процессы	40,1	23,2
процессы обессмоливания	84,6	45,0
Сумма вторичных процессов к первичной переработке нефти:		
для среднемирового НПЗ	124,6	68,2
для среднего НПЗ США	101,7	
165,9		
Среднероссийский НПЗ в 2017 г. (прогноз):		
загрузка НПЗ		89,0
выход светлых фракций		64,1
глубина переработки нефти		

Для оценки совершенства, сложности и технологичности современных НПЗ широко используются методики (для действующих НПЗ и для их усовершенствования в будущем), которые применяют индекс Нельсона (W.L. Nelson с 1960 г.), и индекс Нельсона-Фаррапа (Nelson-Farrar Refinery Index, публикуемый ежемесячно в журнале Oil and Gas Journal, США), а также методики компании «Solomon Associates» (США) для расчета стоимости (капитальных затрат) модернизируемых предприятий (с учетом прежней стоимости, будущей инфляции и роста цен). Например, ОАО «Лукойл» подготовило стратегический материал «Перспективы нефтепереработки России на 2006–2017 гг. Технологический аспект, февраль 2008 г.». Согласно этому материалу, индекс Нельсона для НПЗ был равен в 2006 г. 10,8 – США, 7,4 – Западная Европа, 6,7 – среднемировой, 4,5 – Россия (ориентировочные данные). Общий объем первоначальных инвестиций по объявленным проектам нефтяных компаний России составил 50 млрд долл. США, а полная модернизация нефтепереработки России потребует не менее 100 млрд долл. США (в ценах 2007 г.), для того чтобы в 2017 г. НПЗ России достигли уровня НПЗ Западной Европы 2006 г.

Технологическая схема НПЗ, т. е. набор технологических установок и взаимосвязь между ними, определяется различными технологическими и экономическими факторами (качество нефти, ассортимент и качество продуктов, гибкость работы завода и составляющих его установок во времени в разные сезоны года, капиталовложения, эксплуатационные расходы, рентабельность, спрос на товарную продукцию, кооперация НПЗ с другими предприятиями нефтехимии в данном регионе и др.).

В процессе модернизации и реконструкции нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности еще более вырастает число возможных технологических связей между НПЗ и НХЗ. Пиролизные установки, расположенные непосредственно на НПЗ или на близкорасположенном НХЗ, могут перерабатывать не только этан, сжиженные углеводородные газы C_3 , C_4 , C_5 и C_6 , низкооктановый прямогонный парафиновый бензин (нафта) и рафинат риформинга (после извлечения из него ароматических углеводородов), но и более тяжелые нефтяные фракции – атмосферный и даже вакуумный дистилляты (газойли). Высокооктановый гидростабилизированный бензин (ГСБ) пиролиза (после гидрооблагораживания) с ОЧн до 90 является компонентом товарных бензинов. На базе побочных продуктов пиролиза часто организуют производство высокооктановых кислородсодержащих добавок типа МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир) или алкилатов на основе бутенов или гексенов, что важно в связи с отказом от использования в бензинах антидетонаторов на основе свинца. Образующиеся при пиролизе значительные количества водорода могут быть использованы для гидрообессеривания (гидроочистки) нефтяных фракций, которые, в свою очередь, полностью или частично могут служить сырьем пиролиза.

Увеличение пиролизной нефтехимической продукции существенно

деятельности НПЗ и НХЗ. Поэтому в развитых странах уже в 1980-х годах указанные обстоятельства привели к возникновению новой формы заводов — НПЗ химического профиля, т. е. таких, на которых за счет сокращения производства нефтяных топлив получают значительное количество нефтехимической продукции, главным образом низших олефинов и ароматических углеводородов. Например, реконструированный в 1977 г. НПЗ в Хьюстоне (США) мощностью 17 млн т нефти/год имел установки атмосферной ректификации нефти, вакуумной ректификации мазута, гидроочистки дистиллятов, каталитического крекинга, коксования, производства масел, а также три установки каталитического риформинга для получения индивидуальных ароматических углеводородов общей мощностью 4,1 млн т сырья/год, две пиролизные установки единичной мощностью по 590 тыс. т этилена/год и установку получения МТБЭ мощностью 200 тыс. т/год. Прогресс в области технологии пиролиза позволил создать процессы пиролиза сырой нефти с получением до 70 % этилена на нефть. Процессы пиролиза вакуумного газойля и даже сырой нефти создают альтернативу даже каталитическому крекингу, не говоря уже о процессах термического крекинга.

В настоящее время имеется большое число промышленных процессов и их комбинаций, обеспечивающих любую глубину (выплоть до 100 %) переработки нефти. Однако в то же время не существует ни одной универсальной технологической схемы переработки нефти и нефтяных фракций. Выбор той или иной схемы завода зависит от конкретной ситуации в пространстве (страна, регион) и во времени (время строительства завода), в технике и экономике, социальной и политической сфере страны. При оценке и сравнении заводов и вообще используемых технологий и техники (машины, двигатели, оборудование, механизмы и т.п.) не может быть однозначного принципа оценки типа «да-нет» или «хорошо-плохо». Проблемы при этом обычно гораздо сложнее, и даже при развитой экономике наибольший уровень прибыли не всегда является единственным критерием ни сравнения вариантов, ни выбора одного варианта или поиска оптимального решения многовариантной технико-экономической задачи. Структура описанных выше вариантов переработки нефти условна и упрощена, так как современные требования к эксплуатационным характеристикам товарной продукции и жесткие экологические требования к охране окружающей среды постоянно видоизменяют рабочие показатели ряда традиционных технологических процессов и изменяют состав и взаимосвязи технологических установок в схеме НПЗ, т. е. современные НПЗ вынуждены находиться в состоянии перманентного совершенствования (модернизации, реконструкции).

Единичная мощность головной установки атмосферной ректификации нефти на НПЗ колеблется от 0,5–2,0 до 11 млн т нефти/год со средней мощностью НПЗ 4–8 млн т/год и максимальной мощностью НПЗ 46,7 млн т/год (Иран, 2000 г.) и 40 к млн т/год (Южная Корея, 2002 г.). До середины 80-х

перерабатывающей промышленности, когда стремились увеличить единичную мощность каждой технологической установки и завода в целом, каждого отдельного аппарата (ректификационная колонна, реактор, теплообменник, трубчатая печь и т.п.) и другого оборудования (насосы, компрессоры и т.д.). При этом внедрялось также жесткое комбинирование, т. е. соединение по потокам без промежуточных резервуаров, разных технологических процессов и разных технологических установок. Например, в 60-х годах строились установки ЭЛОУ-АВТ мощностью 3, а затем 6 и 8 млн т нефти/год. Однако в дальнейшем оказалось, что выгодными и более гибкими в эксплуатации являются и установки средней мощностью 2–3 млн т нефти/год при мощности НПЗ порядка 6–8 млн т нефти/год.

В феврале 2008 г. в мире было 661 НПЗ, в том числе 131 в США, 95 в Западной Европе и 26 в России. В табл. 2.31 приведены мощности НПЗ некоторых стран [22].

Таблица 2.31. Мощность НПЗ некоторых стран

Страна	Количество НПЗ	Мощность, млн т нефти/год	Фактическая переработка к мощности, %
Мир в целом	777	4060	—
США	152	830	97
Западная Европа	106	740	91
Россия (без мини-НПЗ)	26	270	64

Мощность НПЗ в Японии – 245 млн т нефти/год, в Китае – 218, Украине – 51, Беларуси – 24, Азербайджане – 22, Казахстане – 21 млн т/год. Средняя мощность НПЗ в США – 5,3 млн т/год; в странах Западной Европы – 6,1, в России – 6,6 млн т/год. При этом в общей мощности российских НПЗ около 10 % заводов мощностью 3–6 млн т/год, 15 % – 6–9, 19 % – 9–12, 25 % – 12–15 и 27 % – 15–20 млн т/год [22].

Рассмотрим, как развивались технологические установки НПЗ в СССР и России. До конца 1950-х годов строились небольшие установки атмосферной ректификации нефти мощностью 0,5–0,6 млн т/год. В 50–60-х годах пущены установки мощностью 1; 1,5; 2 и 3 млн т/год, а в 1967 г. введена в эксплуатацию установка единичной мощностью 6 млн т/год, позже ее производительность была увеличена до 8 млн т/год. К концу 70-х годов были разработаны проекты установок первичной переработки нефти единичной мощностью 12 млн т/год. Но в 80-е годы проектные мощности промышленных установок все же не превышали 8 млн т/год. Типовые комбинированные установки первичной переработки нефти 50–60-х годов А-12/1, А-12/2, А-12/3 до А-12/9 имели производительность 2–3 млн т нефти/год; они включали блоки обезвоживания и обессоливания нефти (ЭЛОУ), блоки атмосферной ректификации нефти и вакуумной ректификации мазута (АВТ), вторичной ректификации бензинов (ВгБ) и предназначались для переработки сернистых и высоко-

Дальнейшим развитием комбинирования процессов первичной переработки нефти и процессов вторичной химической (реакционной) переработки нефтяных фракций стала установка ГК-3 мощностью 3 млн т/год (построено три установки). На этой установке кроме блока АВТ имелись также блок вторичной ректификации бензинов (ВТБ) блок каталитического крекинга (КК) вакуумного газойля, блок висбрекинга (ВБ) гудрона для получения маловязкого котельного топлива, блок ГФУ для разделения газов с КК и ВБ и получения пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой (ББФ) фракций. Наибольшее распространение получили крупнотоннажные комбинированные установки неглубокой переработки нефти ЛК-бу (сейчас эксплуатируется более 10 установок, первая с 1975 г. на Мозырском НПЗ) производительностью 6 млн т нефти/год. На установке объединены по жесткой схеме уже шесть технологических процессов: атмосферная ректификация нефти (АТ), ВТБ, каталитический риформинг бензиновой фракции 85–100 °С (КР), гидродеароматизация фракции реактивного топлива (ГДА), гидроочистка дизельной фракции (ГО), ГФУ для фракционирования предельных углеводородов от трех предыдущих процессов с получением сухого газа C_1 – C_2 как заводского топлива и газовых фракций C_3 , C_4 и C_5 . На блоке КР получают, в частности, водородсодержащий газ, используемый как для КР, так и для ГДА и ГО.

Современным развитием установок типа ГК-3 стала установка КТ-1 (комбинированная, топливный вариант) мощностью 6 млн т нефти/год, построенная на нескольких НПЗ. В ее состав включен блок глубокой вакуумной ректификации мазута с получением вакуумного дистиллята (газойля) 350–500 °С (или 350–520 °С), который на блоке ГО очищается от сернистых соединений и других нежелательных примесей и затем подвергается каталитическому крекингу на блоке КК. Газы с блока КК на ГФУ фракционируют с получением ППФ и ББФ. Гудрон с низа вакуумной колонны поступает в блок висбрекинга (ВБ) для снижения вязкости и потом для использования как котельное топливо. Для глубокой переработки нефти по топливному варианту на НПЗ могут использоваться две комбинированные установки ЛК-бу и КТ-1, связанные между собой потоком мазута и вырабатывающие основные товарные продукты (компоненты бензинов, реактивное топливо, дизельное топливо, маловязкое котельное топливо, пропан-бутановую фракцию). Ряд нефтяных и газовых фракций с этих установок доводится до товарного качества соответствующими технологическими процессами вне этих комбинированных установок. Это процессы изомеризации пентано-гексановой фракции с целью получения высокооктанового изомеризата, депарафинизация процессом Паркса части дизельной фракции, производство из ББФ каталитического крекинга оксигената МТБЭ и алкилированием ББФ – высокооктанового алкилата, производство технического углерода из тяжелого газойля каталитического крекинга, производство кокса или битумов из гудрона вакуумного блока. Гудрон полностью не перерабатывается на блоке висбрекинга. Глубина

Висбрекинг можно заменить процессом *гидровисбрекинга* мазута или гудрона, представляющим собой неглубокое термическое разложение мазута (гудрона) в среде *водорода*. Гидровисбрекинг производит фракцию 350–500 °C для каталитического крекинга.

Существует также ряд комбинированных установок для производства масел и парафинов. Например, соединяются в одну установку блок вторичной ректификации дизельной фракции (ВтД), блок глубокой гидроочистки фракции 200–320 °C и блок депарафинизации процессом Парекс. Наиболее современным примером является установка типа КМ (например, КМ-2 комбинированная – масляный вариант с 1980 г. на Ново-Ярославском НПЗ; КМ-3 на Волгоградском НПЗ – единственный в стране комплекс гидрогенизационных процессов низкого давления). Установка КМ-2 производительностью 6 млн т нефти/год объединяет головной блок вакуумной ректификации мазута для получения двух масляных дистиллятов и гудрона, блок десальтизации гудрона, блок селективной очистки масляных дистиллятов и десальтизата, блок депарафинизации масляных дистиллятов, блок гидроочистки, блок получения парафина из гачей. При необходимости можно объединить также две установки ЛК-бу с установками КТ-1 и КМ-2 для одного современного НПЗ топливно-масляного профиля мощностью 12 млн т нефти/год.

Мини-НПЗ по переработке нефти и газового конденсата. Просктирование и строительство модульных (блочных) НПЗ, а точнее, установок малой производительности или малогабаритных установок (МГУ) началось в 1970-е годы. Первые мини-НПЗ построены фирмой «Вал Верде» (Val Verde) в США. В мировой нефтесперсработке сформировалась даже своеобразная мини-подотрасль со своими лидерами: помимо «Вал Верде» можно назвать американские фирмы «Петрофак» (Petrofac), «Вентек» (Ventech), «Бэйкер Хьюз» (Baker Hughes), немецкую «Лурги» (Lurgi), канадскую «Пропад» (Propar) и др. В настоящее время МГУ могут быть относительно перспективными лишь для освоения отдельных новых нефтяных регионов Крайнего Севера, Восточной Сибири и др. Мощность таких установок колеблется от 50 до 500 тыс. т нефти/год. На рынке представлены и супермини-установки с ежегодным объемом производства от 5 тыс. т. В бывшем СССР одной из первых малогабаритных установок была установка НПУ-100 мощностью 100 тыс. т/год, разработанная институтом «Ленгипронефтьсхим» для обеспечения топливом некоторых потребителей в военное время и в отдаленных районах страны. Однако эти установки широкого применения не нашли.

Существующие МГУ в зависимости от технологической схемы можно условно разделить на три типа. Простейший тип – установка атмосферной ректификации нефти; второй тип дополнен блоком риформинга иногда с сербикеткой; третий тип дополнительно ко второму имеет блок вакуумной ректификации мазута, иногда вместе с блоком производства битума. Из-за незначительных объемов производства и цены себестоимости, получаемой продукции на МГУ в 2–3 раза превышает себестоимость этой же продукции

произведенной на крупных НПЗ. Именно на крупных установках НПЗ с помощью современных технологий можно получить продукцию высокого качества.

Иногда процесс каталитического риформинга заменяют другими схожими процессами, отличающимися лишь катализаторами, такими как, например, арбен, цеоформинг, циклар и др., которые требуют ежегодной замены без регенерации. Стоимость предлагаемых на рынке мини-НПЗ колеблется от 5 до 100 млн долл. США за установку производительностью 10–500 тыс. т нефти/год и от 100 до 300 млн долл. за установку с серочистой или вакуумным блоком и производством битума. Например, в настоящее время в США действующие и новые установки мини-НПЗ из экономических и экологических соображений запрещены, за исключением лишь уже построенных МГУ в отдаленных, труднодоступных арктических районах месторождений Аляски.

На начало 2001 г. в мире было 150 мини-НПЗ суммарной мощностью 35 млн т нефти /год (0,8 % от мощности НПЗ в мире). Развитые страны не строят мини-НПЗ; в России же за последние 10 лет сооружено более 50 мини-НПЗ производительностью от 20 до 300 тыс. т нефти/год, которые вырабатывают преимущественно низкосортную продукцию [22].

2.4.2. Первичная переработка нефти

Первичная переработка нефти (головной процесс любого НПЗ) объединяет технологии (установки) по обезвоживанию и обессоливанию нефти, ректификации нефти и мазута и получаемых нефтяных и газовых фракций [1–4, 17, 18, 37–40], в основе которых лежит применение разнообразных гидромеханических, тепловых и массообменных процессов (осаждение, нагрев, охлаждение, испарение, конденсация, абсорбция, ректификация и др.). Эти процессы являются физическими в отличие от другой большой группы химических (реакционных) процессов, при осуществлении которых исходное органическое сырье частично или полностью изменяет свою химическую природу. При химических процессах высокие температуры и катализаторы (хотя есть и некаталитические процессы) позволяют превратить одни органические вещества в другие. Эту группу реакционных процессов условно можно назвать *вторичной переработкой нефтяных фракций* (термический крекинг, каталитический крекинг, каталитический риформинг, изомеризация, алкилирование, гидрокрекинг и др.). Отличительной особенностью химических процессов является использование специального аппарата – реактора, в котором происходит основной процесс, который дает название всему технологическому процессу (установке). Подготовка сырья перед поступлением в реактор и переработка полученных продуктов реакции проводятся обычно с помощью физических процессов.

2.4.2.1. Обезвоживание и обессоливание нефти

Это процессы очистки нефти от воды и минеральных солей. *Глубокое обессоливание* нефти обеспечивает снижение коррозии и уменьшение отложений в аппаратуре, улучшение качества нефтяных фракций, в том числе и по содержанию металлов. Нефть, поступающая в колонну атмосферной ректификации, должна содержать воды не более 0,2 мас. % и солей не более 5 мг/л, в то время как в добываемой из скважины нефти содержание воды может быть от 5 до 90 % и минеральных солей до 10–15 кг/т. После промышленной подготовки нефти к транспорту содержание солей в ней снижается до 40–1800 мг/л и воды до 0,2–1,0 мас. %.

Уменьшение содержания солей в нефти с 8–14 до 3 мг/л снижает потери от коррозии и позволяет не только увеличить межремонтный период работы установок ректификации нефти и мазута от 1–2 до 3–5 лет, но и продлить межремонтный период работы установок вторичной переработки нефтяных фракций, а также уменьшить расход технологического топлива, реагентов и катализаторов.

Вода и нефть взаимно не растворимы, но при интенсивном перемешивании они образуют водонефтяную дисперсную смесь – эмульсию «вода в нефти», разделение которой в отстойниках не происходит из-за малого диаметра частиц диспергированной воды (от 0,1 до 1000 мкм). Минеральные соли присутствуют растворенными в воде, поэтому при обезвоживании нефти происходит и ее обессоливание. Разрушают водонефтяные эмульсии гидромеханическим, термохимическим и электротермохимическим методами, для чего создана и соответствующая аппаратура.

Гидромеханический метод отстаивания нефти с целью расслоения пластовой воды и нефти, а также для осаждения мелких частиц диспергированной воды в слос нефти осуществляется в гравитационных отстойниках различной конструкции. *Отстойники* – это обычно горизонтальные цилиндрические аппараты объемом 100–150 м³ с большой *поверхностью раздела фаз*, в которых отстаивание нефти происходит в течение 1–2 ч при температуре 120–140 °С и давлении до 1,5 МПа. Простое отстаивание нефти малоэффективно, но оно входит обязательным элементом во все другие методы обезвоживания.

Термохимический метод использует добавление в нефть *деэмульгаторов*, которые химически разрушают оболочку мельчайших глобул диспергированной воды. Мелкие глобулы воды объединяются друг с другом, и образовавшиеся глобулы крупного диаметра осаждаются с гораздо большей скоростью. Деэмульгаторы (5–50 г/т нефти) в смесителе добавляют к нефти, которая при температуре 60–100 °С направляется в горизонтальный отстойник. Деэмульгаторы чрезвычайно разнообразны, их состав и добавляемое количество подбирают экспериментально для каждой нефти разных месторождений. Наибольшее применение получили поверхностно-активные вещества

(ПАВ): сульфанола, сульфозифры, оксизтилированные жидкие органические кислоты (ОЖК), алкилфенолы (ОП-10 и ОП-30), нефтенолы, органические спирты (неонол, синтанол и др.), сополимеры этилен- и пропиленоксидов (дисольван, проксанола, проксамин, кемеликс, сепарол и др.), дипроксамин, амфифоры, прохинор и др.

Глубокая очистка нефти от воды (до 0,1 мас. %) и солей (до 1–5 мг/л) достигается только электротермодинамическим методом с интенсивным осаждением мелких частиц воды в сильном электрическом поле в присутствии больших количеств свежей промывочной пресной воды (5–7 мас. %). Сферические глобулы (капли) воды под действием переменного электрического поля деформируются, вытягиваются, «дрожат», соударяются и, наконец, сливаются в более крупные глобулы. Этому способствуют также и дезмульгаторы, разрушающие оболочки капель воды, и повышенная температура (120–130 °С), понижающая вязкость нефти. Все эти факторы вместе увеличивают скорость осаждения капель диспергированной воды, в которой растворены минеральные соли.

Очистка нефти от воды и солей начинается на нефтяном промысле (подготовка нефти к транспорту) и заканчивается на НПЗ, при этом возможны три-пять стадий очистки с использованием разных методов обезвоживания. Конечной стадией является электрообезвоживание нефти на НПЗ. Современная технологическая установка обезвоживания и обессоливания нефти с применением электродегидраторов может быть автономной (например, ЭЛОУ–6, индекс 10/6) или быть блоком в составе комбинированной установки атмосферной ректификации нефти и вакуумной ректификации мазута (например, ЭЛОУ–АТ–8, индекс 13/1 или ЭЛОУ–АВТ–6, индекс 11/4). В последнем варианте нефть насосом прокачивается через теплообменную группу, где за счет тепла полученных нефтяных фракций нагревается до температуры 130–140 °С и под давлением 1,4–1,5 МПа через смеситель (для смешивания нефти с дезмульгатором и промывочной пресной водой) поступает в электродегидраторы первой ступени. Далее обезвоженная нефть вновь смешивается с дезмульгатором и промывочной пресной водой и поступает в электродегидраторы второй ступени, из которых обезвоженная и обессоленная нефть проходит теплообменную группу для нагрева до температуры 200–230 °С перед первой ректификационной колонной. Из электродегидраторов отводится дренажная соленая вода (с большей частью дезмульгатора и солями) для дальнейшей утилизации. Конструкции промысловых и заводских электродегидраторов несколько отличаются. Типовой горизонтальный электродегидратор (рис. 2.10) имеет диаметр 3,4 м и длину 18–24 м, объем 160–200 м³ и расчетное давление 1,8 МПа. Внутри него располагаются два-три решетчатых электрода (несколько выше оси аппарата), которые подвешиваются на изоляторах к корпусу аппарата. Для работы используется высокое напряжение переменного электрического поля (22–44 кВ), расход электроэнергии со-

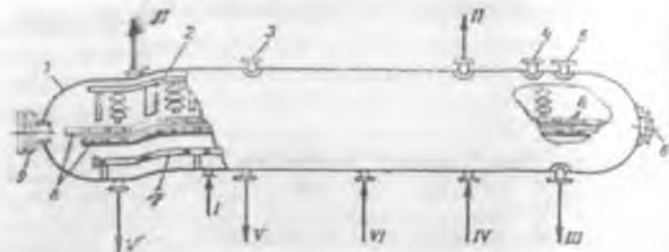


Рис. 2.10. Горизонтальный электродегидратор: 1 – корпус; 2 – коллектор обессоленной нефти; 3 – штуцер для предохранительного клапана; 4, 5 – патрубки для проходных изоляторов; 6, 9 – люки-лазы; 7 – коллектор сырой нефти; 8 – люк-лаз; 9 – люк-лаз; 1 – сырая нефть; II – обессоленная нефть; III – шлам; IV – водная фаза; V – соляной раствор; VI – промывная вода

2.4.2.2. Фракционирование нефти и мазута

Первичная переработка нефти состоит из фракционирования нефти и мазута, включающего технологические процессы атмосферной ректификации нефти и вакуумной ректификации мазута. Процесс ректификации позволяет разделять многокомпонентные (три компонента и более) и сложные (испаряющиеся) смеси на два и более целевых компонента (продукта или фракции). Нефть, мазут и нефтяные фракции представляют собой сложные смеси с чрезвычайно большим числом компонентов, количество которых ограничивается не природой этих смесей, а лишь научно-техническими возможностями идентификации компонентов, например 10 или 100, и практической целесообразностью, а также возможностями тех или иных применяемых методов расчета многокомпонентной ректификации на ЭВМ. Для расчета ректификации сложная смесь обычно представляется в виде многокомпонентной смеси с тем или иным количеством условных компонентов: чем больше их число, тем выше в принципе точность расчетных показателей.

Дистилляция и ректификация как методы непрерывного физического разделения смесей нашли широкое применение в химической промышленности. Русский термин «перегонка» соответствует английскому термину «дистилляция» (Distillation). Однако иногда термин «дистилляция» (перегонка) употребляется в том же смысле, что и «ректификация» (Rectification), и это может внести принципиальную неясность в понимании сущности процесса ректификации. Предпочтительно использовать термин дистилляция только как синоним перегонки, поскольку ректификация, как будет далее показано, является более сложным и совершенно иным массообменным процессом разделения (фракционирования) смесей в сравнении с массообменными процессами дистилляции (перегонки).

Сущность процесса перегонки. Перегонка (дистилляция) – процесс испарения сырьевой жидкой смеси или процесс конденсации сырьевой пар-

(газовой) смеси различных по температурам кипения (по летучести) компонентов с целью получения одного продукта более легкого и другого продукта более тяжелого, чем исходное сырье. Перегонка осуществляется при нагревании (или снижении давления) жидкого сырья или при охлаждении (или повышении давления) парового (газового) сырья. В результате этого происходит односторонний массоперенос с образованием новой фазы: паровой (газовой) фазы при однократном испарении (ОИ) жидкости и, наоборот, жидкой фазы при однократной конденсации (ОК) пара, при этом все компоненты сырья присутствуют в обеих фазах. Но поскольку образовавшаяся новая жидкая фаза всегда тяжелее исходного сырья и новая паровая (газовая) фаза всегда легче сырья, то имеется простая физическая возможность эффективной сепарации (разделения) фаз за счет разности их плотностей.

Возможны три способа осуществления или реализации перегонки (дистилляции): однократная (частичная) перегонка (ОП) – это ОИ жидкости или ОК пара, многократная перегонка (МП) и постепенная перегонка (ПП). В процессах ОП образовавшиеся жидкая и паровая (газовая) фазы находятся в контакте между собой до наступления равновесия между ними. В процессах МП многократно (конечное число раз) повторяются процессы ОП, при этом образовавшаяся новая фаза, например паровая (газовая) фаза при ОИ жидкости или жидкая фаза при ОК пара (газа), удаляется после каждого акта равновесного контакта, а дальнейшей перегонке подвергается оставшаяся фаза. Постепенная перегонка (ПП) предполагает немедленное удаление образовавшейся в ходе процесса новой фазы, т. е. ее удаление в момент образования или непрерывное удаление новой фазы в момент ее образования. В промышленности наиболее широко применяются процессы ОП, реже используются процессы МП (например, для сепарации нефти от газа на нефтегазовых месторождениях и газа от газового конденсата на газоконденсатных месторождениях). Процессы ПП применяются обычно в лабораторной практике.

Процессы ОП смесей компонентов начинаются (совершаются) при любом изменении констант фазового равновесия компонентов, вызванном изменением давления и температуры. При снижении давления пластовой нефти при подъеме по скважине происходит ее ОИ с образованием газовой фазы –путного нефтяного газа, который отделяется в сепараторе (обычно осуществляют процесс многократного испарения (МИ)). При снижении давления пластового газа при его подъеме по скважине происходит ретроградная, или обратная, конденсация с выделением жидкой фазы – газового конденсата, который отделяется от газа в сепараторах. При понижении давления насыщенного абсорбента (поглотителя) на некоторых установках переработки газа реализуется ОИ насыщенного абсорбента – его дегазация и регенерация, при этом возможно осуществление МИ до четырех ступеней. При повышении давления газа происходит его ОК с выделением в сепараторе жидкой фазы – конденсата: газового, например, сжищенного, компрессионного метода разделения жидких углеводородных газов на некоторых 1-113 (ступени сжатия и сепарации мо-

жет быть несколько). При достаточном нагреве нефти в группе теплообменников или трубчатой печи происходит ее ОИ с разделением жидкой и паровой фаз в сепараторе, в питательной секции колонны или в низу отпарной секции колонны. При нагреве мазута в трубчатой печи осуществляется его ОИ, возможно ОИ мазута дополнительным его нагревом и/или понижением его парциального давления вводом перегретого водяного пара и созданием вакуума.

Сущность процесса ректификации. Процессы ОП не могут разделить исходную смесь на чистые компоненты (в этом их основной недостаток). Процессы МП позволяют выделить практически чистые компоненты, однако их количество оказывается небольшим (в этом недостаток процессов МП). Для получения продуктов любого качества в большом количестве служит процесс ректификации. При ректификации происходит *многократное повторение* процессов ОИ жидкости и ОК пара (газа). Но эти процессы осуществляются вполне определенным способом таким образом, что ректификация – это и не процесс ОП, и не процесс МП, а *качественно иной массообменный процесс*.

Главная особенность осуществления ректификации состоит в том, что на каждом уровне (контактной тарелке) ректификационной колонны одновременно протекает двусторонний массоперенос: с одной стороны, *процесс ОИ* стекающей сверху вниз более легкой и более холодной жидкости и, с другой стороны, *процесс ОК* поднимающегося снизу вверх более тяжелого и более горячего пара (газа). Тепло конденсации пара (газа) используется для испарения жидкости. В итоге в пар (газ) переходят более легкие, летучие компоненты, а в жидкость – менее легкие и менее летучие, т. е. более тяжелые компоненты. Поэтому *ректификация осуществляется в специальных вертикальных колонных аппаратах, имеющих контактные устройства* (тарелки), которые обеспечивают стекание жидкости сверху вниз и движение пара (газа) снизу вверх, контактирование паровой (газовой) и жидкой фаз и затем их сепарацию (отделение друг от друга). В контактирование вступают входящие на тарелку *неравновесные* паровая (газовая) и жидкая фазы, результатом чего является образование новых *равновесных* паровой (газовой) и жидкой фаз, которые затем отделяются друг от друга. На тарелке имеются зона входа жидкости, зона входа пара (газа), зона контактирования жидкости и пара (газа), зона отделения жидкости от пара (газа) и отвода жидкости, зона отделения пара (газа) от жидкости и отвода пара (газа). В промышленности имеются разнообразные конструкции ректификационных контактных устройств, которые имеют разные показатели работы и различные области их эффективного применения.

При *ректификации бинарных смесей* поднимающийся вверх по аппарату пар (газ) становится все легче, т. е. в поднимающемся паре (газе) концентрируется так называемый низкокипящий компонент (НКК), более легкий, летучий, с меньшей температурой кипения, и, наоборот, стекающая вниз по аппарату жидкость становится все тяжелее, т. е. стекающая жидкость обогащается

менее летучим, с большей температурой кипения. Верхний паровой продукт ректификационной колонны при достаточном числе контактных тарелок может содержать практически чистый НКК, а нижний жидкий продукт ректификационной колонны будет содержать практически чистый ВКК. Ректификация не позволяет в принципе получить абсолютно чистые НКК и ВКК, в обоих продуктах ректификационной колонны присутствуют НКК и ВКК, однако степени концентрирования (чистоты) верхнего продукта по НКК и нижнего продукта по ВКК может быть достигнута какой угодно высокой (99,99 % и более).

При ректификации многокомпонентных смесей все компоненты исходного сырья присутствуют в принципе в верхнем и нижнем продуктах ректификационной колонны. Однако при выборе *границы деления* сырья на целевые продукты между какой-либо парой ключевых компонентов – парой близлежащих по температурам кипения компонентов и необходимом числе контактных тарелок в верхний продукт предпочтительно переходят компоненты более легкие, чем легкий ключевой компонент (ЛКК), и, наоборот, в нижний продукт предпочтительно переходят компоненты более тяжелые, чем тяжелый ключевой компонент (ТКК). ЛКК и ТКК присутствуют в заданном количестве в обоих продуктах, а концентрация остальных компонентов в продуктах зависит от числа тарелок, флегмового и парового чисел и других показателей работы ректификационной колонны.

Простая *полная ректификационная система* (колонна) состоит из пяти секций (блоков, частей). В *питательную секцию* (ПС) вводится исходное сырье в одном из пяти возможных фазовых состояний (недогретая жидкость, насыщенная жидкость, парожидкая смесь, насыщенный пар, перегретый пар), также сырье поступает в парожидком состоянии.

Выше ПС находится *укрепляющая* (концентрационная) *секция* (УС), ее назначение – обогатить (укрепить) поднимающийся пар (газ) более легкими (более летучими) компонентами. Пар с верха УС поступает в *конденсационную секцию* (КС) – конденсатор внешний или внутренний, где за счет отвода тепла образуется жидкое орошение, возвращающееся на верх УС.

Ниже ПС располагается *отпарная* (исчерпывающая, отгонная) *секция* (ОС), ее назначение – отпарить (исчерпать, отогнать) из жидкости в пар (газ) более легкие компоненты, следовательно, обогатить жидкость более тяжелыми компонентами. Жидкость с низа ОС поступает в *испарительную секцию* (ИС) – испаритель внешний или внутренний, где за счет подвода тепла образуется паровое (газовое) орошение, возвращаемое под низ ОС. Полная ректификационная колонна (система) из пяти секций называется *простой*, она делит исходное сырье на два продукта: верхний, называемый иногда дистиллятом, ректификатом, и нижний, называемый иногда остатком. Питание УС состоит из жидкой (газовой) фазы (если она имеется) сырья и парового (газового) потока с низа ОС. Питание ОС состоит из жидкой фазы (если она есть) сырья и жидкого остатка с низа УС. Верхний продукт колонны может быть получен в жид-

ком состоянии при полной конденсации в КС или раздельно в жидком и паровом (газовом) состоянии при частичной конденсации в КС. Нижний продукт колонны получается всегда в жидком состоянии, так как в ИС обычно протекает частичное испарение жидкости.

Простая колонна делит одно сырье на два продукта. Простая ректификационная колонна может быть *неполной*. Например, неполная простая укрепляющая колонна не имеет ОС и ИС, поэтому сырье паровое (газовое) подается под низ УС, в этом случае только верхний продукт получается регулируемого качества. Неполная простая отпарная колонна не имеет УС и КС, жидкое сырье поступает на верх ОС, только нижний продукт получается регулируемого качества. Полная колонна имеет все пять секций, что позволяет регулировать качество верхнего и нижнего продуктов.

Сложная колонна имеет два и более ввода сырья и три и более продукта: первый верхний (самый легкий), второй нижний (самый тяжелый), третий и следующий продукты отбираются как боковые промежуточные, при этом третий продукт более легкий, чем четвертый продукт, и т.д. Вводы сырья и выходы боковых продуктов делят сложную колонну на секции, часть которых может быть вынесена из основного аппарата в отдельно стоящий аппарат. Сложная колонна *объединяет* в себе две и более простые колонны со всеми их секциями. Чаще всего основную колонну выполняют в виде расположенных одна выше другой укрепляющих секций с одной нижней отпарной секцией, тогда верхним продуктом будет наиболее легкая фракция из сырья, а нижним продуктом — наиболее тяжелая фракция из сырья. Остальные отпарные секции (их может быть 2–4) оформляются в виде отдельной составной колонны или отдельно стоящих отпарных колонн (секций), из которых отбираются боковые продуктовые фракции. Сложные колонны обычно применяют для атмосферной ректификации нефти и вакуумной ректификации мазута.

Образование жидкого орошения. Жидкое орошение образуется в конденсационной секции ректификационной колонны за счет отвода определенного количества тепла в конденсаторе при ОК (полной или частичной) пара (газа), покидающего укрепляющую секцию колонны. Конденсатор для небольших ректификационных колонн может быть внутренним (встроенным), расположенным внутри верхней части колонны или непосредственно на верхнем штуцере колонны. Для крупнотоннажных ректификационных колонн ППЗ, НПЗ и НХЗ конденсаторы в виде группы теплообменных аппаратов с водяным хладагентом или аппаратов воздушного охлаждения располагаются вне колонны на отдельно стоящей этажерке или на отдельном фундаменте. Во внутреннем конденсаторе осуществляется частичная ОК пара (газа) с верхней тарелки УС колонны, откуда образовавшееся жидкое орошение (*горячее испаряющееся орошение*) стекает на верхнюю тарелку УС, а несконденсировавшийся пар (газ) покидает верх колонны как верхний продукт. Во

части жидкого верхнего продукта из рефлюксной емкости насосом возвращается как жидкое орошение (*холодное испаряющееся орошение*) на верх УС, а другая часть жидкости служит жидким верхним продуктом колонны. При полной ОК пара состав сконденсировавшейся жидкости такой же, как и состав пара.

С другой стороны, возможна и частичная ОК пара (газа), когда образовавшийся жидкий поток из рефлюксной емкости служит жидким орошением и жидким верхним продуктом колонны, а несконденсировавшийся пар (газ) из рефлюксной емкости (служащей в этом случае и сепаратором) будет также жидким верхним продуктом колонны, что случается обычно при присутствии в паре (газе) с верха УС углеводородных газов C_1 – C_4 и других трудноконденсируемых компонентов. Выбор того или иного режима полной или частичной ОК зависит от рабочего давления конденсации и имеющегося в наличии хладагента. При необходимости возможно дополнительное компримирование несконденсировавшегося пара (газа) или использование искусственных хладагентов (аммиак, пропан, рассолы), понижающих температуру конденсации, а также двухступенчатая ОК пара (газа) с верха колонны при разных давлениях или температурах в ступенях ОК.

В сложных ректификационных колоннах фракционирования нефти и мазута для образования жидкого орошения укрепляющих секций (бензиновой, дизельной, вакуумных дистиллятов) используют также *неиспаряющееся промежуточное циркуляционное орошение* (ПЦО) в виде жидкости, отбираемой с некоторой тарелки укрепляющей секции и насосом прокачиваемой через холодильник для охлаждения на 50–100 °С с возвратом жидкости на верхнюю тарелку (или нижерасположенную) укрепляющей секции, т. е. выше места отбора этой жидкости. Жидкость более холодная, чем пар (газ), в этом сечении секции частично его конденсирует с образованием дополнительного количества жидкого орошения определенного состава. Циркуляционное орошение для верхней укрепляющей секции называется *верхним* (ВЦО). Каждое ПЦО и ВЦО требует 4–5 конденсационных тарелок, на одну укрепляющую секцию предусматривают обычно одно ПЦО. Сочетание испаряющегося жидкого орошения (или ВЦО) с ПЦО в верхней секции и наличие многих ПЦО во всех секциях позволяют создавать более равномерный поток флегмы по высоте колонны и уменьшить за счет этого ее диаметр. Но, с другой стороны, ПЦО ухудшает эффективность массопереноса и четкость разделения углеводородов.

Образование парового орошения — такая же важная техническая необходимость для нормальной работы отпарных секций ректификационной колонны, как необходимость жидкого орошения для работы укрепляющих секций колонны. ОИ (обычно частичное) жидкого потока с нижней тарелки отпарной секции (ОС) за счет подвода определенного количества тепла в испарительной секции (ИС) колонны создает паровое орошение, подаваемое под нижнюю тарелку ОС. Для небольших ректификационных колонн *испаритель*

в низу отпарной секции в слое жидкости. Для образования больших количеств парового орошения температурой до 140–160 °С используют внешние испарители с паровым пространством с использованием разных теплоносителей – водяного пара с разной температурой и других горячих жидких потоков. Жидкость с низа ОС перетекает (или подается насосом) в испаритель, образовавшиеся пары из которого поступают по нижнюю тарелку ОС, а испарившаяся жидкость из испарителя насосом отводится как жидкий нижний продукт колонны или отдельной отпарной секции сложной колонны.

Для создания еще больших количеств парового орошения температурой до 350 °С применяют трубчатые печи. Нагрев жидкости и ее частичное испарение в трубном змеевике печи происходят за счет горячих дымовых газов, образовавшихся при сжигании в форсунках или горелках трубчатой печи топлива жидкого (мазут) или газообразного (сухой газ C_1 – C_2 – заводское топливо). Парожидкая смесь – так называемая горячая струя из печи поступает в низ отпарной секции для сепарации на специальных устройствах (каскадных тарелках). Паровая фаза служит паровым орошением под нижнюю тарелку ОС, жидкая фаза смешивается с жидким потоком с нижней тарелки ОС. Часть жидкости с низа ОС является жидким нижним продуктом колонны или ОС сложной колонны. Выбор той или иной схемы образования парового орошения, равно как и жидкого орошения, зависит от многих технико-экономических факторов.

Иногда в низ ОС ректификационной колонны подводят так называемый испаряющий агент – перегретый водяной пар или другой инертный газовый поток (водород, азот, природный газ, легкие топливные фракции) с целью снижения парциального давления углеводородов в общем паровом (газовом) потоке, поднимающемся по высоте колонны. Понижение парциального давления углеводородов снижает требуемую температуру их испарения, т. е. присутствие водяного пара аналогично по производимому эффекту понижению рабочего давления ректификации, которое не только повышает эффективность массопереноса при ректификации, но и позволяет разделять термически нестойкие вещества, например тяжелые нефтяные фракции. Водяной пар должен оставаться перегретым (т. е. иметь определенные параметры) при движении по всей высоте колонны и не должен конденсироваться в колонне, что опасно для ее эксплуатации, так как сконденсированные капли водяного пара вновь испаряются со «взрывным» эффектом. Поэтому водяной пар должен конденсироваться только лишь во внешнем конденсаторе, а водяной конденсат отделяется от жидких нефтяных фракций в рефлюксной емкости.

Эффект использования перегретого водяного пара высок только при сравнительно небольших рабочих давлениях (0,15–0,30 МПа) и особенно при вакуумной ректификации. Серьезные недостатки использования водяного пара при ректификации состоят прежде всего в необходимости существенно

дий. Использование перегретого водяного пара возможно и при наличии парового орошения, создаваемого, например, испарителем. Но водяной пар не может заменить необходимое для механизма ректификации паровое орошение, которое должно подаваться в низ каждой отпарной секции колонны, а с другой стороны, присутствие водяного пара *снижает* эффективность массообмена и четкость разделения углеводородов.

В практике фракционирования нефти и мазута именно *сложности* создания необходимых количеств жидкого орошения в укрепляющих секциях и парового орошения в отпарных секциях неминуемо являются причиной *низкого качества* фракционирования нефтяных фракций по требуемым температурам их выкипания (температурное налегание смежных фракций) и по недостаточной отпарке получаемых фракций от более легких компонентов.

Атмосферная ректификация нефти. Существуют многочисленные варианты технологических схем фракционирования нефти и мазута в зависимости от качества перерабатываемых нефтей, содержания в них светлых нефтяных фракций, легких газообразных углеводородов, сернистых соединений, от отбора и качества промежуточных нефтяных фракций, ассортимента товарных топлив и масел и другой продукции, от удельных энергозатрат, от комбинирования или взаимосвязи с другими установками НПЗ и др. Например, зарубежные тенденции проектирования были давно ориентированы на *уменьшение числа* ректификационных колонн (например, атмосферный блок, как правило одноколонный, а в существующей в СНГ практике в 80 % атмосферных блоков применяют двухколонное исполнение), на создание максимальной разделительной мощности ректификационных колонн за счет *увеличения* числа контактных тарелок, использование новых конструкций контактных тарелок и насадочных устройств с небольшим гидравлическим сопротивлением, максимальное *понижение* рабочего давления при ректификации нефти и особенно мазута, применение эффективных вакуумсоздающих систем, *снижение расхода водяного пара* в низ отпарных секций или полный отказ от применения водяного пара, а также на увеличение первоначальных капитальных затрат на ректификационные системы и уменьшение эксплуатационных затрат при их длительной работе, на достижение повышенной точности расчетных показателей при проектировании оборудования технологических установок.

Опишем только принцип технологических установок фракционирования нефти и мазута, не вдаваясь в детали их постоянного совершенствования, которые осуществляются непрерывно как на старых установках при их реконструкции и модернизации, так и в проектах новых технологических установок.

Атмосферная ректификация нефти (рис. 2.11) состоит во фракционировании предварительно глубоко обезвоженной и обессоленной нефти на фракции: газ, легкую и тяжелую бензиновые, керосиновую, дизельную фракции и мазут — атмосферный остаток. Разделение нефти может осуществляться

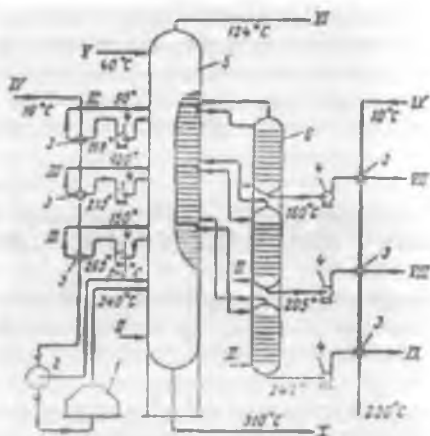


Рис. 2.11. Схема установки атмосферной ректификации нефти: 1 – печь; 2 – отбензинивающая колонна; 3 – теплообменники; 4 – насосы; 5 – ректификационная колонна (основная); 6 – отпарная трехсекционная колонна. Потoki: I – полутотбензиненная нефть; II – водяной пар; III – промежуточные циркуляционные орошения; IV – обессоленная нефть; V – острое орошение; VI – парогазовая смесь; VII–IX – боковые фракции; X – остаток (мазут)

давлении в ее верхней части 0,11–0,15 МПа. С верха колонны из рефлюксной емкости получают несконденсировавшийся углеводородный газ C_1-C_4 и фракцию легкого бензина НК – 120 °С. Низ колонны покидает мазут (выше 350 °С), боковыми дистиллятами отбирают фракции тяжелого бензина (120–180 °С), керосиновую (180–240 °С) и дизельную (240–350 °С). Атмосферный блок включает в себя сложную ректификационную колонну с вынесенными тремя отпарными секциями в виде отдельной составной колонны, трубчатую печь, группу теплообменников, группу холодильников, конденсатор пара (газа) с верха колонны, рефлюксную емкость, насосы и другое оборудование.

Нефть температурой 30–40 °С насосом прокачивается через группу теплообменников для нагрева получаемыми горячими нефтяными фракциями (бензиновой, керосиновой, дизельной, мазутом) до температуры 180–220 °С и поступает в трубный змеевик нагревательной-испарительной трубчатой печи, где нагревается до температуры 330–350 °С и разделяется на паровую и жидкую фазы в питательной секции ректификационной колонны. В низ всех отпарных секций вводится определенное и разное количество перегретого водяного пара для понижения парциального давления углеводородов и, следовательно, для понижения их температуры кипения и исключения термического разложения тяжелых углеводородов, которое начинается при тем-

конденсируется в водяном конденсаторе; в рефлюксной емкости несконденсировавшийся газ отделяется от сконденсировавшегося жидкого потока, который, в свою очередь, разделится отстаиванием на выводимый водяной конденсат и жидкую фракцию легкого бензина температурой 30–40 °С, часть которой насосом возвращается как жидкое орошение верха колонны, а оставшаяся часть служит продуктовой фракцией. Боковые дистилляты (отборы) выводятся с низа соответствующих отпарных секций при температурах 160 °С (фракция тяжелого бензина), 220 °С (керосиновая фракция) и 250 °С (дизельная фракция) и насосом прокачиваются через группу теплообменников для нагрева нефти. С низа колонны мазут температурой 320 °С насосом направляется также в теплообменники для нагрева нефти. Все получаемые фракции подаются по назначению в другие аппараты или на другие установки для их дальнейшей переработки.

Распределение отбираемых фракций может отличаться от описанного выше, но это решается обычно на стадии проектирования установки, т. е. при выборе числа укрепляющих и отпарных секций колонны, расчете числа тарелок в них, количества промежуточных циркуляционных орошений, вводимого водяного пара и др. Например, возможен боковой отбор двух дизельных фракций – легкой и тяжелой. Это зависит от качества нефти и ассортимента получаемых фракций для их дальнейшей переработки. Схема теплообмена на каждой установке обычно также бывает разной: например, если на установке атмосферной ректификации нефти имеется свое обезвоживание и обессоливание нефти, то она поступит в атмосферный блок температурой 120–140 °С. Если на установке сконденсированы и имеются блоки других процессов дальнейшей переработки фракций (например, вторичная ректификация бензиновых и дизельных фракций, каталитический риформинг, вакуумная ректификация мазута), то схема теплообмена между потоками будет иной.

Блок атмосферной ректификации нефти с двумя колоннами применяется с целью предварительного отбора углеводородных газов и фракции легкого бензина (при их больших количествах в нефти); удаления сернистых соединений, особенно меркаптанов, которые аккумулируются преимущественно во фракции легкого бензина и, следовательно, снижения коррозии верхней части основной атмосферной колонны; уменьшения размеров (диаметра и высоты) основной колонны и мощности ее трубчатой печи; удаления воды из нефти при недостаточном предварительном обезвоживании нефти; повышении технологической гибкости установки при возможной переработке разных по качеству нефтей особенно по содержанию сернистых соединений, легких фракций и др. Первая из двух колонн работает при давлении на вершине колонны 0,3–0,5 МПа и температуре 110–115 °С, она отбирает из нефти несконденсировавшиеся газы и фракцию легкого бензина. Поэтому эта колонна иногда называется отбензинивающей колонной или стабилизатором нефти. Предварительно нагревая до температуры 220–240 °С нефть входит в питательную

подается паровое орошение – горячая струя через трубчатую печь для поддержания температуры низа колонны 240–260 °С. С низа первой колонны частично отбензиненная нефть догревается до температуры 330–350 °С в другой трубчатой печи и подается в питательную секцию основной атмосферной сложной ректификационной колонны для получения фракции тяжелого бензина верхним продуктом колонны, мазута нижним продуктом колонны и боковых дистиллятов – керосиновой и дизельной фракций. На начало 2001 г. мощности НПЗ в мире составляли (млн т/год) по атмосферной ректификации нефти 4060 и 1480 по вакуумной ректификации мазута, из них в Северной Америке соответственно 1000 и 495, в Западной Европе – 740 и 290, в России и СНГ – 430 и 160 [22].

Вакуумная ректификация мазута. Вакуумная ректификация применяется для разделения смесей *тяжелых углеводородов*, температура кипения которых при нормальном атмосферном давлении 0,1013 МПа (760 мм рт. ст.) выше температурного порога *термической стабильности* углеводородов 340–380 °С. В зависимости от профиля НПЗ и качества нефти при вакуумной ректификации мазут можно разделять (фракционировать) при топливном профиле НПЗ на широкую фракцию вакуумного газойля 350–500 °С (сырье для каталитического крекинга или гидрокрекинга) и на вакуумный остаток – гудрон (сырье для висбрекинга, коксования и производства битума). При топливно-масляном профиле НПЗ мазут фракционируют на 2–4 боковых вакуумных дистиллята для производства *базовых масел* и дальнейшего получения определенного ассортимента товарных нефтяных масел, а также на вакуумный остаток – гудрон. В качестве примера опишем одну из установок вакуумной ректификации мазута (рис. 2.12).

Атмосферный остаток – мазут температурой 320–330 °С насосом подается в *вакуумную трубчатую печь* для максимально возможного нагрева до температуры 400–425 °С. Максимальное частичное испарение мазута в трубчатой печи достигается в результате *глубокого вакуума* и *ввода значительного количества перегретого водяного пара* температурой 400–450 °С. Парожидкая мазутная смесь направляется в питательную секцию *сложной вакуумной ректификационной колонны*, где поддерживается абсолютное давление 7–9 кПа (50–70 мм рт.ст.). В низ отпарной секции и питательную секцию вакуумной колонны также вводится водяной пар. В вакуумной сложной колонне выше питательной секции расположены пять укрепляющих секций, четыре отпарные секции оформлены в виде выносной составной колонны. Продуктами сложной колонны являются вакуумный газойль – верхний боковой дистиллят из колонны, четыре узкие масляные фракции с низа соответствующих отпарных секций (сверху вниз): 1-й дистиллят, 2-й дистиллят, 3-й дистиллят и 4-й дистиллят. Нижний продукт колонны – вакуумный остаток (гудрон) также является ценной остаточной масляной фракцией выше 500 °С. Рабочее давление на вершине вакуумной колонны 4,3 кПа (32 мм рт. ст.) создается мощ-

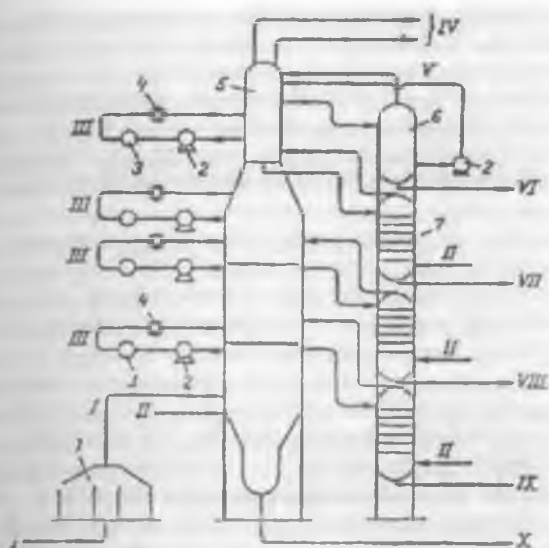


Рис. 2.12. Схема установки вакуумной ректификации мазута:

1 – печь; 2 – насосы; 3 – теплообменники; 4 – холодильники; 5 – вакуумная колонна; 6 – вакуум-присосник; 7 – трехсекционная отпарная колонна. Потoki: I – мазут; II – водяной пар; III – промежуточные циркуляционные орошения; IV – продукты разложения; V – острое орошение; VI – фракции < 350 °С; VII–IX – вакуум-дистилляты; X – гудрон

нюю тарелку колонны поступает верхнее циркуляционное орошение (ВЦО) – это вакуумный газойль температурой 53 °С. С низа верхней укрепляющей секции колонны вакуумный газойль отбирается температурой 140 °С, насосом прокачивается через теплообменник для нагрева нефти на установку и через водяной холодильник. Часть вакуумного газойля служит как ВЦО, а другая часть направляется на дальнейшую переработку. Основной задачей ВЦО является полная конденсация углеводородного парового потока, который практически не должен поступать в вакуумсодержащую систему.

Боковые масляные дистилляты отбираются с низа соответствующих отпарных секций, под нижнюю тарелку которых подается перегретый водяной пар. Масляные дистилляты с низа отпарных секций имеют температуру 215 °С (1-й дистиллят), 255 °С (2-й дистиллят), 278 °С (3-й дистиллят) и 315 °С (4-й дистиллят). Эти дистилляты и вакуумный остаток насосом прокачиваются через теплообменники, а потом через холодильники для охлаждения до температуры 80–120 °С. В каждой укрепляющей секции вакуумной колонны организуется свое промежуточное циркуляционное орошение (ПЦО) для со-

Выше питательной секции располагается *каплеуловитель* (промывной сепаратор), защищающий нижнюю укрепляющую секцию от уносимых вверх брызг (капель) тяжелых углеводородов нижнего продукта колонны (гудрона). Каплеуловитель собирается из различной конструкции отбойных элементов пакетов сеток или специальной насадки. Выше каплеуловителя предусматривается орошение (более 2 об. % на сырье) жидкой фракцией газойля как для промывки каплеуловителя, так и более тонкой очистки поднимающихся паров от уносимых капель гудрона.

Глубокий вакуум в колонне создается мощной *конденсационно-вакуумной системой* (КВС), задачами которой является возможно полная конденсация парогазового потока с верха вакуумной колонны и поддержание в ней низкого остаточного давления. Давление на верху вакуумной колонны предпочтительно поддерживать на уровне 4 кПа (30 мм рт. ст.) и даже 1,0–1,5 кПа (7,5–11,3 мм рт. ст.) для наиболее совершенной «сухой» вакуумной ректификации без использования водяного пара. Существуют 5–6 разновидностей КВС, отличающихся числом ступеней конденсации парогазового потока.

Первая ступень – это ВЦО на верху вакуумной колонны, с помощью которого конденсируется основная часть паров вакуумного газойля, но не конденсируется водяной пар и неконденсируемые углеводородный газ (продукт термического разложения мазута C_1 – C_{6+} с молекулярной массой 40–70) и инертный газ в количестве 0,01–0,05 % на мазут (70–90 % воздуха, подсосываемого в колонну, 10–30 % CO_2 и сернистые соединения H_2S и др.).

Вторая ступень конденсации – выносные (вне колонны) *конденсаторы* водяного и воздушного охлаждения, в которых должны практически полностью сконденсироваться водяной пар и следы вакуумного газойля, которые отделяются в сепараторе.

Третья ступень конденсации – это *барометрический конденсатор* смешения, в котором водой конденсируются и абсорбируются (поглощаются) наиболее легкие углеводороды. Барометрический конденсатор потребляет большое количество воды, которая загрязняется нефтепродуктами и сернистыми соединениями, что требует ее специальной очистки. Поэтому в настоящее время применение барометрического конденсатора смешения стараются ограничить.

Четвертая ступень конденсации – промжуточные последовательно соединенные конденсаторы вакуумных *эжекторов* (работающих на водяном паре высокого давления 1,5 МПа и больше), которых может быть до 3–5.

Вторая ступень также малоэффективна, так как она имеет большое гидравлическое сопротивление и ее желательно замкнуть усовершенствованной первой ступенью. С другой стороны, достигаемый вакуум в барометрическом конденсаторе смешения определяется температурой хладагента – воды, которую желательно иметь не выше 20 °C (лучше 10–15 °C). Расход водяного пара на эжекцию составляет 1–3 мас. % на мазут при расходе водяного пара на вакуумную ректификацию 2,3–3,0 мас. % на мазут. Однако по барометри-

ческого конденсатора смешения устанавливают предварительный эжектор, через который проходят все пары и газы с верха колонны. Он требует большого расхода водяного пара — эжектирующего агента, его размеры для вакуумной колонны производительностью 3 млн т мазута в год следующие: длина 12 м и диаметр 1,5 м (в горловине). Такой эжектор может создавать давление на верху колонны 6,7 гПа (50 мм рт. ст.) при температуре охлажденной воды 30 °С. В последние годы стали заменять паровые эжекторы вакуумными насосами, которые, несмотря на более высокую стоимость электроэнергии, могут оказаться значительно выгоднее не только за счет уменьшения энергии на поддержание вакуума, но за счет исключения загрязнения сточных вод из барометрических конденсаторов смешения.

Основными проблемами углубления переработки нефти являются реализация отбора от мазута широкой масляной фракции до 560–580 °С и получение утяжеленного вакуумного остатка в качестве сырья для производства битума и кокса. В 2006 г. 50 % из 26 российских НПЗ не имели комплексов глубокой переработки нефти. При производстве высококачественных базовых масел необходимо получать узкие 50- и даже жёстательно 30- градусные масляные фракции, что представляет также чрезвычайно сложную задачу по достижению высокой чистоты разделения фракций при вакуумной ректификации (уменьшение налегания температур выкипания смежных фракций увеличивает отбор каждой фракции). Эти проблемы взаимосвязаны с уменьшением использования водяного пара или с его полным исключением при «сухой» вакуумной ректификации. Применение водяного пара, который понижает парциальное давление углеводородов и исключает их частичное термическое разложение (положительная роль), ухудшает эффективность массопереноса на тарелках. При подаче водяного пара в колонну, например, в количестве 2 мас. % на мазут его объем составляет до 40–50 % общего объема паров, движущихся в колонне, тем самым значительно увеличивая диаметр колонны. Водяной пар перегружает конденсационно-вакуумную систему (КВС) и снижает ее эффективность или требует дорогостоящей и громоздкой КВС также с большим потреблением дорогого водяного пара для многоступенчатых эжекторных устройств. Диаметр вакуумных крупнотоннажных колонн в наиболее нагруженных сечениях достигает 10 м (в некоторых проектах установок предусматривался диаметр до 12 м), большой объем аппарата обуславливает значительный подсос внешнего воздуха (0,15 мас. % на мазут и более), что также перегружает КВС.

Наибольшее число тарелок в вакуумной колонне принимается равным 25–30 (хотя этого всегда недостаточно) только потому, что они обычно имеют неслабительно большое гидравлическое сопротивление. Число укрепляющих секций в колонне и, следовательно, число боковых отборов масляных фракций снижаются до 2–3 вместо иногда требуемых 4–5 опять же по причине технологической трудности по созданию низкого давления как на верху колонны, так и в ее нижней части.

гидравлического сопротивления расположенных выше тарелок даже при достаточно низком давлении на верху колонны. Рекомендуется устанавливать между укрепляющими секциями дополнительные *сепарационные устройства* для улавливания уносимых снизу капель и брызг более тяжелых фракций, а это вновь увеличивает общее гидравлическое сопротивление колонны от питательной секции до ее верха.

При диаметре колонны свыше 6–8 м возникают специфические технические сложности по обеспечению *однородности массопереноса на тарелке* при изменяющемся по ее длине и рабочей поверхности градиенте уровня жидкости на тарелке. Указанные выше трудноразрешимые на старом оборудовании (контактные тарелки, КВС и др.) проблемы ставят перед проектировщиками и эксплуатационниками новые задачи по переходу на «сухую» *вакуумную ректификацию*, на уменьшение максимального диаметра вакуумной колонны до 6–8 м, на достижение давления на верху колонны до 0,8–1,5 кПа (6,0–11,3 мм рт. ст.) и в питательной секции до 4–5 кПа (30–38 мм рт. ст.), на использование в качестве контактных устройств *новых регулярных сетчатых насадок* «Зульцер», «Гудлоу», «Глитч-Грид», «Перформ-Грид» и др. Насадка «Гудлоу» изготавливается в виде пакетов свернутой в рулон гофрированной нержавеющей проволоки с диаметром проволоки 0,1 мм, насадка «Зульцер» – также из гофрированной сетки с диаметром проволоки 0,16 мм. Гидравлическое сопротивление *регулярных сетчатых насадочных устройств* может быть снижено до 0,13–0,26 кПа (1–2 мм рт. ст.) на одну теоретическую ступень против 0,26–1,70 кПа (2–15 мм рт. ст.) и выше для наиболее совершенных конструкций *контактных тарелок* (клапанных и др.).

В химической промышленности насадочные колонны применяются обычно при диаметре аппарата до 4 м. Однако в литературе описано применение регулярных сетчатых насадок для вакуумных ректификационных колонн при диаметре 6–8 м [1, 2]. В вакуумных колоннах диаметром 9 м для ректификации мазута на широкую фракцию и гудрон на установке производительностью 6 млн т нефти/год успешно применяли регулярную насадку «Глитч-Грид» [40]. Имеется опыт применения регулярной насадки «Перформ-Грид» для колонн диаметром 5–7 м и более. Успешно решается проблема применения нерегулярных насадок фирмой «Нортон» (США) для аппаратов диаметром до 12 м. Например, насадки из дугообразных седел «Инталокс Метал» (размером 25, 40 и 50 мм со свободным объемом до 97,9 %) рекомендуются для вакуумной и глубоковакуумной ректификации, для разделения моноолефинов, ароматических изомеров, криогенного фракционирования и производства тяжелой воды – ректификации изотопов воды.

Известными разработчиками промышленных установок атмосферной ректификации нефти и вакуумной ректификации мазута являются фирмы «ABB Lummus», «Foster Wheeler», «Axens», «Shell», «Koch Giltisch», «Sulzer» и др.

Перспективным в химической и нефтегазовых технологиях является ком-

Ректификация, фракционирование и другие процессы

ми, т. е. применение хеморектификационных процессов. С 1970-х годов известны примеры их успешного применения в химической промышленности. Интенсифицились в нефтепереработке, например, процессы, которые сочетают в одном аппарате вакуумную ректификацию мазута с гидроочисткой нефтяных остатков [17].

2.4.2.3 Ректификация бензиновых и дизельных фракций

Бензиновые фракции, освобожденные стабилизацией от легких углеводородов C_1 – C_4 , обычно при атмосферной ректификации нефти разделяют на более узкие фракции, которые служат сырьем для установок каталитического риформинга двух типов: для получения риформата — высокооктанового компонента товарных бензинов или при режиме ароматизации для получения легких ароматических углеводородов — бензола, толуола и ксилолов (БТК). Для первого типа установок риформинга бензиновую фракцию разделяют на узкую бензиновую фракцию НК — 85 °С и широкую бензиновую фракцию 85–180 °С (или 85–160 °С), последнюю направляют на риформинг. Возможно разделение легкой фракции НК — 85 °С еще на две фракции: НК — 62 °С как сырье установок изомеризации и 62–85 °С как растворитель (петролейный эфир). Для второго типа установок риформинга бензиновую фракцию разделяют на узкие бензиновые фракции: 85–120 °С для бензола, 120–140 °С для толуола и 140–180 °С для ксилолов. Хотя на последних установках риформинга второго типа можно в качестве сырья использовать широкую бензиновую фракцию 85–180 °С, а получаемые экстракцией из продуктов риформинга ароматические углеводороды БТК разделяют ректификацией на индивидуальные ароматические углеводороды — бензол, толуол и ксилолы.

Установки ректификации бензиновых фракций (отдельно расположенные или в составе крупных комбинированных установок) для фракционирования бензинов в зависимости от числа продуктов имеют одну или две сложные ректификационные колонны с одним или двумя боковыми отборами бензиновых фракций, две простые и одну сложную ректификационную колонну или до четырех простых ректификационных колонн. Давление на верху колонн 0,05–0,38 МПа, температуры верха колонн 80–135 °С и низа 120–180 °С, число реальных тарелок 50–60, диаметр колонн 2–4 м.

Дизельные фракции начали разделять в 1970-х годах с целью выделения из них фракции жидких парафинов 200–320 °С (220–305 °С) для микробиологического синтеза белкового вещества и для производства высококачественных моющих средств (ПАВ). Установки ректификации фракции дизельного топлива были построены в СССР на 12 НПЗ, где имелись также установки «Парекс» (ГДР) для адсорбционного выделения жидких n-парафинов. Более широкую дизельную фракцию 180–360 °С осуществляют в одной ректификационной колонне с одной выхлупной отпарной секцией

лонны получают фракцию 180–200 °С, нижним – остаток выше 320 °С. В верхней укрепляющей секции колонны организуется ВЦО, в низ отпарной секции колонны и выносной отпарной секции подается водяной пар. Давление на верху колонн 0,103–0,125 МПа (773–938 мм рт.ст.), температура верха колонны 110–120 °С, низа колонны 260–290 °С, общее число тарелок 30–47 (в укрепляющих секциях), по 5–7 (в отпарных секциях), диаметры колонн 3,6–6,4 м (верхние секции) и 2,0–2,2 м (отпарная секция), высота колонны 30–45 м.

2.4.3. Вторичная переработка нефтяных и газовых фракций

Разнообразные технологические установки, на которых в качестве основного процесса осуществляется *реакционное* химическое превращение углеводородов, составляют большую группу процессов *вторичной переработки* нефтяных фракций [1–4, 18, 22, 31, 32, 37–46].

2.4.3.1. Термический крекинг, висбрекинг и коксование

Под влиянием высоких температур связи между атомами и молекулами углеводородов ослабевают, они могут разрываться (cracking – разрыв, расщепление) и тогда образуются новые органические соединения. Химические процессы, в которых нефтяные фракции подвергаются превращению (деструкции, крекингу – cracking) под влиянием только повышенной температуры, называются термическими: термический крекинг, пиролиз, висбрекинг, коксование и др.

Термический крекинг углеводородов известен с середины XIX в., но его широкое промышленное применение произошло в начале XX в. под влиянием увеличивающегося спроса на бензин для стремительно развивающейся в США автомобильной промышленности. Первая мировая война сначала ориентировала термический крекинг на получение бензола и толуола для производства взрывчатых веществ. В 1922 г. процесс «Cross-Dubbs» (США) положил начало непрерывному промышленному процессу термического крекинга с прокачкой насосом сырья для нагрева по трубному змеевику трубчатой печи (реактора). Потом термический крекинг постоянно совершенствовался для получения высокооктанового компонента (крекинг-бензина) товарных бензинов. К концу 30-х годов XX в. в США термический крекинг уступает свои позиции более совершенным в ту пору процессам каталитического крекинга, позволяющим получать компонент бензинов с более высоким октановым числом. Термический крекинг давно (с 60-х годов) не используется на НПЗ для получения высококачественных бензинов. Однако с 1941 г. в США и в других странах он изменился и в виде термического крекинга и присутствии *водяного пара* (Steam Cracking) стал головным процессом (под названием *пиролиз в отепленной литературе*) для получения нефтехимического сырья. Применяется в настоящее время термический крекинг в виде *висбрекинга* (Visbreaking) для снижения вязкости тяжелых нефтяных фрак-

ций (мазотов, котельного топлива) и в виде *коксования* (Coking) для получения нефтяного кокса из тяжелых нефтяных фракций. Используется иногда термический крекинг в виде *термического риформинга* прямогонных бензинов с целью увеличения их октанового числа до ОЧн=84. Во всех этих случаях получают дополнительные количества газов и жидких фракций, используемых в качестве высокооктановых компонентов бензинов. Применяются процессы *гидровисбрекинга* (гидропереработка в присутствии водорода) утяжеленного гудрона для образования фракции 350–500 °С как дополнительно (до 15–20 %) сырья каталитического крекинга.

Висбрекинг (понижение вязкости) – эффективный вариант неглубокого в мягком режиме крекинга разнообразного сырья: тяжелого мазута и гудрона, тяжелых газойлей каталитического крекинга, асфальтов, экстрактов и др. (рис. 2.13) В результате крекинга получают следующие продукты реакции: небольшие количества газа (2–5 %) и бензиновой фракции (3–8 %) и большое количество (80–85 %) маловязкого остатка выше 300 °С, используемого как котельное топливо или для последующей переработки (каталитический крекинг, гидрокрекинг, производство технического углерода). Вязкость остатка уменьшается до 2–3 раз по сравнению с вязкостью сырья. Сырье нагревается в трубчатой печи – реакторе, в котором начинаются реакции крекинга, а завершаются они в выносной реакционной камере (полый цилиндрический аппарат, сокинг-камера – Soaking Chamber); температура реакционного процесса составляет 440–480 °С при давлении 2–5 МПа. Химический процесс длится 5–15 мин и протекает в одну стадию без подачи рециркулирующего потока на вход в трубчатую печь. Висбрекинг широко применяется при глубокой переработке высоковязких нефтяных остатков; известными разработчиками

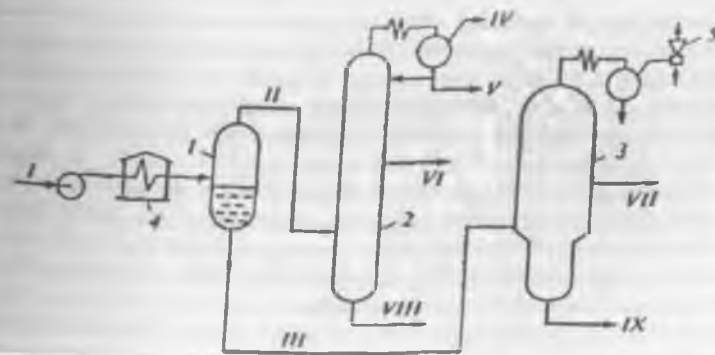


Рис. 2.13. Схема установки висбрекинга: 1 – сепаратор; 2 – фракционирующая колонна; 3 – вакуумная колонна; 4 – печь; 5 – вакуумсоздающая установка; IV – газ; I – мазут; II – паровая фаза; III – жидкая фаза; IX – крекинг-остаток

промышленных установок являются фирмы «ABB Lummus», «Axens», «Foster Wheeler» и др. Перспективным является и процесс *гидровисбрекинга* в присутствии водорода, который позволяет не только существенно снижать вязкость тяжелых фракций, но и частично очищать их от нежелательных сернистых и других соединений.

Коксование – один из основных процессов термической переработки нефтяных фракций. Коксование нефтяных остатков применяется для целевого получения нефтяного кокса, используемого для изготовления анодов, графитированных электродов и других токопроводящих изделий. При коксовании получают также газ и жидкие фракции разного состава (бензиновая и другие более тяжелые фракции). Сырьем коксования могут быть мазуты, гудроны, тяжелые газойли каталитического крекинга, асфальты, экстракты, тяжелые жидкие продукты пиролиза. Существует несколько *модификаций* процесса: периодическое коксование в кубах (старый процесс), замедленное коксование в несобогрваемых камерах, коксование в псевдооживленном слое порошкообразного кокса, например процесс «Флексикокинг» (Flexicoking фирмы «Еххон», США с 1976 г.) [38]. Большое распространение получил полунспрерывный процесс в установках замедленного коксования, например, типа 21-10/3м на Ангарском НПЗ. Замедленное коксование нефтяных остатков протекает при температурах 490–515 °С и давлении 0,2–0,3 МПа при времени нагрева сырья в реакционной зоне трубчатой печи около 2 мин. Сырье нагревается сначала в конвекционных трубах трубчатой печи до 270–300 °С и потом подается на верх промывочной секции ректификационной колонны для дополнительного нагрева за счет контакта с более горячим паром и газом – продуктами реакции, поступившими из коксовых камер под нижнюю каскадную тарелку промывочной секции ректификационной колонны. С низа промывочной секции колонны насосом отводится поток жидкости температурой 390 °С, состоящий из сырья и рециркулята – сконденсировавшихся паров продуктов реакции, для дальнейшего нагрева в радиантных трубах трубчатой печи до 490–515 °С. Реакция коксования начинается в трубчатой печи и заканчивается в коксовой камере в виде глубокого разложения сырья и рециркулята с образованием кокса и более легких, чем сырье, газообразных и жидких углеводородов, отводимых на разделение в ректификационную колонну. Верхними продуктами колонны являются несконденсировавшиеся газы и бензиновая фракция, с «глухой» тарелки колонны отводят также другой продукт – керосино-газойлевую фракцию. Выход этих продуктов до 70 мас. % на сырье, выход кокса 15–35 мас. % на сырье.

На установке имеется 2–3 (до 4–6) коксовые камеры. Пока одна камера наполняется коксующей массой, в другой происходит коксование, а из третьей камеры происходит выгрузка кокса. График работы реакционных камер обеспечивает выполнение следующих операций: коксование – 15–30 ч, переклю-
чение потоков – 0,5, пропаривание – 6–7, охлаждение – 2–3, промывка воды

опрессовка и разогрев – 10–11, общее время операций 48–60 ч. Выпуск кокса из камер производят с помощью гидравлического резака. Резка кокса осуществляется струей воды, выходящей из сопел резака под давлением 16–25 МПа. Кокс в виде кусков разного размера отделяется от воды, дробится на куски размером не более 200 мм, сортируется на фракции 3–25 и 25–200 мм и транспортируется на склад или на установку прокаливания. Высота коксовых камер до 28 м, диаметр 5–9 м. Коксовые камеры устанавливаются на постамент высотой до 20 м, тогда отметка верхнего люка-горловины коксовой камеры доходит до 45 м, вертикальный габарит установки – до 90 м. Над коксовыми камерами располагается металлическая конструкция, на которой крепится талевая система и вертлюг для подвески гидрорезака, имеется также ротор, штанга квадратного сечения и лебедка.

Гидрорезак имеет три бурильных сопла, направленные вниз, из которых водяные струи под высоким давлением разбуривают в слое кокса центральную ствол (скважину) диаметром 0,6–1,8 м. Два горизонтально расположенные сопла гидрорезака струей воды разрушают слой кокса на куски. Производительность установок замедленного коксования от 0,3–0,6 до 1,25 млн т/год по сырию. На установках имеется блок разделительной аппаратуры (фракционирующий абсорбер, ректификационная колонна и др.) для выделения сухого газа и разделения получаемых жидких фракций. Суммарная мощность установок коксования за рубежом составляет 24–25 млн т/год, среди которых подавляющее большинство составляют установки замедленного коксования мощностью 21 млн т/год, в том числе в США 17 млн т/год. Известные разработчики промышленных установок замедленного коксования – фирмы «Lummus», «Conoco Phillips», «Foster Wheeler» и др.

Прокаливание нефтяного кокса проводится с целью придания ему высокой плотности, низкого электрического сопротивления, малой реакционной способности и достаточной механической прочности. Прокаливание кокса осуществляется в барабанных печах, а также в прокалочных печах с вращающимся подом при нагреве кокса до 1200–1400 °С в токе горячих дымовых газов в течение около 1,5 ч. Начальная влажность кокса 12–18 мас. % снижается до 0,3–0,5 мас. %, зольность прокаленного кокса не должна превышать 0,3–0,6 мас. %, содержание серы не более 1,0–1,5 мас. %, действительная плотность 2020–2130 кг/м³, насыпная плотность не менее 850 кг/м³. Установка прокаливания может комбинироваться с установкой получения кокса. Мощности установок (млн т/год) термического крекинга и висбрекинга в мире равны примерно 215 и коксования 220, в том числе в Северной Америке – соответственно 17 и 127, Западной Европе – 91 и 20, России и СНГ – 200 и 13 [22].

2.4.3.2. Пиролиз

Пиролиз – процесс термического превращения углеводородов в (предпо-

промышленных установок являются фирмы «ABB Lummus», «Ахена», «Foster Wheeler» и др. Перспективным является и процесс гидроискрекинга в присутствии водорода, который позволяет не только существенно снизить вязкость тяжелых фракций, но и частично очищать их от нежелательных сернистых и других соединений.

Коксование – один из основных процессов термической переработки нефтяных фракций. Коксование нефтяных остатков применяется для целового получения нефтяного кокса, используемого для изготовления анодов, графитирования электродов и других токопроводящих изделий. При коксовании получают также газ и жидкие фракции разного состава (бензиновая и другие более тяжелые фракции). Сырьем коксования могут быть мазуты, гудроны, тяжелые газойли каталитического крекинга, асфальты, экстракты, тяжелые жидкие продукты пиролиза. Существует несколько модификаций процесса: периодическое коксование в кубах (старый процесс), замедленное коксование в неогреваемых камерах, коксование в псевдоожиженном слое пористого кокса, например процесс «Флексикокинг» (Flexicoking) фирмы «Еххон», США с 1976 г.) [38]. Большое распространение получил полунепрерывный процесс в установках замедленного коксования, например типа 21-10/3м на Ангарском НПЗ. Замедленное коксование нефтяных остатков протекает при температурах 490–515 °С и давлении 0,2–0,3 МПа при времени нагрева сырья в реакционной зоне трубчатой печи около 2 мин. Сырье нагревается сначала в конвекционных трубах трубчатой печи до 270–300 °С и потом подается на верх промывочной секции ректификационной колонны для дополнительного нагрева за счет контакта с более горячими паром и газом – продуктами реакции, поступившими из коксовых камер под нижнюю каскадную тарелку промывочной секции ректификационной колонны. С нижней промывочной секции колонны насосом отводится поток жидкости температурой 390 °С, состоящий из сырья и рециркулята – сконденсировавшихся паров продуктов реакции, для дальнейшего нагрева в радиантных трубах трубчатой печи и до 490–515 °С. Реакция коксования начинается в трубчатой печи и заканчивается в коксовой камере в виде глубокого разложения сырья и рециркулята с образованием кокса и более легких, чем сырье, газообразных и жидких углеводородов, отводимых на разделение в ректификационную колонну. Верхними продуктами колонны являются несконденсировавшиеся бензиновая фракция, с «глухой» тарелки колонны отводят также другой газы и бензин. Выход кокса 15–35 мас. % на сырье.

На установке имеется 2–3 (до 4–6) коксовые камеры. Пока одна камера наполняется коксующей массой, в другой происходит коксование, а из третьей камеры происходит выгрузка кокса. График работы реакционных камер обеспечивается выполнением следующих операций: коксование – 15–30 ч, перемещение поков – 0,5, пропаривание – 6–7, охлаждение – 2–3, дренаж кокса и открытие люков – 2–3, выгрузка кокса – 3–6, осмотр камер, закрытие люков.

опрессовка и разогрев — 10–11, общее время операций 48–60 ч. Выгрузку кокса из камеры производят с помощью гидравлического резака. Резка кокса осуществляется струей воды, выходящей из сопел резака под давлением 16–25 МПа. Кокс в виде кусков разного размера отделяется от воды, дробится на куски размером не более 200 мм, сортируется на фракции 3–25 и 25–200 мм и транспортируется на склад или на установку прокаливания. Высота коксовых камер до 28 м, диаметр 5–9 м. Коксовые камеры устанавливаются на постамент высотой до 20 м, тогда отметка верхнего люка-горловины коксовой камеры доходит до 45 м, вертикальный габарит установки — до 90 м. Над коксовыми камерами располагается металлическая конструкция, на которой крепится талевая система и вертлюг для подвески гидрорезака, имеется также ротор, штанга квадратного сечения и лебедка.

Гидрорезак имеет три бурильных сопла, направленные вниз, из которых выходящие струи под высоким давлением разбуривают в слое кокса центральную ствол (скважину) диаметром 0,5–1,8 м. Два горизонтально расположенные сопла гидрорезака струей воды разрушают слой кокса на куски. Производительность установок замедленного коксования от 0,3–0,6 до 1,5 млн т/год по сырью. На установках имеется блок разделительной аппаратуры (фракционирующий абсорбер, ректификационная колонна и др.) для выделения сухого газа и разделенных получасмых жидких фракций. Суммарная мощность установок коксования за рубежом составляет 24–25 млн т/год, среди которых подавляющее большинство составляют установки замедленного коксования мощностью 21 млн т/год, в том числе в США 17 млн т/год. Известные разработки промышленных установок замедленного коксования — фирмы «АВВ Lummus», «Conoco Phillips», «Foster Wheeler» и др.

Прокаливание нефтяного кокса проводится с целью придания ему высокой плотности, низкого электрического сопротивления, малой реакционной способности и достаточной механической прочности. Прокаливание кокса осуществляется в барабанных печах, а также в прокалочных печах с вращающимся подом при нагреве кокса до 1200–1400 °С в токе горячих дымовых газов в течение около 1,5 ч. Начальная влажность кокса 12–18 мас. % снижается до 0,3–0,5 мас. %, зольность прокаленного кокса не должна превышать 0,3–0,6 мас. %, содержание серы не более 1,0–1,5 мас. %, действительная плотность 2020–2130 кг/м³, насыпная плотность не менее 850 кг/м³. Установка прокаливания может комбинироваться с установкой получения кокса. Мощности установок (млн т/год) термического крекинга и висбрекинга в мире примерно 215 и коксования 220, в том числе в Северной Америке — соответственно 17 и 127, Западной Европе — 91 и 20, России и СНГ — 20 и 13 [22].

2.4.3.2. Пиролиз

Пиролиз — процесс термического превращения углеводородов (предпочтительно парафиновых) при быстром повышении температуры сырья до

продукции химической промышленности. Основная первичная реакция пиролиза — термическое превращение (крекинг) исходных углеводородов с образованием водорода, метана, этилена, пропилена и других олефинов. К вторичным нежелательным реакциям относятся образование кокса, смолистых соединений, ацетилена и др. Все эти реакции протекают одновременно, поэтому особое значение приобретают такие условия пиролиза, при которых нежелательные реакции были бы сведены к минимуму. На процесс пиролиза влияют следующие факторы: групповой и фракционный состав сырья, время реакции, интенсивность контакта, соотношение водяного пара и сырья, интенсивность отвода тепла в реакционную зону и отвода тепла от продуктов реакции, температура на входе и выходе из реакционной зоны, давление процесса.

Наиболее подходящим сырьем пиролиза для получения олефинов являются парафиновые углеводороды, этан, нормальные сжиженные газы C_3 — C_5 , светлые бензиновые фракции — нефтя, бензины-рафинаты каталитического риформинга (после удаления из них аренов). С утяжелением парафинового сырья выход этилена уменьшается. При пиролизе нефтяных дистиллятов (атмосферного 230–360 °C и вакуумного 370–470 °C газойлей) выход этилена падает из-за большого содержания в сырье ароматических и нафтеновых углеводородов.

Пиролиз газойлей требует уменьшения времени реакции и более низкого парциального давления углеводородов. Это наиболее жесткий из термических процессов переработки нефтяных и газовых фракций. Достижимые показатели пиролиза зависят прежде всего от технического совершенства конструкций пиролизных печей, в разработке которых постоянно наблюдается значительный прогресс. Пиролиз проводится обычно при высоких температурах (750–900 °C) и низком давлении на выходе из реактора — трубчатой печи (от 0,20–0,25 до 0,03–0,12 МПа). Перегретый водяной пар разбавляет сырье пиролиза с целью снижения парциального давления углеводородов при реакциях крекинга. Пиролиз этана и сжиженных газов проводят при добавлении 0,2–0,3 кг водяного пара на 1 кг сырья, а при жестком пиролизе бензиновых фракций — до 0,6 кг водяного пара на 1 кг сырья.

Температура сырьевой смеси на входе в реакционную зону трубчатой пиролизной печи должна быть 500–600 °C для обеспечения его минимального превращения в нагревательной зоне печи. Для уменьшения образования нежелательных продуктов реакции скорость (интенсивность) нагрева сырья и водяного пара должна быть достаточно большой и непременно возрастать по длине трубного змеевика от входа в печь до выхода из нее, т. е. температура должна повышаться по длине змеевика при одновременном увеличении скорости возрастания температуры. В радиантной (реакционной) камере — топке печи установлены настенные панельные газовые горелки беспламенного способа сжигания газообразного топлива.

Температура дымовых газов в радиантной камере печи достигает 1700–1900 °C, газовые горелки позволяют регулировать величину теплонпряжений

печных труб 1,5–3 года. Высота крупных пиролизных печей с дымовой трубой достигает 65–80 м. Стоимость трубного змеевика обычно составляет 90 % стоимости всей пиролизной печи.

Следующей специфической особенностью именно процесса пиролиза является принципиальная необходимость после проведения реакций пиролиза за время в несколько десятых долей секунды, в течение которого происходит почти «мгновенный» нагрев сырья и его пиролиз, также «мгновенно» охладить образовавшиеся продукты пиролиза для того, чтобы затормозить (прекратить) вторичные нежелательные химические реакции образования кокса, водорода и др. Для такого прекращения реакций используется так называемый *закалочно-испарительный агрегат* (ЗИА), в котором от газообразных продуктов реакции с температурой пиролиза около 800 °С интенсивно отводится тепло и продукты реакции охлаждаются до температуры 370–420 °С. На эту операцию отводится очень короткое время, равное обычно 0,03–0,030 с, но не более 0,08 с, иначе внутренняя поверхность трубок ЗИА быстро покрывается (забивается) коксом.

Закалочно-испарительный агрегат представляет собой высокоэффективный трубчатый теплообменный аппарат совершенной конструкции. В трубки диаметром 32–38 мм *одноходового* трубного пространства поступает высокотемпературный пиролизный газ со скоростью до 200–300 м/с, который может нести с собой небольшие частицы кокса; пиролизный газ покидает ЗИА с температурой 370–420 °С. В межтрубном пространстве ЗИА испаряется химически подготовленная (очищенная) вода. Образующийся перегретый водяной пар покидает ЗИА с давлением до 12–15 МПа. Внутри трубок ЗИА образуются *коксоткажения*, которые при ремонте агрегата выжигают или снимают механическим способом – струей воды высокого давления или пескоструйными устройствами.

Пиролизный газ после ЗИА иногда направляется в аппарат дополнительной *дозакалки* для охлаждения пиролизным маслом и далее с температурой 190–200 °С поступает в ректификационную колонну первичного фракционирования (КПФ) продуктов реакции. Нижняя секция этой колонны предназначена для промывки и дальнейшего охлаждения (стекающим жидким потоком – «закалочным» маслом) на каскадных тарелках продуктов реакции и конденсации тяжелых углеводородов. С низа КПФ отводятся тяжелые жидкие продукты пиролиза (пиролизное тяжелое масло), а с верха КПФ получают газообразные продукты – пиролизный газ (пирогаз), направляемый в блок газоразделения для дальнейшей очистки, осушки и фракционирования углеводородов. В качестве примера приводим материальный баланс пиролизапрямогонного бензина (мас. %): метано-водородная фракция 19,5; этилен 20; пропилен 14,0; этан-пропановая фракция 4,6; бутилен-бутадиеновая фракция 11,5; жидкие продукты (C₅ и выше) 22,4.

Пиролизный газ содержит водород, углеводороды C₁–C₄, водяной пар, вредные примеси CO, CO₂, H₂S. На блоках очистки и осушки и газоразделения

ния отделяются вредные примеси, проводятся осушка пирогаза и разделение на водород, метан, этан, этилен, пропан, пропилен и бутилен-бутадиеновую фракцию. Из бутилен-бутадиеновой фракции выделяют бутадиен-1,3 как сырье для производства синтетического каучука. На некоторых пиролизных установках выделяемые алканы (этан и пропан) иногда возвращают в виле рецикла смешивание с сырьем пиролиза. Жидкие продукты пиролиза C_5 и выше называют смесью пиролиза (пироконденсат, пиролизат). Чем тяжелее сырье пиролиза, тем больше выход пиролизной смолы; например, при пиролизе бензина — 2–3 мас. % на сырье, при пиролизе пропан-бутановой фракции — 12, для прямогонных легких бензинов — до 145 °С — 20–25, а для керосиногазойлей — 35–40 мас. % от сырья. При высокотемпературном пиролизе 850–900 °С выход пиролизной смолы снижается. Смолу при пиролизе бензина имеет примерно одинаковый углеводородный и фракционный состав, содержащий обычно 30–45 % ароматических углеводородов.

При стандартной переработке пиролизной смолы ее разделяют на две фракции — легкую и тяжелую. После гидрирования легкой фракции в среде водорода для превращения нестабильных непредельных углеводородов) из нее получают так называемый гидростабилизированный бензин (ГСБ) с ОЧн до 80–90, используемый как высокооктановый компонент товарных бензинов. Тяжелая фракция направляется на смешение с котельным топливом. При химическом варианте переработки пиролизной смолы после ее фракционирования на 4–5 узких фракций можно получить, например, изопрен, бензол, толуол и ксилолы, а также нафталин и технический углерод.

Принципиальная технологическая схема. Пиролизная (этиленовая) установка обычно включает следующие блоки (секции): пиролиза сырья, компрессии, очистки и осушки пирогаза, газоразделения пирогаза, переработки пиролизной смолы. Если перерабатывается тяжелое сырье, то в голове устройства предусмотрен блок гидроочистки сырья от сернистых и других соединений и металлов. Этот блок гидроочистки и подготовки сырья может входить в состав НПЗ, с которого поступает тяжелое сырье, или в состав НКЗ, принимающего неочищенное сырье для пиролизной установки.

Сырье, например смесь прямогонного бензина и рафинат-бензина, насосом перекачивается через теплообменник для предварительного нагрева горячей жидкой фракцией и направляется в трубчатую печь (на этиленовой установке их может быть 4–8). На вход в печь подается также рецикл (этан и пропан) для смешения со свежим сырьем. Эта смесь поступает сначала в конвекционную зону трубного змеевика, а на выходе из конвекционной зоны к сырью температурой 400–500 °С добавляется перегретый водяной пар. В конвекционной зоне трубного змеевика происходят только нагрев и испарение сырья, реакционная зона представляет собой радиантные трубы, расположенные в толще (радиантной камере) трубчатой печи. Продукты реакции из печей направляются в закалочку-испарительные агрегаты (ЗИА), их может быть 1–3. Водяной пар высокого давления, получаемый в ЗИА, используется на

технологические нужды установки и на привод турбокомпрессора для сжатия пиролизного газа перед газоразделением и для других целей.

Продукты реакции, покидая ЗИА, поступают в нижнюю секцию колонны предварительного фракционирования (КПФ), где они охлаждаются до температуры 150–250 °С. С низа КПФ получают пиролизную смолу, которая насосом подается в ректификационную колонну фракционирования смолы для разделения на тяжелую фракцию выше 250 °С и легкую фракцию до 150 °С. Фракция 150–250 °С выводится боковым отбором из КПФ. С верха КПФ получают пиролизный газ, который центробежным компрессором сжимается, например, до 6,5 МПа и подается в блок моноэтаноламиновой очистки от сероводорода H_2S и диоксида углерода CO_2 и адсорбционной осушки на мешалках. Далее очищенный и осушенный пиролизный газ фракционируется в деметанизаторе, дестанизаторе и в ряде ректификационных колонн на метановодородную, этан-этиленовую, пропан-пропиленовую, бутилен-бутадиеновую фракции и фракцию C_5 и выше. Этан-этиленовая фракция селективно очищается гидрированием от ацетилена, потом от нее отделяются примеси водорода. Затем ректификацией фракции дополнительно разделяются на этан, пропан, этилен и пропилен. В КПФ температура верха составляет 95–110 °С и низа 170–180 °С, давление в верху аппарата – около 0,2 МПа. В колоннах блока газотракционирования в деметанизаторе температура верха минус 95 °С и давление верха 3,5 МПа, в дестанизаторе – соответственно минус 10 °С и 2,9 МПа, в этиленовой колонне – минус 30 °С и 2 МПа. Для получения низких температур в колоннах разделения применяются пропановый (пропиленовый) и этиленовый холодильные циклы.

Промышленные пиролизные установки. Производство олефинов связано с большими расходами тепла, холода и электроэнергии. К.п.д. крупных промышленных установок не превышает обычно 13 %. Общие удельные энергозатраты пиролизных (этиленовых) установок возрастают при утяжелении сырья и уменьшаются при повышении единичной мощности этиленовых установок. Например, если принять общие энергозатраты при пиролизе этана за 100 %, то эти затраты при пиролизе разного сырья (бензинов, атмосферного и вакуумного газойлей) увеличиваются соответственно до 117, 131 и 170 %. Если мощность пиролизных установок по этилену в 1950-х годах была на уровне 60–70 тыс.т/год, в 60–70-х годах 150–250 тыс.т/год, то в 1980-х годах начали строить установки мощностью 450–640 тыс.т этилена в год (на заводе могло быть до трех таких установок), причем число крупных установок непрерывно возрастало. Эксплуатируются отечественные типовые этиленовые установки ЭП-60, ЭП-200, ЭП-300 и ЭП-450, где цифры указывают на мощность установки (тыс. т этилена в год). В России в начале 1990-х годов оставалось 22 этиленовых установки единичной мощностью от 60 до 450 тыс. т/год, которые входили в состав 14 нефтехимических заводов, на начало 2002 г. было 10 действующих НХЗ общей мощностью 2,6 млн т этилена в год.

Мировые лидеры в производстве этилена — США, Япония, Германия, Франция, Нидерланды, в последнее время к ним присоединились Саудовская Аравия, Южная Корея, Китай. Единичная мощность современных этиленовых установок 525 тыс. т/год (средняя), 1000 (крупная), 1270 (сверхкрупная); вводится в действие установки мощностью 1400 тыс. т/год. Наибольшая мощность этиленовых установок на одном заводе от 1900 до 2800 тыс. т/год. Мировое производство этилена в 2008 г. было 113 млн т.

Производство — самое мощное в нефтехимии, это подчеркивается в мире мощностей производства этилена: в 1985 г. — 50 млн т, в 2003 г. — 110, в 2005 г. — 120 и в 2008 г. — 113 млн т. На основе этилена получают около 10 крупнотоннажных нефтехимических продуктов, в свою очередь, используют для получения сотен и тысяч других органических и нефтехимических продуктов. По уровню производства этилена в стране. Мощности производства этилена в СНГ равны примерно 50 млн т. Около 50 % этилена в мире перерабатывается в полиэтилен, в том числе 32 % — в полиэтилен низкой плотности, 27 % — в полиэтилен высокой плотности, 13 % — в винилхлорид, 13 % — в этиленоксид и этиленгликоль и 15 % — в прочие продукты (этанол, этилбензол, альфа-олефины, пропилен и др.).

Вместо старых малотоннажных производств этилена давно уже строятся новые по новейшим технологиям «Сферик» фирмы «Himont» (США) и «Lummus» фирмы «Union Carbide» (США) по производству полиэтилена высокой и низкой плотности и линейного полиэтилена низкой плотности. Основными лицензиарами технологий производства этилена из сырья от этана являются — фирмы «Kellogg», «ABB Lummus Global», «Brown and Root», «Stone and Webster Engineering» (все США), «Technip» (Франция). Новая технология «Kellogg» эксплуатируется под названием «Миллисеконд», в мире работают более 50 установок этой фирмы. Технологии «Brown and Root» гибкие по разному сырью, они имеют длительный пробег (более года) пиролизных печей и высокие выходы олефинов. Технология «Lummus» имеет специфическую конструкцию печного трубного реактора типа SRT (Short Residence Time), 45 % мирового производства этилена осуществляется на установках «Lummus». Фирма «Stone Webster» построила в мире более 100 установок, в том числе мощностью 1270 тыс. т/год в Канаде.

Крупный этиленовый комплекс компаний «BASF» (Германия) и «Fina» (Бельгия) в г. Порт-Артур (штат Техас, США) (данные 2000 г.) включает, к примеру, следующие технологические установки с годовой мощностью: установка очистки сырья — газового конденсата (2860 тыс. т сырья); этиленовая установка (950 тыс. т этилена плюс 540 тыс. т пропилена); установка конверсии (метатезис) — каталитическое изменение соотношения получаемых этилена и пропилена олефинов (313 тыс. т пропилена); установка переработки газов каталитического крекинга (27 тыс. т этилена); установка селективного

гидрирования фракции C_4 пиролиза (450 тыс. т сырья); установка для дегидрирования бензина пиролиза (772 тыс. т сырья); установка для выделения ароматических углеводородов (143 тыс. т бензола плюс 122 тыс. т толуола); установка экстракции бутадиена (409 тыс. т). Достоинствами применяемых технологий на этом комплексе являются использование последней версии SRT фирмы «Lumpus»; возможность получения этилена и пропилена в пропорции 1 : 1 вместо 1 : 0,4–0,6, в результате чего можно получить 860 тыс. т/год этилена и 860 тыс. т/год пропилена (т. е. имеется технологическая возможность регулирования количеств получаемых этилена и пропилена). Стоимость комплекса – около 1 млрд долл. США.

Удельные капитальные вложения на создание современной этиленовой установки составляют (в долл. США на 1 т мощности установки по получаемому этилену): 600–800 для сырья – этан, 700–1000 для сырья – пропан, 1000–1300 для сырья – нефть; 1200–1400 для сырья – смесь нефти и газойля [33].

2.4.3.3. Каталитический крекинг

Термин «крекинг» (Cracking) применим в принципе ко всем эндотермическим (с поглощением тепла) реакциям химического превращения углеводородов (крекинг парафинов, олефинов и ароматических углеводородов). Наряду с этими основными реакциями протекают и другие, экзотермические (с выделением тепла), реакции полимеризации, алкилирования, ароматизации, изомеризации, деалкилирования и перераспределения водорода. Подбором состава катализаторов и технологического режима в реакторе регулируют образование тех или иных углеводородов из разного сырья. В нефтепереработке под крекингом обычно (но не всегда) подразумевают химическое превращение углеводородов тяжелых нефтяных фракций, выкипающих при температуре выше 200 °С. Термином «крекинг» называют также реакции превращения при высоких температурах углеводородных газов и легких нефтяных фракций с целью получения этилена, пропилена и других углеводородов – нефтехимического сырья. Но так как эта операция протекает в присутствии значительного количества водяного пара, то такие процессы называют крекингом в присутствии водяного пара (Steam Cracking) или пиролизом (в отечественной терминологии). Термин «риформинг» (Reforming) чаще применяется к химическим процессам превращения фракций прямогонных бензинов (paraffins), имеющих температуру выкипания 100–200 °С. Крекинг (равно и риформинг) может быть осуществлен лишь при нагреве сырья до высоких температур (это термический крекинг тяжелых фракций или риформинг бензинов) или также в присутствии разных катализаторов, которые при равных температурах и разных (обычно повышенных) давлениях позволяют увеличивать глубину превращения тех или иных групп углеводородов с целью опять же контролируемого получения определенных углеводородов, например ароматических или других высокооктановых соединений. Таким образом, на НПЗ широко применяют

из двух больших групп химических, реакционных процессов – термических и каталитических (или термокаталитических). Термические реакционные процессы иногда осуществляют в присутствии водяного пара для снижения парциального давления углеводородов (эффект аналогичен снижению общего давления процесса). Каталитические процессы часто проводят в присутствии водяного пара (или смеси паров) для осуществления определенных реакций гидроочистки, гидробессернивания и гидрокрекинга и других реакционных процессов.

В настоящее время среди деструктивных процессов переработки нефти и газа в последнее время основным по мощности остается каталитический крекинг. В развитых странах – в России от 6 и в США до 36 % объема переработки нефти приходится на термическое и каталитическое крекинг. В последние годы наблюдается тенденция к созданию каталитического крекинга с использованием катализатора (ККФ) с высокоокислительным (активным) слоем, состоящим из микросферического катализатора. В последние годы появились катализаторы с высокой активностью в отношении тяжелых углеводородов и соединений серы. Термический крекинг катализатора и реакционной смеси осуществляют в реакторном оборудовании в целях его адаптации к новым поколениям катализаторов. Новые поколения катализаторов кардинально изменили дизайн установок, т. е. не только диаметр, высоту и другие размеры реактора (реактора и регенератора), но также и принцип работы аппаратов, например, основной процесс – реакция крекинга теперь не столько в реакторе как таковом, а преимущественно на подъемнике катализатора, являющемся также и подъемником катализатора регенератора. Если раньше в регенераторе не допускали, например, дожиг оксида углерода CO из-за опасности перегрева и разрушения катализатора, то теперь, наоборот, дожиг CO проводят именно в регенераторе и дымовые газы из регенератора теперь практически не содержат экологически вредных оксидов углерода. Высокоактивные катализаторы позволили уменьшить количество катализатора, что повлекло за собой уменьшение размеров оборудования и всей установки.

Сырьем каталитического крекинга обычно является широкая фракция вакуумного газойля 350–500 °C, предварительно гидроочищенная от вредных примесей серы, азота и металлов (особенно никеля и ванадия). Новейшие катализаторы последних лет позволяют перерабатывать такую смесь вакуумного газойля в смеси с мазутом (до 20 мас. %) и даже только мазутом его гидробессернивания. Крекинг протекает при температуре 450–500 °C и давлении 0,07–0,3 МПа, а регенерацию выжигом нежелательно обрабатываемого кокса с поверхности катализатора проводят при температуре 600–760 °C и давлении 0,22–0,34 МПа.

Принцип технологического процесса ККФ (рис. 2.16). Лифт-реактор представляет собой вертикальный цилиндрический подъемник иногда пере-

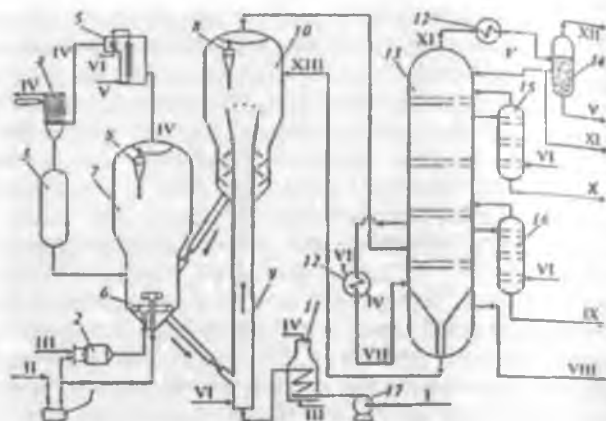


Рис. 2.16. Схема установки каталитического крекинга: 1 – компрессор; 2 – топливо под давлением; 3 – каталитическая емкость; 4 – электрофильтр; 5 – котел-утилизатор; 6 – распределительное устройство; 7 – регенератор; 8 – циклон; 9 – лифт-реактор; 10 – отпарная секция; 11 – печь; 12 – теплообменник; 13 – ректификационная колонна; 14 – сепаратор; 15, 16 – отпарные колонны; 17 – насос. Поток: I – сырье; II – воздух; III – топливный газ; IV – дымовые газы; V – вода; VI – пар; VII – циркулирующий остаток; VIII – остаток $>420^{\circ}\text{C}$; IX – тяжелый газ; X – легкий газ; XI – бензин; XII – газ; XIII – каталитический шлам

менного расширяющегося кверху сечения диаметром 1,0–1,4 м, высотой 25–30 м и более. В низ лифт-реактора вводится поток катализатора температурой $600\text{--}650^{\circ}\text{C}$ из регенератора. В поток катализатора впрыскивается и распыляется (например, водяным паром температурой $280\text{--}320^{\circ}\text{C}$ и давлением $0,4\text{--}1,0$ МПа) сырье, предварительно нагретое в теплообменных аппаратах и трубчатой печи до $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$. В восходящем движущемся *псевдоожиженном* потоке катализатора и паров сырья при температуре $500\text{--}520^{\circ}\text{C}$ в течение 2,0–3,5 с протекают все реакции (крекинг высокомолекулярных углеводородов, изомеризация алканов, ароматизация дегидрированием цикланов в арены и др.) превращения сырья. Над лифт-реактором располагается *классический реактор* гораздо большего диаметра. В реакторе в *плотном псевдоожиженном слое* заканчивается процесс реакции, в сепарационной зоне реактора отделяются от катализатора продукты реакции и направляются в блок ректификации. В отпарной секции реактора от катализатора водяным паром отделяются углеводороды, и он перетекает по наклонному стояку в регенератор диаметром 8–9 м и высотой 15–20 м при высоте установки до 80 м. В регенераторе происходит выжиг кокса (его около 1 %) с поверхности катализатора. Большие молекулы кокса не могут проникнуть во внутренние поры цеолитсодержащих катализаторов. Выжиг кокса проводится также в *псевдоожиженном слое* горячим воздухом температурой $160\text{--}200^{\circ}\text{C}$, подаваемым *нагнетательной воздушной* под распределитель

внизу регенератора. Содержание кокса в регенерированном катализаторе — от 0,02–0,05 до 0,1 мас. %. Регенерированный катализатор температурой 600–650 °C по наклонному стояку стекает в низ лифт-реактора. Таким образом, катализатор непрерывно циркулирует с кратностью 15–18 раз. Сырье, совершая полный цикл за 15–18 мин, из которых только незначительная часть (около 10–15 %) подвергается воздействию кокса. При выходе кокса, покидают регенератор через наклонный стояк, на котором находится катализатор, промывают катализатор для получения водяного пара, электрофилитры для тонкой очистки от катализаторной пыли и другое теплоиспользующее оборудование.

После выхода продукты реакции поступают в низ сложной ректификационной колонны, в нижней секции которой на катализаторе происходит каталитическое крекинг сырьевых фракций (от 10–15 до 30–40 мас. % от сырья). Выходя из колонны, продукты реакции от температуры около 300 °C до 350–380 °C, другие фракции ректификационной колонны разделяют продукты реакции на фракции: бензиновую и боковые отборы — легкий и тяжелый газы, каталитическое крекинг (10–20 мас. % от сырья) состоит из фракций C_1 – C_2 (примерно половина газа) и непредельных олефинов — этилена, пропилена, бутылена, а также из этана, пропана и бутанов. Обычно углеводороды C_1 – C_2 дестанизируют, а выделяемые пропан-пропиленовая (ППФ) и бутан-бутиленовая (ББФ) фракции используют как сырье алкилирования (алкилаты имеют ОЧ > 95). В газе каталитического крекинга содержится водород (3–4 мас. %) и сероводород (0,1 мас. %). Бензиновая фракция C_5 –195 °C (40–50 мас. % от сырья) может иметь ОЧ > 93 –96 и является ценным компонентом товарных бензинов. Легкий газойль 195–350 °C (15–20 %) с цетановым числом 38–40 служит компонентом товарных дизельных топлив. Тяжелый газойль 350–420 °C (5–9 %) — концентрат ароматических соединений (на 60–80 %) представляет собой хорошее сырье для производства технического углерода. Остаток выше 420 °C (1–3 мас. % от сырья) после отложения шлама (катализаторной пыли) используется в качестве компонента котельных топлив.

В зависимости от наличия ресурсов сырья, от исходных целей получения из сырья максимального количества бензиновой фракции даже при некотором возможном снижении ее октанового числа, от свойств имеющегося катализатора используется или не используется при крекинге рецикл — рециркуляция части продуктов крекинга в смеси со свежим сырьем вновь в процессе крекинга. В качестве рецикла, например, 10–25 % к свежему сырью (хотя на катализаторах первых поколений кратность рецикла могла быть 50–150 %) могут использоваться тяжелый и реже легкий газойли и остаток — шлам с примесями катализатора. На современных катализаторах глубина (степень) крекинга сырья за один проход в реакторе может быть высокой (70–80 %) при выходе бензиновой фракции до 78 об. % («теоретический» предел крекинга). Поэтому часто проводят крекинг свежего сырья без рецикла. Произ-

водительность установок ККФ по сырью изменяется в широких пределах (от 0,3–0,9 до 2,5 и даже до 4–5 млн т/год). Диаметр реакторов 4–14 м при высоте 10–18 м, а диаметр регенераторов 6–18 м при высоте 12–30 м.

Эволюция реакторных блоков каталитического крекинга [18, 38]. Наиболее впечатлительными по размерам и аппаратурной сложности на НПЗ были блоки реактора-регенератора. История влияния совершенствования катализаторов на аппаратурное оформление реактора и регенератора лучше всего прослеживается на примере развития установок каталитического крекинга. Процесс имеет промышленное применение в США с 1936 г., в СССР первые установки отечественной разработки построены в г. Грозном в 1945 г. по проекту ГрозНИИ. В первом промышленном процессе «Houdry» 1936 г. использовался реактор с неподвижным слоем катализатора. В трех последовательно соединенных реакторах проводились поочередно реакция в регенерации. Трудности переключения и продувки реакторов делали процесс дорогостоящим, хотя именно он открыл новую эру переработки керосиновых и более тяжелых нефтяных фракций в высокооктановые бензиновые фракции. Каталитический крекинг начал вытеснять термический крекинг в начавшейся в те годы непрерывающейся до сих пор гонке по производству высокооктанового бензинового компонента. В 1941 г. в США запускается новый процесс «Thermofor» (ТСС), в котором сначала использовался механический элеватор-подъемник для подъема регенерированного катализатора на большую высоту в бункер, откуда он сам двигался под действием силы тяжести в реактор и далее в нижерасположенный регенератор. В 1945 г. на отечественной установке типа 43–1 впервые в мире применен пневматический транспорт шарикового (2–6 мм) аморфного алюмосиликатного катализатора в верхние бункеры, из которых катализатор по наклонным стоякам двигался в реактор и в рядом расположенный регенератор. На установках ТСС только в 1952 г. механический элеватор был заменен на пневматический подъемник катализатора потоком воздуха – эрлифт. В процессе «HoudrifiFlow» 1951 г. также использовался плотный слой аморфного шарикового катализатора, движущийся в пневмоподъемниках потоком дымовых газов; реактор располагался над регенератором. Еще до Второй мировой войны в США были начаты исследования флюид-процесса – с псевдооживленным катализатором в реакторе и регенераторе и пневмотранспортом катализатора в подъемных стояках. Алюмосиликатный катализатор был изготовлен в виде пудры или микросферических частиц. В первом флюид-процессе модели I фирмы «Esso Research and Engineering» (1945 г.) катализатор проходил реактор и регенератор снизу вверх (UpFlow), далее отделялся в циклонах от транспортирующего газа, поступал в бункер и оттуда вновь направлялся в процесс.

Несколько позже фирма «Esso» внедрила модель II (DownFlow), где регенератор располагался выше реактора. В реакторе и регенераторе скорость транспортного пара или газа была достаточно низкой, в связи с чем одна часть катализатора в виде плотной фазы – псевдооживленного слоя «стационари-

распределительной решеткой, а другая часть катализатора в виде «разбавленной» фазы (содержание катализатора в ней невелико) находилась над плотной жидкой фазой. Плотная фаза была флюидизирована настолько, чтобы равномерно распределяться на поверхности распределительных решеток, перемещаться в объеме катализатора и паров сырья (или горячего воздуха в регенераторе), перетекать по циркуляционным стоякам между регенератором и реактором. Степень циркуляции катализатора теперь могла быть увеличена до требуемого предела, обеспечивающего тепловой баланс между регенератором и реактором и удаление охлаждающих эфлюентов в регенераторе для исключения локальных перегревов катализатора.

В модели III (1951 г.) реактор и регенератор уже располагались на одной колонне, что значительно удешевляло громоздкие металлоконструкции установок. В 1952 г. внедряется модель IV мощностью по сырью 3,5 млн т/год при стоимости на 25 % меньше стоимости модели III. Правительство США объединило усилия крупных нефтяных фирм, и они проводили практически совместные работы в период с 1942 по 1952 г. Поэтому каждая крупная фирма строила свои установки ККФ, но по своей сущности они были похожи. Например, фирма «UOP» («Universal Oil Products») в 1947 г. внедрила свой процесс ККФ, и в 1951 г. фирма «Kellogg» пустила свой процесс «OrthoFlow B». Это компактные блоки, в которых реактор располагался над регенератором в процессе «UOP» и, наоборот, реактор устанавливался ниже регенератора в процессе «OrthoFlow», в котором впервые были применены *прямолинейные* катализаторные транспортные стояки *внутри* аппаратов.

В 1962 г. на мировой рынок вышел новый синтетический, *цеолитсодержащий* катализатор крекинга «Durabead-5». Это был более активный и более селективный кристаллический катализатор по сравнению со всеми предыдущими видами аморфного алюмосиликатного катализатора. На нем при крекинге получалось меньше водорода, сухого углеводородного газа и кокса, что увеличивало выход бензиновой фракции, в которой содержание непредельных углеводородов было в 2 раза меньше, а октановое число заметно выше. С 1962 г. начался новый этап в технологии каталитического крекинга и принятию новых конструкций реакторных блоков. Наиболее существенным отличием явилось проведение *крекинга в лифт-реакторе*, т. е. в транспортном подъемнике в быстром кипящем слое катализатора в смеси с сырьем. В 1971 г. пущена первая установка с реакторным блоком, в котором практически весь процесс крекинга протекал в подъемнике (All Riser Cracking или Transfer Line Cracking).

Большинство установок применяют промежуточную технологию с лифт-реактором и с небольших размеров классическим реактором, имеющим небольшую реакторную зону с плотным псевдоожиженным катализатором, селективную зону и отпарную зону. Это обеспечивает большую технологическую гибкость в работе реакторного блока на разном сырье. В 70-е годы были реконструированы старые установки и внедрены разные новые проекты

установок ККФ, на которых было отработано множество инженерных решений применительно к новым модификациям микросферического цеолитосодержащего катализатора. Особенности и различия разных проектов цеолитосодержащего катализатора, и состояли в основном в следующем: крекинг только в лиффт-реакторе, крекинг только в двух лиффт-реакторах, крекинг преимущественно в лиффт-реакторе, но имеется и небольшой «классический» реактор в плотной фазе.

Внедряли свои процессы известные фирмы: «Esso» в 1970 г. — модификация модели IV (1952 г.) с U-образными транспортными линиями для катализатора, имеется лиффт-реактор и плотный кипящий слой катализатора; «Esso» Flexicracking в 1972 г. с проведением крекинга только в лиффт-реакторе; «UOP» в 1972 г. — только лиффт-реактор с подачей в него сырья и рецикла; «Kellogg» в 1972 г. — модель «OrthoFlow C» с лиффт-реактором для сырья и другим лиффт-реактором для рецикла, а также классическим реактором; «Kellogg» в 1973 г. — новая концепция, отличающаяся от моделей «OrthoFlow» одним мощным лиффт-реактором, катализатор разгружается непосредственно в отпарную секцию, две ступени в регенераторе, специальные клапаны для катализаторных линий; модель «Техасо» 1972 г. с лиффт-реактором для сырья и другим лиффт-реактором (первая ступень) для рецикла, крекинг которого заканчивается в плотном слое небольшого реактора (вторая ступень); модель «FCC-Gulf» (1972 г.) — весь крекинг сырья в лиффт-реакторе с несколькими вводами сырья по его высоте для регулирования различного времени реакции для разного сырья; процесс «Ultracat Cracking» фирмы «Standard Oil» (1973 г.) использует один мощный лиффт-реактор для сырья и рецикла и новую технологию регенерации катализатора с дожигом оксида углерода более 98 %.

Сложной проблемой при переходе на новые катализаторы было, например, достижение равномерного контакта катализатор — сырье в лиффт-реакторе. Около стенок вертикального лиффт-реактора плотность потока катализатора и сырья выше, чем около его оси из-за разных скоростей поднимающегося псевдооживленного потока. Скорость потока около оси может быть в 2 раза больше, чем около стенок. Чем выше по лиффт-реактору, тем равномернее распределение потока по сечению лиффт-реактора, чему способствует увеличение числа пульверизаторов (oil nozzle) для инжестирования сырья в слой поднимающегося катализатора по высоте лиффт-реактора. Это также требует весьма однородного (более узкого) гранулометрического состава катализатора, оптимизации геометрических размеров лиффт-реактора (высоты секций с разным их диаметром, количества и уровней ввода сырья и др.). Цеолитосодержащий катализатор очень чувствителен к коксу, поэтому условия регенерации катализатора становятся более жесткими, чем для аморфных катализаторов. Высокая термическая стабильность цеолитосодержащего катализатора по температур 760–780 °C (вместо 560–650 °C для аморфных катализаторов) позволила проводить высокотемпературную регенерацию (ВТР) катализатора с совмещением контролируемого дожига оксида углерода CO в регенераторе и обеспечивать содержание CO в выходящих из регенератора дымовых газах.

менее 0,1 об. % и даже менее 0,005% (процессы фирм «Амос», «UOP», «Callogg», «Еххон») и остаточное содержание кокса на регенерированном катализаторе до 0,02–0,05 мас. % [38, 46]. Циркуляция катализатора увеличивается настолько, чтобы можно было поддерживать тепловой баланс между регенератором и реактором с уменьшением внешнего предварительного нагрева сырья при основном его нагреве горячим регенерированным катализатором.

Эффективность установок ККФ с применением ВТР катализатора повышается также за счет внедренных систем утилизации (рекуперации) энергии. Применяются различные конструкции котлов-утилизаторов для производства водяного пара, *воздухоподогревателей* и других теплоиспользующих аппаратов. На многих установках в системе отвода дымовых газов из регенератора применяется *рекуперационная газовая турбина*. Энергия горячих дымовых газов давлением 0,3 МПа и более утилизируется в турбине с понижением давления и температуры газов. Турбина служит обычно для привода воздуходувки для подачи воздуха в регенератор. Дымовые газы из регенератора температурой 670–760 °С тщательно очищаются от катализаторной пыли для уменьшения эрозийного износа оборудования не только в *двухступенчатых циклонах регенераторов*, но в *специальной третьей ступени пылеотделения (швейл-сепаратор)*. Размер оставшихся в газах частиц катализатора не должен превышать 10 мкм. Такие турбины работают длительное время, межремонтный пробег современных систем рекуперации энергии достигает *более двух лет*, что приближается к среднему межремонтному пробегу установок ККФ (2–3 года) [38].

Высокоактивные новые катализаторы обеспечивают степень превращения сырья с выходом бензиновой фракции до 78 об. %, в связи с чем наметилась тенденция к минимальному использованию рецикла, объем которого не должен превышать 3–5 % от свежего сырья. В последние годы характерной особенностью эксплуатации многих установок, особенно в США, является *вовлечение в сырьевую смесь тяжелых нефтяных фракций*, при этом повышается коксообразность катализатора и необходимо увеличение кратности циркуляции катализатора, что, в свою очередь, увеличивает абразивный износ отдельных узлов аппаратуры, истираемость катализатора и его потери. Выжиг больших количеств кокса в регенераторе нарушает тепловой баланс между регенератором и реактором, заставляет отводить избыточное тепло из регенератора устройством в нем паровых эмсвиков, дополнительно понижать предварительный нагрев сырья, увеличивать избыток воздуха для сжигания кокса, осуществлять рециркуляцию легкого газойля и др. Значительное улучшение показателей ККФ давно достигается *предварительной гидроочисткой сырья*. Прочность и износоустойчивость катализаторов поднимается за счет увеличения в нем содержания Al_2O_3 , средний расход катализатора на установках ККФ составляет 0,5 кг/т сырья, а межремонтный пробег установок может достигать 2–3 лет (*иногда до 6 лет*). Для установок ККФ при переработке остаточного сырья большие сложности возникают при удалении из него ме-

таллов (никеля, ванадия, натрия, меди и железа), которые или отравляют (ингибируют) катализатор, или аккумулируются на катализаторе, уменьшая его селективность и повышая выход газа и кокса.

Используются новые специальные катализаторы и для крекинга остаточного сырья, но они заметно дороже других катализаторов ККФ. Применение гидроочистки и гидродеметаллизации (гидрокрекинга в мягком режиме) нефтяных остатков (в том числе мазута) позволяет расширить применение ККФ, особенно с учетом перспективы увеличения тяжелых нефтей в объеме мировой добычи. Однако проблемы ресурса избыточного водорода для гидриционных процессов, различия топливно-энергетического баланса в разных странах, разные потребности в тех или иных топливах в различных регионах сильно влияют на выбор тех или иных вторичных процессов переработки нефтяных фракций, так как ни один из этих процессов не обладает только абсолютными достоинствами.

Катализаторы крекинга. Отечественные катализаторы разных поколений во многом аналогичны зарубежным катализаторам, поскольку их совершенствование движется в основном в одном направлении. Зарубежные фирмы тщательно оберегают секреты состава и способов получения своих новых катализаторов (для всех процессов), поэтому отечественные исследователи самостоятельно разрабатывали катализаторы крекинга. Катализаторы должны обладать высокими значениями активности и селективности, стабильности (способности сохранения во времени активности и селективности), пористости и удельной поверхности, механической прочности на раздавливание и на истирание. Катализаторы должны иметь однородный фазовый состав, поры заданного размера, наиболее узкий гранулометрический состав (максимальная однородность размера частиц).

Компоненты катализатора и технология его изготовления должны быть дешевы, особенно для крупнотоннажных производств. Цеолитсодержащие микросферические катализаторы крекинга разных поколений весьма многочисленны: КМЦ, КМЦР, АШНЦ-3, 6 и 12, Цеокар-2 и 2а, Микроцеокар-5 и 8, РСГ-2ц, Durabead-5, 8 и 9, ХЗ-36, РСЗ, ССЗ-22 и 44, ДНЗ-15 и др. Это высокопористые алюмосиликаты, содержащие 15–20 % цеолита типа X и Y или его модификации в виде микросферических частиц средним диаметром 0,05–0,10 мм. Цеолитсодержащие кристаллические катализаторы изготавливают на основе синтетических цеолитов — алюмокремниевых солей $Al_2O_3 \cdot SiO_2$. Содержание Al_2O_3 может быть 13–50 мас. % и SiO_2 63–85 мас. %. Размер входных окон у цеолитов типа X и Y около 1 нм (наноразмеры), а внутренних пор 6–9 нм. Насыпная плотность катализаторов 600–800 кг/м³ при удельной поверхности 100–450, но чаще около 250 м²/г. Современные кристаллические катализаторы могут быть стабильны до температуры 760–780 °С.

Самое широкое применение в последние время получили сферические кристаллические (СРК) цеолиты, которые произвели настоящую революцию в промышленном катализе (в США они имеют фирменное обозначение ZSM).

На мировом рынке среди многочисленных участников наибольшее количество катализаторов продают фирмы «Grace Davison» (США) – до 72 %, «Akzo-Nobel» (Голландия) – 18 % и «Enhelhard» (США) – 10 %. Также широко известны производители катализаторов крекинга – фирмы «Mobil Oil», «Union Carbide», «Akzo Chemie» и др. В частности, еще в 1992 г. фирма «Mobil Oil» (США) синтезировала новый класс цеолитов с размером пор 2–10 нм (наноразмеры), на основе которых катализаторы марки ZSM5 внесли огромный вклад в производство катализаторов с высокой избирательностью.

Россия занимала в 2006 г. 60-е место среди 125 стран, имеющих НПЗ, по использованию каталитических технологий нефтепереработки (данные ОАО «Лукойл»)

Каталитический процесс на НПЗ (2006 г.)

Каталитический крекинг
Риформинг
Гидроочистка нефтяных фракций
Гидрокрекинг
Изомеризация

Зависимость от импортных катализаторов, % к валовой потребности, тыс. тонн

80 и 18, в том числе флукс 11
70 и 3,5
70 и 6–8
100 и 0,5
70 и 0,5

Установки каталитического крекинга. Первой установкой с движущимися шариковым аморфным катализатором была установка типа 43-1, ее развитием был тип 43-102, позже были построены установки ККФ типов 1Б, 1А, 1А/1М, 43-103, 43-103М, 43-104, катализаторный блок комбинированной установки ГК-3 сначала на микросферическом аморфном катализаторе, потом установки были модернизированы для микросферического кристаллического катализатора. Комбинированная установка Г-43-107 содержит блок гидроочистки сырья, блок ККФ и блок ректификации.

В последнее время техническая и коммерческая активность по созданию на НПЗ мира новых установок каталитического крекинга в псевдооживленном слое микросферического катализатора приобрела рекордно высокий уровень за все время применения ККФ. В мире установками ККФ оснащены более 30 НПЗ, при этом общая мощность установок ККФ равна примерно 1000 млн т сырья в год. В нефтепереработке Западной Европы каталитический крекинг занимает около 16 %, Японии – 17, США – 36, а России – 6 %. В 1980–1990 гг. процесс ККФ был существенно усовершенствован фирмами «UOP», «Kellogg», «Shell», «ABB Lummus», «Stone Webster» и другими с целью увеличения селективности при превращении (конверсии) сырья в бензиновые фракции на основе контролируемого каталитического крекинга (каталитические реакции – основные, а термические минимальны). При этом высокие рабочие показатели процесса достигаются за счет совершенствования лифт-реактора и узла ввода сырья для работы на катализаторе с более высокой плотностью, использования так называемой X-образной технологической схемы фирмы «UOP», когда в столб подается более холодный отработанный катализатор, который еще не потерял активности, что обеспечивает увеличе-

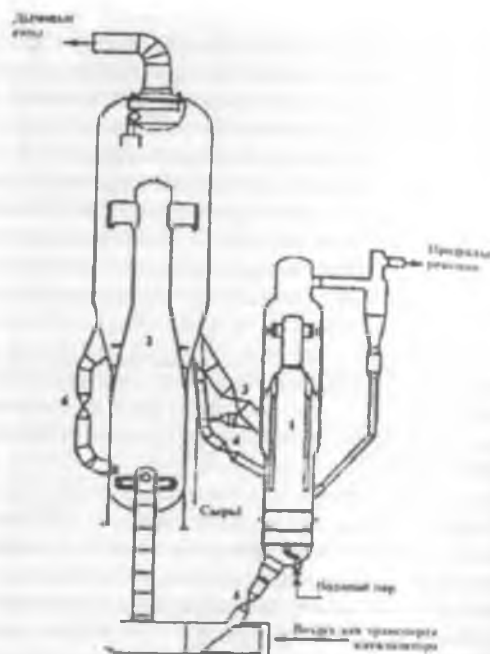


Рис. 2.17. Реакторно-регенераторный блок каталитического крекинга (процесс UOP MSCC): 1 — реактор; 2 — регенератор; 3 — специальная задвижка регенерированного катализатора; 4 — специальная задвижка горячего катализатора в стриппер; 5 — специальная задвижка отработанного катализатора; 6 — специальная задвижка циркулирующего катализатора

ние кратности циркуляции катализатора к сырью и вызывает большую степень превращения сырья. Одной из последних разработок фирмы «UOP» для увеличения выхода бензина является процесс *миллисекундного каталитического крекинга* «MSCC» (рис. 2.17), в котором первоначальный контакт сырья с катализатором осуществляется в течение очень короткого времени и без применения лифт-реактора. Для облагораживания компонента бензина ККФ и доведения его до нормативов на экологически чистый бензин применяются дополнительные технологические меры, которые стали возможными также благодаря достижениям последних лет [22]. Кстати, в ОАО «Мозырьский НПЗ» успешно работает недавно построенная установка каталитического крекинга модели «MSCC».

2.4.3.4. Каталитический риформинг

Каталитический риформинг представляет собой один из значительных процессов развития нефтепереработки после Второй мировой войны, ко-

гда он получил широкое применение. Этот процесс впервые внедрен в промышленность в 1940 г. Он позволяет превратить низкооктановое сырье — парафины (paraffins) в высокооктановый компонент — риформат. Непрерывно идущая в мире экологическая борьба за чистоту окружающей среды вытеснила применение антидетонаторов на основе свинца, что повысило роль каталитического риформинга в производстве неэтилированных бензинов с высоким октановым числом. С другой стороны, каталитический риформинг позволяет получать нефтехимическое сырье — ароматические углеводороды: бензол (наиболее ценный продукт), толуол и ксилолы (БТК), а также производить водород-содержащий газ. На начало 2001 г. ориентировочные мощности установок каталитического риформинга составляют в мире 480 млн т/год; из них в Северной Америке 180, в Западной Европе 93, в России и СНГ 49 млн т/год [22].

В настоящее время существует целое семейство похожих вариантов (промышленных версий) этого процесса. Каталитический риформинг основан на применении необычных, многофункциональных адсорбционных катализаторов, имеющих добавки дорогих металлов: платины, рения, иридия, германия и др. Зарубежные фирмы — продавцы промышленных процессов (установок) держат в секрете состав и технологию получения катализаторов. В зависимости от системы, типа, назначения и применения катализатора технологический режим каталитического риформинга, а также выход продуктов и их качество изменяются в широких пределах. Процесс протекает в присутствии водородсодержащего газа при высоких температурах и сравнительно невысоких давлениях. В результате процесса образуется избыточное количество водорода, который в 10–15 раз дешевле водорода, получаемого иными способами на специальных установках. Именно этот значительный ресурс получаемого водорода чистотой до 90 % на НПЗ дал возможность широко внедрить в нефтепереработке совершенные и столь необходимые другие гидрогенизационные каталитические процессы, протекающие в присутствии водорода, для гидроочистки бензиновых, керосиновых и дизельных фракций и даже для обессеривания мазутов, нефтяных масел, парафинов, вакуумных газойлей, для гидрообессеривания (деметаллизации) нефтяных остатков; для гидрокрекинга с получением топлив, сжиженных газов, изопарафинов и др.

Различают три основных способа осуществления процесса каталитического риформинга:

1) непрерывная реакция в 3–4 реакторах в течение межрегенерационного периода службы катализатора и периодическая регенерация потерявшего активность катализатора одновременно во всех реакторах, вся установка переключается с режима реакции на режим регенерации одновременно во всех реакторах, в каждом реакторе используется неподвижный слой таблетированного или сферического катализатора (процессы «Platforming», «Catforming», «Houdriforming»);

2) непрерывная работа установки, непрерывная реакция в 2–3 реакторах, периодическая регенерация катализатора поочередно в каждом реакторе, ко-

торый заменяется четвертым резервным (плавающим) реактором (процесс «Powerforming», «Ultraforming»);

3) непрерывная реакция в четырех реакторах, расположенных один над другим или рядом друг с другом, непрерывный отвод для регенерации части катализатора в отдельном изолированном регенераторе с примесью циркулирующего (движущегося) катализатора между реакторами и регенератором (фирма «UOP», Французский нефтяной институт - IFP).

Принцип процесса риформинга (рис. 2.18). Сырье (прямогонные бензины C_6 - 180 °C с $ОЧ_m=40-60$) при температуре 480-520 °C и давлении от 1,2-1,4 до 3-4 МПа в присутствии водорода на поверхности высокоактивных катализаторов превращается в высокооктановые ароматические и парафиновые углеводороды. При этом образуются водород как продукт (1,3-2,5 мас. % на сырье) и газообразные легкие парафиновые углеводороды, а также чрезвычайно нежелательный кокс, который снижает активность катализаторов. Используются чаще всего 3-4 реактора с неподвижным слоем катализатора, между которыми предусматривается межступенчатый подогрев промежуточных продуктов реакции в многокамерной трубчатой печи. Падение температуры из-за эндотермичности основных реакций равно 60-70 °C в первом реакторе, 30-40 °C во втором реакторе и 5-10 °C в третьем реакторе. Распределение общего объема катализатора по реакторам может быть разным 1-2-6, 1-1-2-7, 1-2-4. Выход риформата до 75-88 мас. % на сырье, октановое число риформата $ОЧ_i=93-102$, при этом при большом достижимом выходе риформата снижается его октановое число. Для риформинга применяют дорогие алюмоплатиновые катализаторы, в которых кислотную функцию выполняет носитель - оксид алюминия Al_2O_3 , а на его поверхность наносятся кристаллы платины Pt (0,3-0,8 %) размером от 1-5 до 10-12 нм. Платина занимает около 1 % поверхности оксида алюминия.

Активность, селективность и стабильность катализатора повышаются металлическими промоторами, в качестве которых давно используют дорогие металлы: рений Re (0,3-0,4 %), иридий Ir, германий Ge и др., а также промоторами галогенами: фтором (до 0,3 %) или хлором (от 0,4-0,5 до 2,0 %). Совершенство характеристик новых катализаторов, например R-56 фирмы «UOP», таких как срок их службы между регенерациями, количество регенераций, стойкость к ядам - примесям серы, азота и других в сырье, направлено на получение максимальных значений выхода риформата и его октанового числа. Но чем большее октановое число получает риформат, тем больше кокса образуется на поверхности катализатора и тем быстрее он стареет. Катализаторы выполняются в виде таблеток (экструдатов) диаметром 1,6-2,6 мм и высотой (длиной) 4-6 мм или в виде сферических гранул диаметром 0,6-2,1 мм с насыпной плотностью 600-820 кг/м³ и удельной поверхностью 180-300 м²/г. Окислительная регенерация алюмоплатинового катализатора заключается в выжигании коксовых отложений с поверхности катализатора кислородом инертной смеси при температуре 300-500 °C. Катализаторы ри-

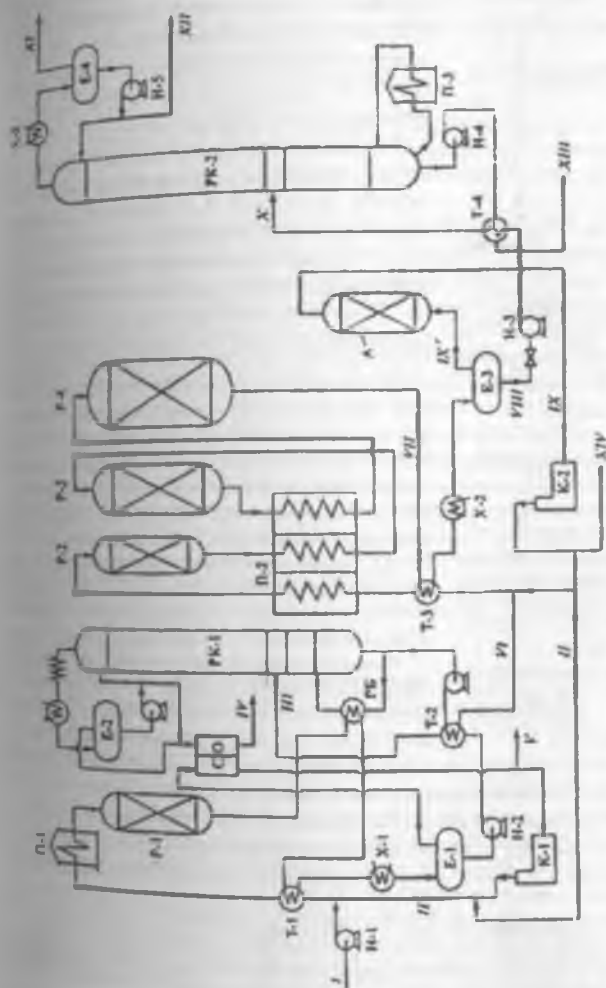


Рис. 2.18. Схема установки каталитического риформинга на неподвижном катализаторе. Р-1 – реактор гидроочистки; Р-2–Р-4 – реакторы риформинга; П-1– П-3 – трубчатые печи; РК-1, РК-2 – ректификационные колонны; А – абсорбер; СО – секция очистки газа; Е-1–Е-3 – сепараторы высокого давления; Е-2–Е-4 – сепараторные емкости колонн; Т – теплообменники; Х – холодильники; Н – насосы; К-1, К-2 – компрессоры. Поток: I – бензин 85–180 °С; II – ВСТ; III – гидроочищенный катализат; IV, XV – углеводородные газы; V – отдув ВСТ; VI – гидроочищенный бензин на риформинг; VII – риформированный катализат; VIII – жидкая фаза; IX – ВСТ на очистку; X – нестабильный катализат риформинга; XII – сжиженный газ; XIII – стабильный высокооктановый бензин; XIV – товарный ВСТ

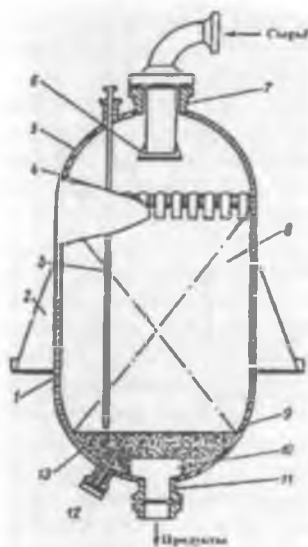


Рис. 2.19. Реактор гидроочистки сырья риформинга: 1 – корпус; 2 – кронштейн; 3 – многоядная термопара; 4 – распределительная решетка с керамическими шариками; 5 – верхнее днище; 6 – отбойник-рассекатель; 7 – штуцер для ввода газосырьевой смеси; 8 – катализатор; 9 – нижнее днище; 10 – стол реактора; 11 – штуцер для выгрузки газопродуктовой смеси; 12 – штуцер для выгрузки катализатора; 13 – керамические шарики

форминга очень чувствительны к присутствию в сырье примесей свинца, мышьяка, металлов, воды, сернистых, кислород- и азотсодержащих соединений. Поэтому сырье риформинга подвергают глубокой гидроочистке от нежелательных примесей обычно в отдельном первом реакторе гидроочистки (рис. 2.19). Катализатор риформинга перерабатывает без регенерации 70–210 м³ сырья на 1 кг катализатора. Но любая регенерация исцеляет катализатор от потери его первоначальной активности и от старения. Со временем катализатор заменяют свежей партией, а старый катализатор отправляют на специальные заводы по извлечению платины и других дорогих металлов, однако при эксплуатации около 1% платины теряется.

Чтобы показать многообразие промышленного каталитического риформинга и историю его развития, дадим названия некоторых зарубежных процессов (установок) [18, 38]:

«Platforming» фирмы «UOP» (1949 г.) в слое неподвижного катализатора, давление 2–4 МПа, три реактора, катализатор с платиной, марок R₀–R₇, R₉–R₁₂, R₁₄, цикл работы катализатора 6–12 мес.

«Catforming» фирмы «Atlantic Richfield» (1952 г.), давление 3,5–4 МПа, схема похожа на схему платформинга, специальный катализатор.

«Houdriforming» фирмы «Houdry Process and Chemicals» (1953 г.), давление 2–4 МПа, периодическая регенерация катализатора с платиной марки H₂ и с платиной и рением марки HR-11;

«Ultraforming» фирмы «Standard Oil» (1955 г.), давление 1,4–2,1 МПа, катализатор содержит до 0,6 мас. % платины, три реактора всегда в режиме реакции, а четвертый реактор в режиме регенерации;

процесс «Sinclair-Becker-Kellogg» (1955 г.), давление 2,0–3,5 МПа, платиновый катализатор марок RD-150 и RD-150с, два первых реактора в режиме реакции, два последних реактора в режиме регенерации;

«Powerforming» фирм «Esso» и «Engelhard» (1956 г.), давление 2–3 МПа, похожа на схему процесса «Ultraforming», один из четырех реакторов в режиме регенерации.

«Rheniforming» фирмы «Chevron Research» (1960-е годы), давление 1,4–1,8 МПа, катализатор содержит платину и рений, три реактора;

«Magnafforming» фирмы «Engelhard» (1960-е годы), катализатор с платиной марок RD-150 и RD-150с или платино-ренийный марок E-500 и E-501, достигается оптимальный режим увеличения температуры в четырех реакторах;

процесс «UCP» (с 1971 г.) с движущимся слоем катализатора от вышерасположенного реактора к нижерасположенным реакторам и потом в регенератор, непрерывная регенерация катализатора, подаваемого в верхний реактор (их всего 4) катализатором, поддерживается более высокая активность катализатора с платиной, рением или германием марок R-16, R-20, R-22, R-20/30, давление 0,9–1,3 МПа; «Selsciforming» фирмы «Mobil Oil» комбинирует риформинг с селективным гидроформингом полученного риформата; процессы «Isoreforming» и «Isomaxreforming» комбинируют предварительный гидроформинг сырья с риформингом; «Kexforming» комбинирует риформинг с экстракцией (выделением) ароматических углеводородов из риформата и их частичный возврат в секцию риформинга; «Isorplus» комбинирует риформинг с термическим крекингом полученного риформата.

Высечение каталитического риформинга в СССР началось в 1955 г. с опытной установки на Краснодарском НПЗ и в 1959 г. с опытно-промышленной установки на Уфимском НПЗ. В 1962 г. на Ново-Куйбышевском НПЗ, а затем на Московском НПЗ были введены в эксплуатацию первые отечественные укрупненные установки риформинга типа 35-5 для получения риформата с ОЧн=75. До 1965 г. строились установки типа 35-5 и 35-11/300 с использованием отечественного алюмоплатинового катализатора марки АП-56. До 1970 г. широко внедрялись типовые установки типа 35-11/300 и 35-11/600 на катализаторах марок АП-56 и АП-64 с получением риформата с ОЧн=78–80. До конца 1980-х годов строятся укрупненные установки Л-35-11/1000 как отдельно стоящие, так и для типовой комбинированной установки ЛК-бу на катализаторе марки АП-64 с получением риформата с ОЧн=95. К концу 1980-х годов также проектировались как отдельно стоящие установки ЛЧ-35-11/1000, так и комбинированные установки ЛК-9М на давлении 1,5–1,8 МПа с применением платино-ренийного катализатора серии КР (марки КР-102, КР-102с биметаллические; КР-104, КР-106, КР-108, КР-110, РБ-1, РБ-11, РБ-22 полиметаллические). В обозначениях установок последняя цифра после знака дроби — мощность установки по сырью, тыс. т/год.

Применение высокоэффективных катализаторов на модернизируемых установках позволяет увеличить ОЧн базового компонента — бензина до 100, что, например, достигнуто на установке Л-35-11/1000 Ново-Уфимского НПЗ на катализаторах RG-428 и CR-201 французской фирмы «Procatalyse».

Приведем некоторые технологические параметры процесса: блок предварительной гидроочистки сырья: температура 340–420 °C, давление 2,7–4,0 МПа, расход водородсодержащего газа 120–400 нм³/м³ сырья, катализатор — молибденовый катализатор, цикл реакции 12 мес, срок службы катализатора 24–36 мес;

блок риформинга гидроочищенного сырья: температура 480–530 °C, давление в последнем реакторе 1,5–2,8 МПа, расход водородсодержащего газа 1200–1800 нм³/м³ сырья, катализатор КР (редко АП-64), цикл реакции 6–12 мес., срок службы катализатора 48–60 мес., перепад давления в реакторном блоке 1,0–1,8 МПа, распределение общего объема катализатора по реакторам 1–2–4 или 1–3–7, содержание водорода в циркулирующем газе 65–90 об. %,

показатели качества сырья: пределы выкипания 70(85)–180 °С, групповой состав нафтеновых 21–27 мас. %, парафиновых 55–67, ароматических 10–12 мас. %;

содержание в сырье после гидроочистки серы не более 0,0001 мас. % и азота не более 0,0001 мас. %;

октановое число риформата: $O_{4M}=85$ и $O_{4H}=95$, выход риформата 82–84 мас. % на сырье.

Имеется блок очистки водородсодержащего газа и углеводородного газа раствором МЭА, для регенерации поглотителя предусмотрен узел регенерации. Для фракционирования риформата имеется блок разделения (абсорбция, ректификация).

Принципиальная схема установки риформинга. Сырье поступает на прием сырьевого насоса, после которого в смесителе смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом. Газосырьевая смесь нагревается в теплообменнике, затем поступает в трубчатую печь блока гидроочистки для нагрева до 340–400 °С и следует в реактор гидроочистки, где при давлении 2,0–2,2 МПа на поверхности катализатора происходят реакции гидрогенизации – гидроочистки сырья. Продукты реакции гидроочистки покидают реактор, отдают в теплообменнике часть своего тепла газосырьевой смеси установки, охлаждаются последовательно в аппаратах воздушного охлаждения (АВО), потом в водяных холодильниках (ВХ) и поступают в сепаратор для отделения водородсодержащего газа.

Нестабильный жидкий гидрогенизат нагревается в теплообменнике и направляется в ректификационную колонну, с верха которой отбирают водяные пары и газы. Давление в колонне 1,1–1,3 МПа при температуре низа 210–240 °С. Водяной пар конденсируется в АВО и ВХ и в рефлюксной емкости колонны отделяется от несконденсировавшихся углеводородных газов и жидкого орошения колонны – бензиновой фракции. Газы направляются для очистки от сероводорода в абсорбер, в который подается абсорбент – 15 %-ный раствор моноэтаноламина (МЭА). Очищенные углеводородные газы направляются на разделение на газофракционирующую установку (ГФУ). Насыщенный абсорбент регенерируется на установке регенерации МЭА. Ректификационная колонна получает паровое орошение за счет «горячей струи» температурой 240–250 °С через свою трубчатую печь. Стабильный гидрогенизат – нижний продукт ректификационной колонны после насоса смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом, проходит теплообменники и поступает в многокамерную трубчатую печь блока риформинга и потом в первый реактор риформинга.

Промежуточные продукты реакции из первого реактора догреваются снова в многокамерной трубчатой печи и поступают во второй реактор риформинга. Аналогично промежуточные продукты реакции из второго реактора догреваются в многокамерной трубчатой печи и направляются в третий реактор риформинга, давление в реакторах 2,8–3,0 МПа. Продукты реакции из

того реактора (рис. 2.20) последовательно охлаждаются в теплообменниках, потом в АВО и ВХ и в сепараторе высокого давления разделяются при давлении 2,4–2,8 МПа на водородсодержащий газ и нестабильный риформат. Водородсодержащий газ, сжатый в компрессоре, подается циркулирующим потоком вновь на смешение с сырьем установки перед реактором гидроочистки, а также на смешение со стабильным гидрогенизатом перед первым реактором риформинга. Нестабильный риформат поступает в сепаратор низкого давления (1,6–1,8 МПа), где от него отделяется углеводородный газ, а нестабильный риформат направляется в ректификационную колонну давлением 1,3 МПа и температурой в низу колонны 210–240 °С. С верха колонны углеводородный газ выводится на ГФУ. Работы этой колонны аналогична работе колонны стабилизации нестабильного гидрогенизата. Стабильный риформат — нижний продукт ректификационной колонны охлаждается и покидает установку.

Регенерации неподвижного слоя катализатора. Окислительная регенерация катализатора проводится с целью выжигания кокса с поверхности катализатора кислородом воздуха [46]. Некоторые катализаторы регенерируют непосредственно в реакторе, при этом подача в реактор сырья замещается на время подачи кислородсодержащего газа. Образование кокса при риформинге невелико, но при межрегенерационном цикле

11–12 мес и более содержание кокса может достигать 3–5 мас. % на катализатор. При подготовке блока реакторов к регенерации освобождают связанные аппараты и трубопроводы от жидких и газообразных углеводородов. Для этого применяют разнообразные методы: горячую десорбцию водородсодержащим газом катализатора при температуре 400 °С, дренирование жидких углеводородов, вакуумирование системы, продувки системы азотом. Окисление кокса проводят при температуре 300–500 °С смесью инертного газа с воздухом с содержанием кислорода в смеси до 0,5 об. % (иногда 1,5–2,0 об. %), паров воды до 0,2 г/м³. CO₂ и CO по 1,0 и 0,5 об. % соответственно. От времени выжигания кокса (от 1 до 6 сут) зависит содержание кислорода в смеси

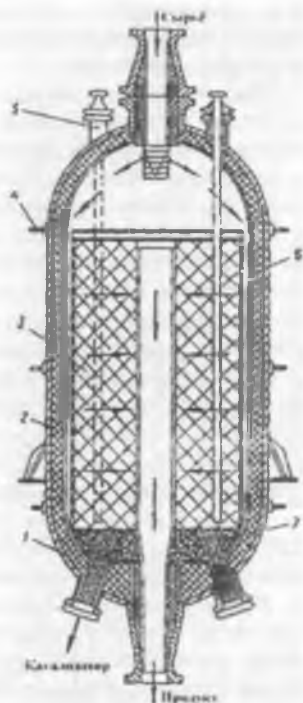


Рис. 2.20. Реактор риформинга на неподвижном катализаторе: 1 — корпус; 2 — торкрет-бетон; 3 — катализатор; 4 — поверхностная теплопара; 5 — многослойная теплопара; 6 — металлическая облицовка; 7 — керамические шарики

и ее давление. Применяют отдельную регенерацию по реакторам. Во всех случаях недопустимо возгорание катализатора, приводящее к его спеканию и потере его активности.

После окислительной регенерации катализатора проводится его восстановительная регенерация галогенированием для восстановления кислотных свойств катализатора и улучшения дисперсности платины. Для этого используют разные соединения хлора (тетрахлоруглерод, дихлорэтан и др.). Все операции регенерации катализатора риформинга чрезвычайно деликатны, дороги и опасны и требуют высокого профессионализма персонала. Стоимость катализатора риформинга может быть соизмерима со стоимостью технологического оборудования установки. Поэтому чрезмерная регенерация катализатора сокращает полезный срок службы установки, недостаточная регенерация снижает межрегенерационный цикл, грубая регенерация разрушает катализатор и приводит к преждевременному его старению. Окислительная регенерация катализатора сразу во всех реакторах может занимать 5–10 сут в год при длительности простоев до 20–40 сут. Катализаторы только с платиной имеют срок службы 1,5–2 года, а усовершенствованные полиметаллические катализаторы могут иметь срок службы до 5–6 лет. Но последние требуют глубокой гидроочистки сырья до содержания серы не более 0,00005–0,0001 мас. %, азота не более 0,0001–0,0002 мас. %, воды не более 0,001 мас. %, свинца, сурьмы и меди не более нескольких миллиграммов на тонну сырья.

Реакторный блок с движущимся слоем катализатора (рис. 2.21). Реактор – вертикальный цилиндрический аппарат высотой около 45 м содержит четыре реакторные секции диаметром 1,3; 2,4; 2,5 и 3 м. Каждая реакционная секция (первая – верхняя, четвертая – нижняя) по газу работает независимо друг от друга, т. е. сырье проходит катализаторный слой первой секции, покидает секцию, подогревается в многокамерной трубчатой печи, проходит далее катализаторный слой второй секции и т.д. Распределение общего объема катализатора (массой около 53 т) по реакторным секциям равно 1–1,5–2,5–5. Катализатор биметаллический типа R-30 с 0,6 мас. % платины, сферический с диаметром шариков 1,6 мм. Падение температуры по реакторным секциям 3, 37, 24 и 16 °С. Сферический катализатор медленно самотеком движется по реакционным секциям, проходит специальные клапанные затворы, препятствующие проникновению парогазовой смеси из расположенной выше реакторной секции в расположенную ниже секцию. Гидравлическое сопротивление движению парогазовой смеси через трубный змеевик многокамерной трубчатой печи должно быть значительно меньше гидравлического сопротивления движению этой смеси через клапанные затворы, через которые протекает вниз только сферический катализатор. Температура сырья на входе в верхнюю реакционную секцию 540 °С, соотношение водородсодержащего газа к сырью 850–950 нм³/м³ сырья, давление в верхней реакционной секции 1,4 МПа, а в нижней секции 0,9 МПа. С низа реактора непрерывно отводится примерно 0,4–0,5 % от общего объема катализатора, который направляется

в отдельно стоящий регенератор небольших размеров. Полный цикл циркуляции всего количества катализатора порядка месяца. Регенерация небольшого количества катализатора технически более проста и позволяет достигать высокого качества регенерации. Появляется возможность контроля свойств катализатора, удаления мелких фракций катализатора после его истощения и добавления в систему свежего катализатора. После регенерации катализатор пневмотранспортом (водородом) подается на верх первой реакторной секции. Производительность реакторного блока по сырью 1 млн т/год. На Нижегородском НПЗ с 2004 г. действует новая установка каталитического риформинга ЛФ-35/21-1000 с непрерывной регенерацией катализатора по лицензии фирмы «UOP».

Производство ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды (АУ) можно получать каталитическим риформингом из узких или широких бензиновых фракций (но более узких, чем при производстве высокооктановых бензинов). Из стабильного риформата АУ выделяются разными методами (экстракцией, ректификацией, адсорбцией и др.) на специальных разделительных установках. Иногда процесс риформинга комбинируют с процессом экстракции АУ как, например, в составе установки ЛГ-35-8/300, имеющей блоки гидроочистки сырья, риформинга, экстракции. Экстракцией с помощью селективного поглотителя (диэтиленгликоля, сульфолана и др.) можно выделить сумму ароматических углеводородов C_6-C_8 в объеме 30–40 % от риформата. Далее экстракт АУ в серии ректификационных колонн разделяется на бензол (5–7 %), толуол (10–15 %) и ксилолы с этилбензолом (15–18 %). Ксилолы, в свою очередь, разделяются на изомеры – параксилол, ортоксидол и метаксидол и этилбензол адсорбцией на цеолитах (процесс «Ragex» фирмы «UOP»), кристаллизацией и ректификацией. Эти мономеры используются для нефтехимических синтезов пластмасс, каучуков, красителей и др. Десароматизированный рафинат в количестве 60–70 % от стабильного риформата практически не содержит АУ, его октановое число $ОЧ_m=45-50$, он идет на получение растворителей и может использоваться также как сырье пиролиза.

Типовые установки риформинга для получения АУ: Л-35-8/300, Л-35-12/300, ЛГ-35-8/300 (62–105 °С – бензол, толуол), Л-35-13/300 (105–140 °С – ксилолы).

На Уфимском НПЗ действует комбинированная установка по производству ароматических углеводородов. Основные секции этой установки следующие:

секция 100 – ректификация прямогонного сырья для выделения фракции 85–140 °С, производительность 2,4 млн т/год;

секция 200 – гидроочистка фракции 85–140 °С до остаточного содержания серы 0,0001 мас. % при давлении 4 МПа и температуре 400 °С, соотношение водородосодержащего газа к сырью $70 \text{ м}^3/\text{м}^3$, производительность 1 млн т/год;

секция 300 – риформинг гидроочищенной фракции 85–140 °С на сферическом катализаторе при непрерывной его регенерации, среднее давление процесса 1,2 МПа, температура 540 °С, циркуляция катализатора 513 кг/ч, соотношение водородосодержащего газа к сырью $850 \text{ м}^3/\text{м}^3$, распределение катализатора по четырем реакторам 1–1,5–2,5–3;

секция 400 – экстракция бензола и толуола из риформата растворителем – сульфоланом, соотношение растворителя к риформату 3 : 1, температура 80–90 °С, давление 0,3–0,5 МПа, производительность 0,45 млн т/год;

секция 500 – гидроалкилирование толуола для получения бензола чистотой 85–90 %, температура 670–760 °С, давление 3 МПа, глубина превращения 93 %;

секция 600 – получение бензола и ксилолов из толуола с помощью реакции гидроалкилирования в среде водородсодержащего газа на платиновом катализаторе, глубина превращения 76%, температура 500 °С, давление 3 МПа;

секция 700 – адсорбционное выделение на цеолитах параксилола из смеси ксилолов с помощью процесса «Ragex» фирмы «UOP», температура адсорбции 170 °С, давление 2 МПа;

секция 800 – изомеризация смеси метаксилола и этилбензола на платиновом катализаторе в среде водородсодержащего газа с целью получения ортоксилола и параксилола, температура 400–445 °С, давление 1,4–2,4 МПа;

секция 900 – фракционирование ароматических углеводородов.

Непрерывное расширение в мире производства ароматических углеводородов (из них бензол около 60 %, а также толуол и ксилолы – пара-, орто- и метаксилон) – БТК как нефтехимического сырья достигается как на НПЗ при каталитическом риформинге, так и на НХЗ из пирококденсата пиролизных установок, а также на предприятиях коксохимии. В настоящее время наибольшим спросом на рынке пользуются бензол и параксилон. Поэтому используют также технологии взаимного превращения ароматических углеводородов, например деметилирование толуола в бензол; диспропорционирование смеси толуола и ксилолов в бензол и изомеры ксилолов; изомеризацию ксилолов. Разработаны также новые процессы получения ароматики, например, из смеси пропана и бутана (процесс дегидроциклизации).

Основные лицензиары – фирма «UOP» (США), Французский нефтяной институт (IFP) – каталитический риформинг и извлечение ароматики из риформата (катализата); фирма «Lurgi» (Германия): процесс «Аросольван» – экстрактивная ректификация смеси ароматики N-метилпирролидоном и этилгликолем и процесс «Дистанекс» – экстрактивная ректификация смеси ароматики N-метилпирролидоном; фирма «Mobil Oil» – процесс «MSTDP» для селективного диспропорционирования толуола; фирма «Uhde GmbH» (Германия) – процесс «Morphylane» экстрактивной ректификации бензина риформинга для выделения ароматических углеводородов высокой степени чистоты (например, бензол/толуол 99,95/99,98 %) с помощью высокоселективного однокомпонентного растворителя N-формилморфолина. Фирма «GTC Technology Inc.» (США) предлагает технологию «GT-BTX» современного комплекса по производству ароматических углеводородов, состоящую из ряда процессов (блоков, модулей). Например, для увеличения конечного выхода бензола и параксилола применяются трансалкилирование и диспропорционирование толуола и ароматики C₉, (процесс «GT-TransAlk» – процесс «Таморей»); при высоких температурах на катализаторе в присутствии водорода толуол и ароматика C₉ превращаются в большей степени в параксилон и бензол.

Используются алкилирование толуола метанолом (процесс «GT-TolAlk»), а также новый процесс выделения параксилола кристаллизацией (процесс «GT-CrystPX»). При этом для первичного выделения из сырья бензола, толуола и ксилолов применяется экстрактивная ректификация с использованием высокоселективного многокомпонентного растворителя патентованного состава «Тектив-100». Процесс «Таторей» реализован, в частности, на Новополюцком НПЗ. Ароматические углеводороды получают также из пирококислота пиролиза по технологиям фирм «UOP», «BASF» и др.

Спрос на суммарные ксилолы в мире был в 2005 г. около 32 млн т/год, мировое производство бензола в 2010 г. составляло примерно 35–40 млн т/год.

Конструкция реактора. Реакторы риформинга с неподвижным слоем катализатора – цилиндрические вертикальные аппараты с эллиптическими или полушаровыми днищами внутренним диаметром 2,6–4,5 м, высота слоя катализатора обычно равна одному-трем диаметрам аппарата. Рабочие давление и температура в реакторе соответственно до 5 МПа и до 550 °С. Корпус аппарата изготавливается в двух вариантах: с теплоизолированным изнутри слоем 100 мм жаростойкого торкрет-бетона, при этом температура металла стенки корпуса не более – 150–200 °С, или с горячим корпусом, изолированным только снаружи, температура металла стенки корпуса равна температуре процесса. Внутри аппарата размещена катализаторная коробка и распределительное устройство для ввода парогазового сырья. Внутреннее устройство реактора позволяет организовать аксиальное (вдоль оси аппарата) или радиальное движение сырья через слой катализатора. Сырье поступает в аппарат через верхний штуцер, а продукты реакции покидают реактор через нижний штуцер. Загрузка катализатора и монтаж внутренних устройств осуществляются через верхний штуцер большого диаметра (0,8 м), выгрузка отработанного катализатора проводится через специальный нижний штуцер. Размер сферических гранул катализатора часто равен 1,6 мм.

Для контроля температуры в слой катализатора введены три-четыре многозонные термопары. Температура стенки корпуса контролируется множеством термомпар, установленных по поверхности по высоте аппарата.

Футерованные изнутри аппараты снаружи не изолируются для контроля (в том числе визуального) температуры наружной поверхности корпуса в случае локального разрушения слоя футеровки. Аппарат устанавливается на конической опоре. Нефутерованные аппараты в 2–2,5 раза дороже, так как они изготавливаются из дорогих хромомолибденовых сталей (распространено применение биметаллических сталей), однако большие капитальные затраты окупаются надежностью эксплуатации. Футеровочные работы сложны и не исключают местных разрушений торкрет-бетона и локальных перегревов стенок реактора во время его эксплуатации. Радиальный тип реактора предпочтителен по сравнению с аксиальным типом при больших высотах слоя катализатора, так как радиальный тип обладает более низким гидравлическим сопротивлением слоя катализатора.

Совершенствование каталитического риформинга. Именно создание и внедрение новых более сложных полиметаллических катализаторов на основе платины существенно изменили технологические процессы риформинга, например снизили рабочее давление с 4 до 1 МПа, позволили повысить октановое число riformата от 80 до 100, привели к совершенно новым схемам совмещения цикла реакции с циклом регенерации применением аппаратуры с движущимся слоем катализатора. В производстве высокооктановых бензинов каталитический риформинг долго занимал ведущее место в нефтепереработке, а в производстве ароматических углеводородов C_6 - C_8 превзошел по значению другие процессы. Важную роль каталитический риформинг сохранит в будущем еще и как один из самых дешевых способов производства водорода, потребность в котором для нефтепереработки возрастает.

Однако в зарубежной нефтепереработке развитых стран бензин каталитического риформинга как компонент товарных автобензинов постепенно утрачивает свое былое значение. Если раньше получение ОЧ бензинов до 98-100 достигалось ароматизацией бензина, увеличением в составе бензина содержания бензола, толуола, ксилолов C_9 и C_{10} (ароматики), имеющих высокие значения ОЧ, то в настоящее время существенно сокращается содержание ароматических углеводородов в экологически чистых реформулированных бензинах, а содержание бензола ограничивается до 1 %. В связи с этим процесс бензинового риформинга целесообразно и необходимо сочетать с процессами удаления бензола и изомеризации легкой бензиновой фракции C_5 - 100 °С.

Все большее внимание в нефтепереработке США и Западной Европы уделяется модернизации процесса риформинга на увеличение выхода водорода без пропорционального увеличения выхода ароматических углеводородов. Наиболее рациональной промышленной моделью риформинга остается процесс с непрерывной регенерацией катализатора и вертикально друг над другом расположенными реакторами, работающими при низком давлении (0,35 МПа), который реализован в промышленности в 1971 г. фирмой «UOP». Он обеспечивает постоянно высокий (не снижающийся во времени) выход бензина с низким содержанием бензола и высоким октановым числом (ОЧ до 105), а также максимальный выход водорода при малой жесткости процесса (катализаторы серии R-230 и R-270) - процесс CCR (фирма «UOP»). По многим показателям с последним процессом конкурирует процесс риформинга «Ostanizing» (Французский нефтяной институт) с размещением четырех основных реакторов и регенератора в ряд на одной отметке с непрерывной регенерацией катализатора серий CR401 и AR501, а также аналогичный процесс фирмы «Axens» (Франция), которая имеет многочисленные лицензионные технологии гидрооблагораживания различных нефтяных фракций [22].

2.4.3.5. Гидрокрекинг и гидроочистка

Процессы переработки нефтяных фракций в присутствии водорода называются гидрогенизационными. Они протекают на поверхности гидрирующих

катализаторов в присутствии водорода при высоких значениях температуры (250–420 °C) и давления (от 2,5–3,0 вплоть до 32 МПа). Такие процессы используются для регулирования углеводородного и фракционного состава перерабатываемых нефтяных фракций, очистки их от серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, металлов и других нежелательных примесей, улучшения эксплуатационных (потребительских) характеристик нефтяных топлив, масел и сырья нефтехимии. Гидрокрекинг позволяет получать широкий ассортимент нефтепродуктов практически из *любого нефтяного сырья* путем подбора соответствующих катализаторов и рабочих условий, поэтому он является наиболее универсальным, эффективным и гибким процессом нефтепереработки. Разделение гидрогенизационных процессов на гидрокрекинг и гидроочистку довольно условно по принципу свойств применяемых катализаторов, количества используемого водорода и технологических параметров процесса (давление, температура и др.).

Например, принята следующая терминология: «гидроочистка» (Hydrotreating), «гидрооблагораживание» (Hydrotreating) и «гидрокрекинг» (Hydrocracking). Гидроочистка включает процессы, в которых не происходит существенного изменения в молекулярной структуре сырья (например, сероочистка при давлении 3–5 МПа). Гидрооблагораживание включает процессы, в которых до 10 % сырья подвергается изменению молекулярной структуры (сероочистка – деароматизация – деазотизация при давлении 6–12 МПа). Гидрокрекинг – это процессы (высокого давления – более 10 МПа и среднего давления – менее 10 МПа), в которых более 50 % сырья подвергается деструкции с уменьшением размера молекул. В 80-х годах XX в. процессы гидрооблагораживания с конверсией менее 50 % получили название *мягкого* или *легкого* гидрокрекинга, к которому стали относить промежуточные процессы с гидродеструкцией сырья от 10 до 50 % при давлениях как менее, так и более 10 МПа. Мощности установок (млн т/год) гидрокрекинга в мире равны примерно 230, а гидроочистки и гидрооблагораживания – 1380, из них в Северной Америке – соответственно 90 и 420; в Западной Европе – 50 и 320; в России и СНГ – 3 и 100 [22].

История развития промышленных гидрогенизационных процессов началась с гидрогенизации продуктов ожигения угля. Еще до Второй мировой войны Германия достигла больших успехов в производстве синтетического бензина (синтина) при гидрогенизационной переработке углей (на основе применения синтеза Фишера–Тропша) [52], а в годы Второй мировой войны Германия производила более 600 тыс. т/год синтетических жидких топлив, что покрывало большую часть потребления страны. В настоящее время мировое производство искусственного жидкого топлива на основе угля составляет около 4,5 млн т/год. После широкого промышленного внедрения каталитического риформинга, производящего в качестве побочного продукта избыточный дешёвый водород, наступает период массового распространения различных процессов гидроочистки сырьевых нефтяных фракций (кстати,

необходимой и для процессов риформинга) и товарной продукции НПЗ (бензиновые, керосиновые, дизельные и масляные фракции).

Гидрокрекинг (ГК) позволяет получать светлые нефтепродукты (бензиновые, керосиновые, дизельные фракции и сжиженные газы C_1 – C_4) практически из любого нефтяного сырья подбором соответствующих катализаторов и технологического режима процесса. Иногда термин «гидроконверсия» (Hydroconversion) используется как синоним термина гидрокрекинг (Hydrocracking). Первая установка ГК пущена в 1959 г. в США. Большинство процессов ГК предусматривает переработку дистиллятного сырья: тяжелых атмосферных и вакуумных газойлей, газойлей каталитического крекинга и коксования, а также и деасфальтизаторов. Получаемые продукты – это предельные (насыщенные) углеводородные газы, высокооктановая бензиновая фракция, низкозастывающие фракции дизельного и реактивного топлив.

Гидрокрекинг сырья, содержащего значительные количества соединений на основе серы, азота, кислорода и других элементов, обычно проводят в две ступени (рис. 2.22). На первой ступени осуществляется неглубокий *мягкий гидрокрекинг* в режиме гидроочистки от нежелательных примесей, обычно являющихся катализаторными ядами или снижающих их активность. Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам обычной гидроочистки и содержат оксиды и сульфиды никеля, кобальта, молибдена и вольфрама на разных носителях – активном оксиде алюминия, алюмосиликате или специальных цеолитах. На второй ступени подготовленное, очищенное сырье, содержащее не более 0,01 % серы и не более 0,0001 % азота, подвергается основному *жесткому гидрокрекингу* на катализаторах на основе *палладия* или *платины* на носителе – *цеолитах* типа Y.

Гидрокрекинг тяжелых газойлевых фракций применяется для получения фракций бензиновой, реактивного и дизельного топлива, а также для повышения качества масел, котельного топлива и сырья пиролиза и каталитического крекинга. Гидрокрекинг малосернистых вакуумных дистиллятов в бензин осуществляют в одну ступень на сульфидных катализаторах, стойких к отравлению гетероорганическими соединениями, при температуре 340–420 °C и давлении 10–20 МПа с выходом бензина 30–40 % и вплоть до 80–90 об. %. Если сырье содержит более 1,5 % серы и 0,003–0,015 % азота, то применяется двухступенчатый процесс с гидроочисткой сырья на первой ступени. Гидрокрекинг во второй ступени протекает при температуре 290–380 °C и давлении 7–10 МПа. Выход бензина достигает 70–120 об. % на сырье, получаемый легкий бензин до 190 °C используют как высокооктановый компонент товарных бензинов, тяжелый бензин можно направлять на риформинг. Гидрокрекинг тяжелых газойлей в средние фракции (реактивное и дизельное топливо) также проводят в одну или две ступени.

Распространены одноступенчатые процессы на катализаторах, *стойких к ядам*, при температуре 380–410 °C и давлении 12–15 МПа. Технологические параметры процесса подбираются таким образом, чтобы при невысоком вы-

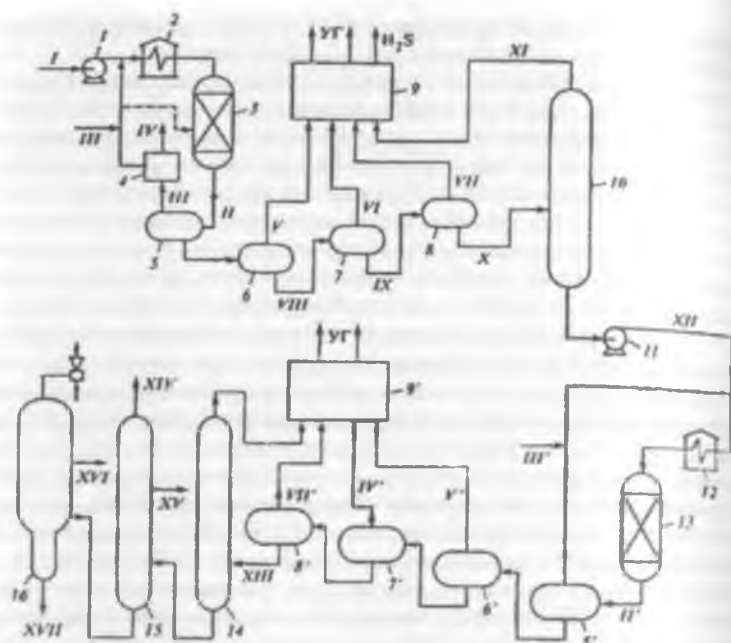


Рис. 2.22. Схема установки двухступенчатого гидрокрекинга: 1 – сырьевой насос; 2, 12 – печи 1-й и 2-й ступеней; 3, 13 – реакторы 1-й и 2-й ступеней; 4 – блок очистки ВСГ; 5 – сепаратор высокого давления; 6–8 – сепараторы среднего, полусреднего и низкого давления; 9 – блок очистки углеводородных газов; 10 – стабилизационная колонна; 11 – насос 2-й ступени; 14 – колонна стабилизации; 15 – атмосферная колонна; 16 – вакуумная колонна. Потоки: I – сырье; II – продукты реакции; III – ВСГ; IV – сероводорода; V–VII – углеводородные газы; VIII–X – жидкие фазы сепараторов; XI – газ стабилизации; XII – гидрообессеренный продукт на 2-ю ступень; XIII – конечный стабильный гидрогенизат на фракционирование; XIV–XVI – дистиллятные продукты; XVII – гудрон

ходе бензина получить до 85 % реактивного или дизельного топлива. Например, отечественный одноступенчатый процесс гидрокрекинга вакуумного газойля на цеолитсодержащем катализаторе типа ГК-8 может давать до 52 % реактивного топлива или до 70 % зимнего дизельного топлива с содержанием ароматических углеводородов 5–7 %. Гидрокрекинг вакуумных дистиллятов сернистых нефтей проводят в две ступени. Включением гидрокрекинга в технологическую схему НПЗ достигается высокая гибкость в производстве его товарной продукции.

На одной и той же установке гидрокрекинга возможны разные варианты получения бензина, реактивного или дизельного топлива изменением технологического режима гидрокрекинга и блока ректификационного фракционирования.

рования продуктов реакции. Например, бензиновый вариант производит бензиновую фракцию с выходом до 51 % на сырье и фракцию дизельного топлива 180–350 °С с выходом 25 % от сырья. Бензиповую фракцию разделяют на легкий бензин C_5-C_6 с ОЧм = 82 и тяжелый бензин C_7-C_{10} с ОЧм = 66 при содержании в них серы до 0,01 %. Фракцию C_7-C_{10} можно направить на каталитический риформинг для повышения ее октанового числа. Дизельная фракция имеет цетановое число 50–55, не более 0,01 % серы и температуру застывания не выше минус 10 °С (компонент летнего дизельного топлива).

В отличие от каталитического крекинга газы C_3-C_4 и жидкие фракции гидрокрекинга содержат только насыщенные стабильные углеводороды и практически не содержат гетероорганических соединений, они менее ароматизированы, чем газы каталитического крекинга. При реактивном топливном варианте можно получать до 41 % фракции 120–240 °С, отвечающей стандартным требованиям на реактивное топливо. При дизельном топливном варианте можно производить 47 или 67 % фракции дизельного топлива с цетановым числом около 50.

Перспективным направлением гидрокрекинга является переработка масляных фракций (вакуумных дистиллятов и деасфальтизатов). Глубокое гидрирование масляных фракций повышает их индекс вязкости от 36 до 85–140 при снижении содержания серы с 2 до 0,04–0,10 %, почти на порядок снижается коксуемость и уменьшается температура застывания. Подбирая технологический режим гидрокрекинга, можно получать базовые масляные фракции с высоким индексом вязкости практически из любых нефтей. При гидрокрекинге масляных фракций протекают реакции гидроизомеризации нормальных алканов (застывающих при более высоких температурах), поэтому гидроизомеризация понижает температуру застывания (из-за увеличения в маслах изопарафинов) и исключает необходимость операции депарафинизации масел растворителями. Гидроизомеризация керосиногазойлевых фракций на бифункциональных алюмоплатиновых катализаторах или сульфидах никеля и вольфрама на оксиде алюминия позволяет получить дизельное топливо с температурой застывания до минус 35 °С.

Гидрокрекинг, сочетающий риформинг и селективный гидрокрекинг, под названием селектоформинг увеличивает октановое число риформатов или рафината (после отделения ароматических углеводородов) на 10–15 пунктов при температуре около 360 °С, давлении 3 МПа и расходе водородсодержащего газа 1000 нм³/м³ сырья на цеолитсодержащем катализаторе с размером входных окон 0,50–0,55 нм с активными металлами платиновой группы, никеля или с оксидами или сульфидами молибдена и вольфрама. Селективным удалением из керосиновых и дизельных фракций нормальных алканов понижается температура застывания реактивных и дизельных топлив до минус 50–60 °С. Температура застывания масел может быть понижена с 6 до минус 40–50 °С.

Гидродеароматизация – основной процесс получения высококачествен-

и вторичного (с содержанием аренов до 70 %) сырья. Реактивное топливо для сверхзвуковой авиации, например марки Т-6, не должно содержать более 10 мас. % ароматических углеводородов. Поэтому *облагораживание* фракций реактивного топлива проводят гидроочисткой в режиме гидродесароматизации. Если сырье имеет меньше 0,2 % серы и меньше 0,001 % азота, то гидрокрекинг проводят в одну ступень на платиноцеолитсодержащем катализаторе при температуре 280–340 °С и давлении 4 МПа со степенью удаления (превращения) аренов до 75–90 %.

При более значительных содержаниях серы и азота в сырье гидрокрекинг осуществляют в две ступени. Вторичное сырье перерабатывают в более жестких условиях при температуре 350–400 °С и давлении 25–35 МПа. Гидрокрекинг является весьма дорогостоящим процессом (большое потребление воды, дорогое оборудование высокого давления), но он уже давно получил широкое промышленное применение. Основные его достоинства – технологическая гибкость процесса (возможность на одном оборудовании производить разные целевые продукты: бензиновые, керосиновые и дизельные фракции из самого *различного сырья*: от тяжелых бензиновых до остаточных нефтяных фракций); выход реактивного топлива увеличивается от 2–3 до 15 % на нефть, а выход зимнего дизельного топлива – от 10–15 до 100 %; высокое качество получаемых продуктов в соответствии с современными требованиями.

Процессы гидроочистки широко применяются в нефтепереработке и нефтехимии. Их используют для получения высокооктановых бензинов, для улучшения качества дизельных, реактивных и котельных топлив и нефтяных масел. Гидроочисткой удаляют из нефтяных фракций сернистые, азотистые, кислородные соединения и металлы, уменьшают содержание ароматических соединений, удаляют непредельные углеводороды путем их превращения в другие вещества и углеводороды. При этом сера, азот и кислород гидрируются практически полностью и превращаются в среде водорода в сероводород H_2S , аммиак NH_3 и воду H_2O , металлоорганические соединения разлагаются на 75–95 % с выделением свободного металла, который иногда является катализаторным ядом. Для гидроочистки используют разнообразные катализаторы, стойкие к отравлению различными ядами. Это оксиды и сульфиды дорогих металлов: никеля Ni, кобальта Co, молибдена Mo и вольфрама W на оксиде алюминия Al_2O_3 с другими добавками. В большинстве процессов гидроочистки используют алюмокобальтмолибденовые (АКМ) или алюмоникельмолибденовые (АНМ) катализаторы. Катализаторы АНМ могут иметь добавку цеолита (тип Г-35). Эти катализаторы изготавливаются обычно в виде гранул-таблеток неправильной цилиндрической формы размером 4 мм при насыпной плотности 640–740 кг/м³. При пуске реакторов катализаторы сульфидируют (процесс осернения) газовой смесью сероводорода и водорода. Катализаторы АНМ и алюмокобальтвольфрамовые (АКВ) предназначены для *глубокой* гидроочистки тяжелого высокоароматизированного сырья, шлаффинов и масел. *Регенерация* катализаторов для выжигания кокса с этих по-

вершини проводится при температуре 530 °С. Процессы гидроочистки обычно ограничиваются температурой 320–420 °С и давлением 2,5–4,0 реж 7–8 МПа. Расход водородсодержащего газа (ВСТ) изменяется от 100–600 до 1000 $\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья в зависимости от вида сырья, совершенства катализатора и параметров процесса.

Гидроочистка бензиновых фракций применяется в основном при их подготовке для каталитического риформинга. Температура гидроочистки 320–360 °С, давление 3–5 МПа, расход ВСТ 200–500 $\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья. При очистке бензиновых фракций каталитического и термического крекинга расход ВСТ больше 400–600 $\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья.

Гидроочистка керосиновых фракций проводится на более активном катализаторе при давлении до 7 МПа для уменьшения содержания серы менее 0,1 % и ароматических углеводородов до 10–18 мас. %.

Гидроочистке дизельных фракций подвергают более 80–90 % фракций при температуре 350–400 °С и давлении 3–4 МПа с расходом ВСТ 300–600 $\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья на катализаторах АКМ, степень обессеривания достигает 85–95 % и более. Для повышения цетанового числа дизельных фракций, происходящих из продуктов реакции каталитического и термического крекинга, удаляют часть ароматических углеводородов на активных катализаторах при температуре около 400 °С и давлении до 10 МПа.

Гидроочистка вакуумных дистиллятов (газойлей) для использования их в качестве сырья каталитического крекинга, гидрокрекинга и коксования (для получения малосернистого кокса) проводится при температуре 360–410 °С и давлении 4–5 МПа. При этом достигается 90–94 % обессеривания, содержание азота снижается на 20–25 %, металлов – на 75–85, аренов – на 10–12, коксумость – на 65–70 %.

Гидроочистка масел и парафинов. Гидроочистка базовых масел более совершенна, чем классическая очистка серноокислотная с контактной доочисткой масел. Гидроочистка масел проводится на катализаторах АКМ и АНМ при температуре 300–325 °С и давлении 4 МПа. Гидроочистка масел на алюможелезномолибденовом катализаторе с промоторами позволяет снизить температуру до 225–250 °С и давление до 2,7–3,0 МПа. Гидроочистка парафинов, церезинов и петролатумов проводится для снижения содержания серы, смолистых соединений, непредельных углеводородов, для улучшения цвета и стабильности (как и для масел). Процесс на катализаторах АКМ и АНМ аналогичен гидроочистке масел. Получили также применение алюмохроммолибденовые и никельвольфрамжелезные сульфидированные катализаторы.

Гидроочистка нефтяных остатков. Из нефти получают обычно 45–55 мас. % остатков (мазатов и гудронов), содержащих большие количества серо-, азот- и металлоорганических соединений, смол, асфальтенов и золы. Для вовлечения этих остатков в каталитическую переработку необходима очистка нефтяных остатков. Гидроочистка нефтяных остатков называется гидрообессериванием, хотя происходит удаление не только серы, но

и металлов, а также других нежелательных соединений. Гидрообессеривание мазутов проводят при температуре 370–430 °С и давлении 10–15 МПа на катализаторах АКМ. Выход мазута с содержанием серы до 0,3 % составляет 97–98 %. Одновременно удаляются азот, смолы, асфальтены и происходит частичное облагораживание сырья. Гидроочистка гудронов представляет собой более сложную задачу, чем гидроочистка мазутов, поскольку должна достигаться значительная деметаллизация и деасфальтизация гудронов предъявляемая или непосредственно при процессе гидрообессеривания. Особые требования предъявляются к катализаторам, так как обычные катализаторы быстро теряют активность из-за больших отложений кокса и металлов. Если кокс выжигается при регенерации, то некоторые металлы (никель, ванадий и др.) отравляют катализаторы и их активность при окислительной регенерации обычно не восстанавливается. Поэтому гидродеметаллизация остатков должна предшествовать гидроочистке, что позволяет снизить расход катализаторов гидроочистки в 3–5 раз.

Реакторы гидрокрекинга и гидроочистки с неподвижным слоем катализатора широко распространены и во многом похожи по конструкции на реакторы каталитического риформинга. Реактор — цилиндрический вертикальный аппарат со сферическими днищами диаметром от 2–3 до 5 м и высотой 10–24 и даже 40 м. При высоких давлениях процесса толщина стенки достигает 120–250 мм. Обычно используется один неподвижный слой катализатора. Но иногда в связи с выделением большого количества тепла при экзотермических реакциях гидрокрекинга возникает необходимость охлаждения внутреннего реакторного пространства вводом хладагента в каждую зону. Для этого объем реактора секционируют на 2–5 зон (секций), в каждой из которых имеется опорная колосниковая решетка для насыпания катализатора, боковые штуцера для загрузки и выгрузки катализатора, распределительные устройства для парогазовой смеси, а также штуцера и распределители для ввода хладагента — холодного циркулирующего газа для снятия тепла реакции и регулирования необходимой температуры по высоте реактора. Слой катализатора односекционного реактора имеет высоту до 3–5 м и более, а в многосекционных реакторах — до 5–7 м и более. Сырье входит в аппарат через верхний штуцер, а продукты реакции покидают реактор через нижний штуцер, проходя через специальные пакеты сеток и фарфоровых шаров для задержки катализатора. Вверху реактора устанавливаются фильтрующие устройства (система перфорированных стаканов-патрубков и металлических сеток) для улавливания продуктов коррозии из парогазового сырья. Для аппаратов высокого давления (10–32 МПа) предъявляются особые требования к конструкции корпуса и внутренних устройств.

Регенерация катализаторов проводится окислительным выжиганием кокса [46]. Регенерация во многом похожа на регенерацию катализаторов каталитического риформинга, но имеются и свои особенности. После отключения реактора от сырья снижают давление и переходят на циркуляцию с да-

мощью ВСГ. При тяжелых видах сырья промывают катализатор растворителями, бензином или дизельным топливом при температуре 200–300 °С. Потом ВСГ заменяют на инертный газ (водяной пар). В случае газовойоздушной регенерации процесс похож на регенерацию катализаторов риформинга. При паровойоздушной регенерации сначала продувают систему инертным газом до остаточного содержания водорода не выше 0,2 об. %, затем инертный газ заставляют на водяной пар с отводом его в дымовую трубу трубчатой печи при условиях, исключающих конденсацию водяного пара (температура на выходе из печи 300–350 °С, давление в реакторе около 0,3 МПа). Далее катализатор нагревают до температуры 370–420 °С выжигом кокса при концентрации кислорода в смеси не более 0,1 об. %. Увеличением расхода воздуха при концентрации кислорода до 1,0–1,5 об. % поднимается температура катализатора до 500–520 °С (но не выше 550 °С). Контролем снижения концентрации CO_2 в дымовых газах принимается решение о прекращении регенерации, которую заканчивают, когда содержание кислорода в дымовых газах становится близким к содержанию кислорода в смеси на входе в реактор. Паровоздушная регенерация более проста и протекает при низких давлениях не выше 0,3 МПа с использованием водяного пара из заводской сети. Водяной пар смешивают с воздухом и через трубчатую печь подают в реактор, дымовые газы сбрасывают в дымовую трубу трубчатой печи.

Промышленные установки гидроочистки и гидрокрекинга. Типовые установки периода 1956–1965 гг. для гидроочистки дизельных топлив были двухступенчатыми мощностью 0,9 млн т сырья/год типа Л-24-6, гидроочистка бензиновых фракций осуществлялась в отдельно стоящих блоках мощностью 0,3 млн т сырья/год. В 1965–1970 гг. внедрены установки гидроочистки различных дистиллятных фракций мощностью 1,2 млн т/год типа Л-24-7, ЛГ-24-7, ЛЧ-24-7. Бензиновые фракции очищались в блоках комбинированных установок риформинга мощностью 0,3 и 0,6 млн т/год. Керосиновые фракции очищались на установках гидроочистки дизельных топлив, предварительно дооборудованных для этих целей. С 1970 г. широко внедрялись укрупненные установки различного типа и назначения как отдельно стоящие типа Л-24-9 и ЛЧ-24-2000, так и в составе комбинированных установок ЛК-6у (секция 300) мощностью от 1 до 2 млн т/год. Технологические схемы гидроочистки реактивного и дизельного топлив во многом похожи на схему блока гидроочистки бензиновых фракций – сырья установок каталитического риформинга.

Эксплуатируются установки гидрообессеривания котельных топлив, мазута и гудронов типа 68-6 в реакторах с трехфазным кипящим слоем. Мощность установки в зависимости от сырья может изменяться от 1,25 млн т/год сернистого гудрона до 2,5 млн т/год сернистого мазута. Давление процесса равно 15 МПа, температура – 360–390 °С, расход ВСГ – 1000 нм³/м³ сырья. Катализатор АКМ применяется в виде экструдированных частиц диаметром 0,8 мм и высотой 2–4 мм. Катализатор в реакторе не регенерируется, а вы-

дится в небольшом количестве и заменяется свежей порцией один раз в 2 сут. Корпус реактора – многослойный с толщиной стенки 250 мм, масса реактора около 800 т.

Приведем названия процессов гидрокрекинга и гидроочистки зарубежных фирм [18, 38]:

Гидрокрекинг

«H-Oil» фирм «Cities Service Research» и «Hydrocarbon Research»
«Houdry-Gulf» фирм «Gulf Research» и «Houdry Process and Chemical»
«Gasoil Isomax» фирмы «Chevron Research»
«Box Isomax» фирмы «UOP»
«Unicracking» фирм «Union Oil» и «Esso Research and Engineering»
Процесс фирмы «BASF» и «IFP» (Французский нефтяной институт)

Селективный гидрокрекинг

«Selective Hydrogenation» фирмы «British Petroleum»
«Selective Hydrogenation DPG-1 и DPG-2» фирмы «Lummus»
«Selective Hydrogenation Two-Stage Unifining Process» фирмы «UOP»
«Selective Hydrogenation» фирмы «Kellogg» и такой же процесс фирмы «BASF»

Гидробессеривание дистиллятов и остатков

«Autofining» фирмы «British Petroleum»
«Hydrofining» фирмы «Esso Research and Engineering»
«Trickle Hydrodesulphurization» фирмы «Shell»
«Hydrocarbon» фирмы «UOP»
«Distillate Hydrodesulfurisation» фирмы «IFP»
«Vapor Phase Hydrotreating» фирмы «Shell»
«Ultrafining» фирмы «Standard Oil»
«Unionfining» фирмы «Union Oil»
«Residue Hydrodesulfurisation» «IFP»
Gulf HDS фирмы «Gulf Research»
«Gasoil Fining and Residfining» фирм «Union Oil» и «Esso Research and Engineering»
«Rcd Isomax» фирмы «UOP»

Гидродеароматизация

«Arofining» фирмы «Howe Baker Engineering»
«Distillate Hydrogenation» фирмы «Gulf Research and Develop.»
«Kerosine Hydrogenation» фирмы «Shell»
«Unisat» фирмы «Union Oil»
Процесс IFP для керосиновых фракций.

Современные гидрогенизационные процессы фирмы «Union Oil» [22, 23]. процесс «Юникрекинг/ДП», включающий последовательно работающие два реактора гидроочистки и селективной гидродепарафинизации для обработки сырья – дизельных фракций и вакуумных газойлей с получением низкозастывающей дизельного топлива (температура застывания иногда до минус 80 °C) с содержанием 0,002 % серы, менее 10 % ароматики на катализаторах HС-K и HС-80 при конверсии сырья 20 %; процесс «Юникрекинг» с частичной конверсией 80 % сырья – вакуумных газойлей с получением дизельного

топлива с содержанием 0,02 % серы, менее 10 % ароматики на катализаторе предварительной гидроочистки HC-K и усовершенствованном цеолитном катализаторе DHC-32, процесс может также использоваться в работе НПЗ по безининовому варианту в схеме подготовки сырья для каталитического крекинга; процесс «Юникрекинг» с полной 100 %-ной конверсией сырья — вакуумных газойлей с температурой конца кипения 550 °C с получением экологически чистых реактивных и дизельных топлив с содержанием 0,02 % серы, 4 и 9 % ароматики на аморфном сферическом катализаторе DHC-8 (цикл работы катализатора 2–3 года), обеспечивающем максимальный выход высококачественных дистиллятов, особенно дизельных топлив; процесс «Юнисар» с конверсией 10 % на новом катализаторе AS-250 для эффективного снижения содержания ароматики до 15 % в реактивных и дизельных топливах (гидроароматизация), особо рекомендуется для производства дизельных топлив из труднооблагораживаемых видов сырья, например легких газойлей каталитического крекинга и коксования; процесс «AH-Unibon» фирмы «UOP» для гидроочистки-гидрооблагораживания дизельных топлив типа AR-10 и AR-10/2 (две ступени) до содержания серы 0,01 мас. % и ароматики до 10 об. % с цетановым числом 53 при давлении процесса 12,7 и 8,5 МПа (две ступени).

Для реформулирования (контролируемой гидрообработки) нефтяных остатков в мировой практике применяются, в частности, следующие процессы [22]: гидроочистка — процесс «RCD Unionfining» фирмы «Union Oil» для уменьшения содержания серы, азота, асфальтенов, металлов и снижения коксуемости остаточного сырья (вакуумных остатков и асфальтов процессов десальтизации) с целью получения качественного малосернистого котельного топлива или для дальнейшей переработки при гидрокрекинге, коксовании, каталитическом крекинге остаточного сырья; гидроочистка — процесс «RDS/VRDS» фирмы «Chevron» по назначению похож на предыдущий процесс, при этом перерабатывается сырье вязкостью при 100 °C до 6000 мм²/с с содержанием металлов до 0,5 г/кг (для глубокой гидродеметаллизации сырья), применяется технология замены катализатора на ходу, которая дает возможность выгружать катализатор из реактора и заменить его свежим при сохранении нормального режима работы в параллельных реакторах, что позволяет перерабатывать очень тяжелое сырье с пробегом установки более года; гидрокрекинг — процесс «Aquaconversion» фирм «Intever SA», «UOP», «Foster Wheeler» обеспечивает значительное снижение вязкости (больше в сравнении с висбрекингом) тяжелых котельных топлив при более высокой конверсии сырья, а также позволяет получать водород из воды в условиях основного процесса за счет ввода в сырье вместе с водой (паром) композиции из двух катализаторов на основе благородных металлов; гидрокрекинг — процесс «LC-Fining» фирм «ABB Lummus», «Oxy Research», «British Petroleum» для обессеривания, деметаллизации, уменьшения коксуемости и конверсии вакуумных и вакуумных остатков с конверсией сырья 40–77 %, степенью

обессеривания 60–90 %, полнотой деметаллизации 50–98 % и снижением коксующести на 35–80 %, при этом в реакторе катализатор поддерживается во взвешенном состоянии восходящим потоком сырьевой жидкости (например, гудрона), смешанной с водородом; *гидрокрекинг* – процесс «Н-Ойл» (рис. 2.23) для гидрообработки остаточного и тяжелого сырья, например гудрона, в двух или трех реакторах со взвешенным слоем катализатора, по ходу процесса можно добавлять и выводить катализатор из реактора, сохраняя его активность, степень конверсии гудрона от 30 до 80 %; *гидрооблагораживание остаточного сырья* – процесс «Нусол» фирмы «Shell» использует все бункерные реакторы (один или несколько в зависимости от содержания металлов в сырье) с движущимся слоем катализатора для постоянного обновления катализатора в реакторах (0,5–2,0 % от общего количества катализатора в 1 сут), при этом могут применяться также два реактора с неподвижным слоем катализатора после бункерных реакторов, при необходимости в схему включается реактор гидрокрекинга для увеличения конверсии сырья для давлений процесса 10–20 МПа и температур 370–420 °С (рис. 2.24).

Важнейшим достижением последних лет в технологии производства бессернистых низкозастывающих реактивных и дизельных топлив и базовых высокоиндексных масел является создание гидрогенизационных процессов под названием «Изокрекинг» фирм «Chevron» совместно с фирмой «ABB

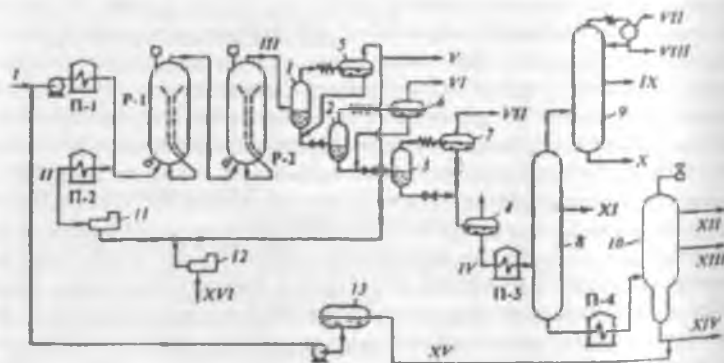


Рис. 2.23. Схема установки гидрокрекинга (процесс Н-Ойл): П-1–П-4 – трубчатые печи; Р-1, Р-2 – реакторы 1-й и 2-й ступеней; 1, 2, 3, 4 – горячие сепараторы соответственно высокого, промежуточного, среднего и низкого давления; 5, 6, 7 – холодные сепараторы соответственно высокого, промежуточного и среднего давления; 8, 9 – атмосферная и бензиновая колонны; 10 – вакуумная колонна; II, 12 – водородные компрессоры; II – емкость рецикла. Потоки: I – сырье; II – ВСТ; III – продукты реакции; IV – жидкая фаза продуктов реакции; V – отдув ВСТ; VI, VII – углеводородные газы среднего и низкого давления на блоки очистки; VIII – сжиженный газ; IX – бензин; X – керосин; XI – дизельное топливо; XII – тяжелый вакуумный газойль; XIII – вакуумный газойль; XIV, XVI – гудрон выше 550 °С; XV – рецикл

Литмис», которые проводят гидрокрекинг с конверсией 40–60 % (масляный), 50–60, 70–80 или 100 % (дизельный) вакуумных газойлей 360–550 °С или тяжелых вакуумных газойлей 420–570 °С, снижают содержание серы до 0,01–0,001 % (дизельное топливо) или до 0,005 % (масло), доводят содержание ароматики до 1–10 % в зависимости от марки катализатора (аморфно-цеолитного или цеолитного) ICR-117, 120, 139, 209 и др., количества реакционных ступеней (одной или двух), давления в реакторах (менее 10 или более 10 МПа), использования рецикловых систем, а также проводят селективную гидроизомеризацию *n*-парафинов. Этот процесс в режиме с гидроизодепарафинизацией позволяет перерабатывать тяжелые вакуумные газойли с максимальными выходами высокоиндексных смазочных масел (ИН=110–130) при одновременном получении низкозастигивающих дизельных топлив. В отличие от гидродепарафинизации, при которой *n*-парафины удаляются, в этом процессе они гидроизомеризуются. Отличительной модификацией последних лет гидрокрекинга (с высоким уровнем конверсии) является применение дополнительных технологических решений для удаления тяжелой многоядерной ароматики (ТМА) из рецикловой жидкости (горячая сепарация, селективная адсорбция ТМА и др.) в системах гидрокрекинга с рециклом. Образующаяся в процессе работы ТМА (ароматика с II и более кольцами) нежелательна в товарных продуктах, она снижает эффективность катализатора, выпадает в осадок на более холодных поверхностях аппаратуры и трубопроводов, нарушает функционирование установки [24].

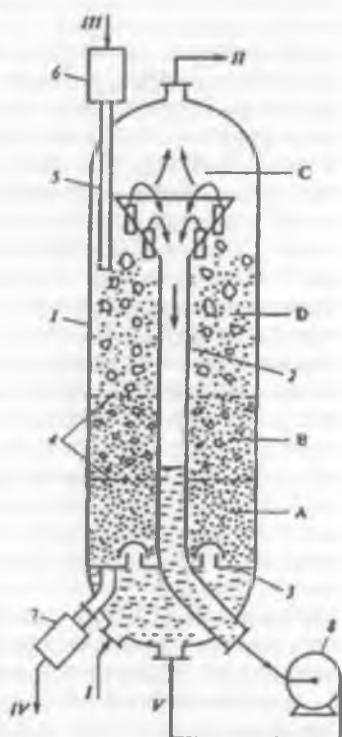


Рис. 2.24. Реактор гидрокрекинга (процесс H-Oil): 1 – корпус; 2 – центральная труба для сепарации паров от жидкости и примесей катализатора; 3 – распределительная тарелка; 4 – решетки; 5 – труба для ввода свежего катализатора; 6, 7 – шлюзовые камеры; 8 – насос. Потoki: I – сырье; II – продукты реакции; III – свежий катализатор; IV – отравленный катализатор; V – циркулирующая жидкость; А – слой кипящего катализатора; В – суспендированный слой; С – зона сепарации жидкости, D – тройной слой (газ-жидкость-катализатор)

2.4.3.6. Алкилирование

В качестве высокооктановых компонентов товарных бензинов широко используются продукты алкилирования изобутана (изоалкана). Эти продукты (алкилаты) получают алкилированием изобутана некоторыми олефиновыми углеводородами (бутиленами, пропиленом, этиленом) с использованием жидких катализаторов. Алкилирование изобутана осуществляется таким образом, чтобы получить другой изоалкан, имеющий наибольшее октановое число (ОЧ), например изооктан, изогептан, изогексан и изопентан. Например, по данным 2007 г. в общем бензиновом фонде доля высокооктановых алкилатов составляла в США около 11,2 об. % при 34,0 % бензинов каталитического реформинга, в странах Западной Европы соответственно 5,0 и 48,2 и в России соответственно 0,3 и 54,1 об. %. В настоящее время алкилат стал важнейшим безлимитным компонентом приготовления бензинов, содержание которых можно значительно увеличивать, не нарушая требований спецификаций на реформулированные экологически чистые бензины. Современное алкилирование — это не только процесс *повышения октанового числа* бензина при снижении в нем ароматики, но и процесс *понижения его испаряемости* [22].

С другой стороны, установки алкилирования необходимы на НПЗ также для использования образующихся ресурсов легких углеводородных предельных и непредельных газов. Из алканов метан и этан в реакцию не вступают, поэтому практическое значение имеют реакции углеводородов C_3-C_5 , из них наиболее легко алкилируется *изобутан*. Поэтому на современных установках алкилирования исходным сырьем является изобутан, в качестве олефинов чаще используют *бутилены и пропилен*.

Алкилирование протекает с выделением теплоты реакции и желательно при невысоких температурах и давлении процесса 0,1–0,6 МПа. Применяют *жидкие катализаторы*: серную кислоту H_2SO_4 концентрацией 96–98 %, фтористоводородную кислоту HF, хлористый алюминий $AlCl_3$. Сернокислотное алкилирование внедрено в США в 1938 г., а в СССР в 1942 г. В мире на НПЗ эксплуатируется более 220 установок алкилирования, в том числе 120 установок фтористоводородного алкилирования, при общей мощности установок около 80 млн т/год, в том числе в Северной Америке 72 %, в Западной Европе 12, в России и СНГ 0,5 % [22]. Единичная мощность установок сернокислотного алкилирования от 0,15 до 1,50 млн т алкилата в год, мощность установок фтористоводородного алкилирования от 0,05 до 0,50 млн т алкилата в год. За рубежом эксплуатируются также установки алкилирования изобутана этиленом на хлористом алюминии $AlCl_3$ (процессы фирм «Phillips Petroleum», «Shell» и др.) при температуре 50–60 °C с получением алкилатов с $OCH=99-102$.

Самостоятельное значение имеют также разнообразные процессы алкилирования, применяемые в разных нефтехимических синтезах, например алкилирование ароматических углеводородов для получения этилбензола, изопропилбензола, винилтолуола.

Сернистокислотное алкилирование — распространенный процесс алкилирования, он применяется на типовых установках 25–6 мощностью около 0,1 млн т сырья в год. Сырьем обычно является *бутан-бутиленовая фракция* (ББФ), вырабатываемая на газофракционирующих установках (ГФУ или АГФУ) из газов каталитического крекинга и коксования. В сырьевой фракции содержится алкан-изобутан и бутилены-олефины. Рекомендуют иметь в сырье 1,2 т изобутана на каждую 1 т бутилена, если в сырье этого соотношения нет, то в реактор добавляют дополнительной циркулирующий изобутан со стороны. В сырьевые ресурсы алкилирования необходимо в принципе больше вовлечь также *пропан-пропиленовую фракцию* (ППФ) с обязательным дополнительным вводом в реактор изобутана. В сырье не допускается присутствия воды, сернистых и азотистых соединений, которые удаляются при необходимости щелочной очисткой и водной промывкой с последующей адсорбционной осушкой жидкости на оксиде алюминия и цеолитах, что заметно снижает расход катализатора — концентрированной серной кислоты. Получаемый в результате реакции нестабильный алкилат обычно разделяют на *легкий алкилат* — высокооктановый компонент (плотность 700–715 кг/м³, температура выкипания 50–170 °С, ОЧн=94–99) товарных бензинов и на *тяжелый алкилат*, используемый как компонент товарных дизельных топлив. Температура реакции поддерживается в интервале 5–15 °С, меньшие температуры повышают вязкость серной кислоты и требуют увеличения электроэнергии на перемешивание сырья и кислоты в реакторе.

Алкилирование жидкого сырья в присутствии жидкого катализатора осуществляется в реакторе, имеющем мощное перемешивающее устройство. *Реактор горизонтального типа* был предложен фирмой «Stratford Engineering». На отечественных установках обычно применяется практически аналогичный реактор вертикального или горизонтального типа. В реакторе (контакторе, алкилаторе) вертикального типа имеется трубный пучок в виде грубок «Фильде», концентрически расположенных одна в другой. Трубки большего диаметра закрыты с одного конца, другой конец трубок большего диаметра развальцован (закреплен) в трубной решетке, один конец трубок меньшего диаметра развальцован в другой трубной решетке. В трубки меньшего диаметра поступает *внешний хладогент* — жидкий аммиак, который испаряется в трубках и покидает реактор в газообразном состоянии, отводя при этом тепло реакции и поддерживая температуру процесса на уровне 5–15 °С.

В горизонтальном реакторе диаметром 2,1 м трубный пучок длиной около 6 м и поверхностью 650 м² выполнен из U-образных трубок диаметром 25×2 мм, концы которых развальцованы в одной трубной решетке. Трубный пучок закрыт цилиндрическим кожухом диаметром 1,6 м, внутри которого установлена *пропеллерная мешалка* — насос производительностью 10 000 м³/ч со скоростью вращения пропеллера 500 об/мин с внешним приводом от электродвигателя (мощность около 180 кВт и скорость вращения 3000 об/мин) или от паровой турбины. Мешалка создает интенсивную циркуляцию для

тщательного смешивания сырья и серной кислоты внутри трубного пучка и между кожухом и корпусом аппарата (высота аппарата около 10 м). В горизонтальном реакторе проще решается конструкция трубного пучка и внешнего привода (из-за отсутствия дорогого и сложного углового редуктора). Расход серной кислоты около 45–250 кг/м³ алкилата. Горизонтальные реакторы эффективнее вертикальных, в них температура процесса на 7–8 °С меньше, чем в вертикальных реакторах, которые не строят в США с 1945 г.

Наиболее эффективны *каскадные самоохлаждающиеся реакторы* алкилирования в виде горизонтального цилиндрического аппарата фирмы «Kellogg». Внутри реактора вертикальными L-образными перегородками с переливными создаются 5–8 реакционных зон (секций), в каждой из которых устанавливается небольшой вертикальный цилиндрический контактор – перемешивающее устройство с пропеллерным насосом и индивидуальным электроприводом. Основное преимущество такого реактора состоит в съеме тепла реакции за счет частичного испарения легких углеводородов сырьевой смеси.

За реакционными зонами имеются обычно две отстойные зоны (секции). В последовательно соединенных реакционных зонах происходит смешение сырья, серной кислоты и рецикла – изобутана, испарение части жидких углеводородов и реакция алкилирования. Испаряющиеся углеводороды охлаждают реакционное пространство, забираются с верха реакционных зон, сжимаются в компрессоре, конденсируются и в виде жидкости вновь поступают в реакционные зоны реактора. Сырье вводится параллельными потоками во все реакционные зоны. Продукты реакции перетекают из одной реакционной зоны в другую и поступают в отстойные зоны для отделения серной кислоты от образовавшегося алкилата. Серная кислота следует на регенерацию, а алкилат – на фракционирование на легкий и тяжелый алкилаты.

Каскадные реакторы отличаются от трубчатых более простой конструкцией и повышенной производительностью, например два каскадных алкилятора диаметром 3,5 м и длиной около 22 м обслуживают установку производительностью 250 тыс. т алкилата в год. В каскадном реакторе расход серной кислоты зависит от качества сырья и технологического режима и обычно в 2 раза меньше, чем в вертикальном реакторе. При переработке ББФ из газов каталитического крекинга получают примерно 77 % легкого алкилата и до 4 % тяжелого алкилата, а из сырья – смеси ББФ и ППФ получают около 67 % легкого алкилата и 6 % тяжелого алкилата при циркуляции до 16 % изобутана.

Фтористоводородное алкилирование более эффективно по сравнению с сернокислотным алкилированием. Процесс протекает при температуре 25–40 °С, т. е. при водяном охлаждении реактора, и не требует более сложного внешнего аммиачного цикла охлаждения, как в вертикальных и горизонтальных сернокислотных алкиляторах, или цикла самоохлаждения испаряющимися углеводородами, как в горизонтальном каскадном алкиляторе (требующего также отдельную компрессорную систему). Фтористоводородная кислота концентрацией 85–90 % более селективна, значительно меньше окисляет сырье

плотность примерно в 2 раза меньше, чем серной кислоты, поэтому применение пониженный расход кислоты (0,7–1,0 кг на 1 м³ алкилата). Перемешивание сырьевых смесей осуществляется эффективнее и проще, конструкция реактора упрощается (нет сложных перемешивающих устройств), габариты реактора уменьшаются, отделение кислоты от продуктов реакции происходит простым отстоем. Время реакционного контакта сернокислотного алкилирования 20–30 мин, а при фтористоводородном алкилировании оно в 1,5–3 раза меньше, и алкилат имеет октановое число на 2–3 пункта больше.

Очень высокие токсичность и коррозионная агрессивность фтороводорода перед серной кислотой ограничивают применение фтористоводородного алкилирования. Основные разработчики процесса и оборудования установок фтористоводородного алкилирования – фирмы «UOP», «Phillips Petroleum», «Texaco», «Mobil» для повышения безопасности внедряют различные добавки для снижения летучести HF и возможности образования аэрозолей HF и их выбросов. Процесс фтористоводородного алкилирования фирмы «Phillips Petroleum» используется на Мозырском НПЗ.

На промышленной установке имеются блок подготовки очистки сырья, реакторный блок, блок очистки продуктов реакции и блок фракционирования жидких углеводородов. В блоке очистки сырья щелочной очисткой и водной промывкой из сырья удаляются сернистые (сероводород и меркаптаны) и азотистые соединения. Отделение воды от жидкого сырья проводится в водоотделителях, отстойниках и электроотделителях и затем адсорбционной очисткой на оксиде алюминия и цеолитах осуществляется глубокая осушка сырья. Затем сырье поступает в реакторное отделение, в котором может быть один или несколько (до 10) реакторов. В сырьевой емкости сырье смешивается с циркулирующим изобутаном и насосом через теплообменник и холодильник поступает в реактор. Одновременно с сырьем в реактор вводится серная кислота.

Продукты реакции из реактора поступают в отстойник – сепаратор для отделения серной кислоты, которая насосом возвращается в реактор, а углеводородные продукты реакции через теплообменник направляются в блок очистки. В блоке очистки жидкие продукты реакции отделяются от примесей (капель и брызг) серной кислоты и продуктов реакции – углеводородов серной кислотой с помощью щелочной очистки и водной промывки, а также адсорбционной очистки (естественными глинами, активными углями и другими адсорбентами). Хладагент – аммиак газообразный проходит аммиачный холодильный цикл (компрессор, конденсатор, емкости, дроссели и др.), конденсируется в трубном пучке (испаритель-холодильник) реактора и в виде газа всасывается на всасывание компрессора. Очищенная продуктовая углеводородная смесь в блоке фракционирования в ряде ректификационных колонн (изобутановой, пропановой, бутановой, фракционирования нестабильного алкилата) разделяется на фракции изобутана, пропана, бутана-пентана, легкого и тяжелого алкилатов.

Важнейшим достижением последних лет в производстве алкилатов являются новые процессы алкилирования на твердом катализаторе. Например, фирма «Haldor Topsøe» (Дания) разработала способ алкилирования в подвижном слое кислотного катализатора на твердом носителе, устраняющий основной недостаток алкилирования в неподвижном слое катализатора – трудность его регенерации при быстрой отработке. При этом возможен широкий диапазон изменения количества сырья, температура процесса от 0 до 15 °С, достигается высокий октановый индекс алкилата.

Фирмы «Сопос» (США) и «Neste» (Финляндия) разработали промышленный процесс алкилирования на твердом катализаторе, который позволяет отказаться от используемых в настоящее время установок на опасных жидких катализаторах H_2SO_4 и HF, характеризующихся вредными отходами и опасными выбросами кислоты, требующих тщательной и дорогой утилизации. Процесс позволяет применить аналогичные решения при реконструкции действующих кислотных установок алкилирования с переводом их на твердые катализаторы.

Фирмы «Lummus Technology», «Albertmarie Catalysts» и «Neste» продают процесс «AlkyClean» (2006 г.) на твердокислотном катализаторе. В вертикальном контакторе-реакторе осуществляется как основной процесс, так и регенерация катализатора потоком изобутана и водорода, производительность установки 5900 м³/сут.

Фирма «UOP» также создала процесс алкилирования «Alkylen» на твердом суперкислотном катализаторе. Новая технология обеспечивает непрерывное поддержание активности и селективности катализатора. Очищенное олефиновое сырье и циркулирующий изобутан смешиваются с реактивированным катализатором в нижней части лифт-реактора. Реагирующие компоненты и катализатор поднимаются по центральному стояку, в котором протекает алкилирование. Выйдя из лифт-реактора, катализатор отделяется от жидких углеводородов и медленно опускается в холодном кольцевом пространстве зоны реактивации вертикального реактора. Во взвешенный слой катализатора в зоне реактивации вводится изобутан в смеси с водородом. В зоне реактивации происходит практически полная регенерация катализатора. Часть недостаточно активированного катализатора направляется в отдельный аппарат для удаления водородом отложений полимеров на катализаторе. Полностью активированный катализатор поступает в нижнюю часть лифт-реактора [22].

Известные промышленные процессы алкилирования зарубежных фирм [18, 22]: «Cascade Sulfuric Acid Alkylation» фирмы «Kellogg», температура 5–10 °С, давление 0,1–0,3 МПа;

«Effluent Refrigeration Alkylation» фирмы «Stratford Engineering», температура 5–10 °С, давление 0,3 МПа, серная кислота;

«HF Alkylation» фирмы «UOP», температура 20–40 °С, давление 1,4 МПа, фтороводород;

«HF Alkylation» фирмы «Phillips Petroleum», температура 20–40 °С, давление 1,4 МПа, фтороводород.

«DIP» фирмы «Phillips Petroleum», катализатор $AlCl_3$, активированный соляной кислотой HCl;

процесс фирмы «Экхон-Mobil», каскадные самоохлаждающиеся реакторы, температура до 4 °С, низкое давление, октановый индекс алкилата 95, серная кислота, расход кислоты 54 кг/м³ алкилата, мощность установки от 320 до 4770 м³/сут.

2.4.3.7. Изомеризация

Реакции каталитической изомеризации легких нормальных алканов широко распространены в нефтепереработке для получения изомеризатов – высокооктанового компонента товарных бензинов. Изомеризация превращает сырье – легкие алканы C_4 – C_6 в изопарафины с высоким октановым числом. Применяют процессы изомеризации н-бутана в изобутан, являющийся сырьем алкилирования; н-пентана в изопентан, н-гексана в изогексан, пентан-гексановой фракции в смесь изопентана и изогексана, которые имеют высокие октановые числа. В современных высококачественных бензинах должно содержаться 20–30 мас. % изопарафинов. Реакции изомеризации происходят частично в процессах гидрокрекинга (изомеризация алканов), они имеют также самостоятельное и широкое распространение в нефтехимических синтезах (изомеризация алканов, циклоалканов, ароматических углеводородов и др.). Самым активным жидким катализатором изомеризации на первых промышленных установках был хлористый алюминий $AlCl_3$, на котором процесс осуществлялся при температуре около 100 °С. Однако этот катализатор был недостаточно селективен, вызывал побочные реакции (крекинг и др.), был высококоррозионен, поэтому его использование прекратилось.

Широкое применение в промышленности в настоящее время имеют бифункциональные катализаторы металл-носитель, содержащие до 0,2–1,0 % дорогих металлов платины Pt или палладия Pd на оксиде алюминия Al_2O_3 типа катализаторов риформинга. Носитель дополнительно активируют галогеновыми промоторами в количестве 1–2 % фтора или хлора, в качестве носителя используют также аморфные и кристаллитические (цеолиты типа Y) алюмосиликаты. Для уменьшения коксообразования процесс проводят в присутствии водорода при давлении 1,4–4,0 МПа и температуре 230–380 °С (высокотемпературная изомеризация). Водород в реакциях изомеризации нормальных бутана, пентана и гексана не участвует и не расходуется. Увеличение активности катализаторов содержанием хлора до 7–10 % позволяет снижать температуру процесса до 100–200 °С (низкотемпературная изомеризация). Современные катализаторы требуют глубокой очистки сырья и водородосодержащего газа от примесей нежелательных и отравляющих катализатор сернистых, азотистых и кислородных соединений и воды.

Сырье и катализаторы при изомеризации составляют 30–40 %, поэтому обычно (но не всегда) предусматривается рециркуляция не-

прореагировавшей части сырья (остатка), для чего остаток подвергается фракционированию для выделения нормальных алканов и возвращения их в реактор. При изомеризации протекают и *нежелательные* реакции, такие как частичный крекинг пентана и изопентана и небольшое коксообразование, требующие (хотя не для всех катализаторов) периодической регенерации катализатора. Сырьем установок изомеризации служат прямогонные бензины НК - 62 °С или НК - 70 °С, содержащие обычно 65-70 % пентанов, в том числе 35-45 % н-пентана, а также бутаны и гексаны. Лучшим сырьем являются фракции н-пентана и/или н-гексана, а также их смеси.

Продукцией установок являются (в зависимости от сложности схемы установки) изомеризаты разного состава с ОЧи от 79-82 до 91-92, октановое число которых увеличивается с помощью специальных технических решений, таких как деизопентанизация сырья перед изомеризацией, фракционирование изомеризата и рециркуляция н-пентана - ОЧи 84-86; адсорбционное разделение на цеолитах изомеризата и рециркуляция выделенных н-алканов - ОЧи 88-89; рециркуляция н-алканов, выделенных адсорбцией на цеолитах, и рециркуляция метилпентана - изо-С₆H₁₄, выделенного с низа ректификационной колонны при получении товарного изомеризата - ОЧи 91-92. Выход товарного изомеризата обычно в пределах 90-98 %. Иногда полученный изомеризат разделяют на разные фракции, например изопентановую, изогексановую, гексановую и др. Поэтому схемы промышленных установок могут сильно различаться схемой блока ректификации как исходного сырья, так и продуктов реакции.

Блок изомеризации обычно представлен одним *реактором* - вертикальным цилиндрическим аппаратом со слоем неподвижного катализатора в виде сферических частиц или экструдированных цилиндров размером около 1,6 мм. Конструкция реакторов изомеризации во многом похожа на конструкции реакторов гидроочистки или риформинга. При необходимости сырье изомеризации подвергается гидроочистке от нежелательных примесей и осушке от примесей воды.

Промышленная установка изомеризации. Поступающее на установку сырье фракционируется совместно со стабильным изомеризатом. Смесь разделяется в изопентановой колонне на верхний продукт - фракцию изопентана и бутана и нижний продукт - фракцию н-пентана и гексанов. В следующих ректификационных колоннах получают фракцию изопентана и бутановую фракцию, а также фракцию н-пентана, направляемую на изомеризацию, и фракцию гексанов, которая в другой колонне разделяется на фракции н-гексана, подаваемого на изомеризацию, и фракцию изогексана. Конденсация и охлаждение верхних продуктов ректификационных колонн осуществляются в аппаратах воздушного охлаждения, паровое орошение в низ колонн проводится с помощью испарителей с паровым пространством, подогреваемых водяным паром. Фракции н-пентана и н-гексана могут раздельно подаваться

или в виде смеси н-пентана и н-гексана поступать в один реактор изомеризации. Сырье перед реактором предварительно смешивается с водородсодержащим газом и нагревается в теплообменниках и трубчатой печи. Газообразные продукты реакции после реактора охлаждаются в теплообменнике и холодоноситель смешивается со свежим водородсодержащим газом, осушается на цеолитах и адсорбере, сжимается в компрессоре и направляется на смешение с сырьем реактора. Нестабильный изомеризат в стабилизационной ректификационной колонне отделяется от углеводородного газа, а нижний продукт колонны — стабильный изомеризат направляется на фракционирование в блок ректификации. Катализатор изомеризации в зависимости от его свойств и активности периодически (обычно один раз в полгода) подвергается окислительной регенерации, аналогичной регенерации катализаторов риформинга.

Известны промышленные процессы изомеризации следующих зарубежных фирм [18]:

«Репех» фирмы «UOP», температура 370–480 °С, давление 2–7 МПа, катализатор, содержащий платину, не регенерируется, отдельные реакторы для н-С₅ и н-С₆, мощный блок ректификации, возможен рецикл н-С₅, рецикла н-С₆ нет, другой катализатор с благородным металлом снижает температуру изомеризации до 100–250 °С, без рецикла, сырье н-С₅ или н-С₆ или их смесь, иногда процесс Репех комбинируют с процессом «Platforming» (риформинг);

«Pentafining» фирмы «Atlantic Richfield» в комбинации с процессом «Calforming» (риформинг), температура 430–480 °С, давление 2–5 МПа, катализатор, содержащий платину, стоек к примесям азотистых соединений и воды, простая регенерация паровоздушной смесью;

«Iso-Kel» фирмы «Kellogg», температура 370–450 °С, давление 0,7–5,0 МПа, катализатор с благородным металлом не регенерируется (хотя регенерация возможна);

«Isomerge» фирмы «Pure Oil», температура меньше 400 °С, давление меньше 3,5 МПа, катализатор не содержит благородного металла, можно перерабатывать одновременно фракции н-С₅, н-С₆ и н-С₇, мощный ректификационный блок;

«Isomerisation» фирмы «British Petroleum», температура 120–160 °С, давление 1,8–7,5 МПа, сырье: н-С₅, н-С₆ и прямогонные бензины, катализатор содержит платину;

«Volu-met» фирмы «UOP», температура 95 °С, давление 1,6–2,5 МПа, катализатор содержит платину, сырье н-С₄ превращается в изобутан — сырье алкилирования;

«Alumet» фирмы «Standard Oil», температура 120 °С, давление 5–6 МПа, катализатор AlCl₃;

«Liquid Phase Isomerisation» фирмы «Shell», температура 80–100 °С, давление 2,1 МПа, катализатор AlCl₃;

низкотемпературный процесс фирмы «Esso Research», температура 25–50 °С, без рецикла, катализатор AlCl₃;

В мировой нефтепереработке суммарная мощность установок изомеризации постоянно растет и примерно равна 55 млн т/год, из них более 50 % в Северной Америке, 32 % в Западной Европе и 2 % в России и СНГ [22]. За последние 10 лет подросло производство высокооктановых и экологически чистых компонентов

бензина, в том числе для повышения октановых чисел легкой бензиновой фракции $C_3 - 100^\circ\text{C}$ путем перегруппировки молекулярной структуры *n*-парафинов в их изомеры с более высокими октановыми числами. Проекты технологий изомеризации основных разработчиков – фирмы «UOP» и Французского нефтяного института (IFP) – представляют широкий выбор вариантов переработки исходного сырья.

Изомеризация фирмы «UOP»: процесс «Репех» в атмосфере водорода на неподвижном катализаторе увеличивает ОЧ до 82–84 (без рецикла угасодородов) или до 87–93 (с рециклом непревращенных *n*-парафинов); для организации рецикла возможны разные системы разделения компонентов: процесс «IsoSiv» – адсорбция изомеров на молекулярных ситах (цеолитах) в паровой фазе и процесс «Molex» – адсорбция изомеров на молекулярных ситах в жидкой фазе. Производительность установки 1600 м³/сут.

Изомеризация IFP также предполагает разные варианты на двух катализаторах (цеолитном и алюмохлоридном): без рецикла для небольшого повышения ОЧ; с рециклом для существенного увеличения ОЧ – процесс «Prosoft Isom»; с рециклом для максимального увеличения ОЧ – процесс «Hexsoft Isom» (применяется адсорбция изопарафинов для их отделения от *n*-парафинов на молекулярных ситах). Производительность установки 800 м³/сут.

Значимость изомеризации в структуре современных технологических схем получения автобензинов все более возрастает.

2.4.4. Очистка топливных и масляных фракций

Большинство промежуточных нефтяных фракций переработки нефти обычно содержит всевозможные и в разном количестве нежелательные примеси, которые удаляются разнообразными процессами их очистки. Назовем цели и методы очистки нефтепродуктов в зависимости от их происхождения и направлений их дальнейшего применения.

Дистилляты первичной переработки нефти могут содержать нежелательные примеси: сернистые, азотистые, кислородные соединения (сера, сероводород, меркаптаны, сульфиды, нафтеновые кислоты, нефтяные фенолы, смолисто-асфальтеновые вещества и др.) и многие металлы. Частичное или практически полное удаление этих соединений в зависимости от начального содержания примесей и необходимого конечного их содержания производят щелочной очисткой, каталитической демеркаптанизацией и гидроочисткой.

Для получения топливных и масляных фракций с низкой температурой застывания применяют разные процессы депарафинизации для удаления жидких парафинов (сырье нефтехимии и микробиологических производств) из средних дистиллятов и твердых парафинов (сырье для парафинов) из масляных фракций. Методы депарафинизации разнообразны: низкотемпературная кристаллизация твердых парафинов в отсутствие или в присутствии разных избирательных растворителей, карбамидная депарафинизация с ис-

использованием карбамида (мочевины), адсорбционная депарафинизация нормальных парафинов на цеолитах.

Бензиновые фракции крекинга должны очищаться не только от сернистых соединений, но и от алкадиенов и непредельных циклических углеводородов, которые полимеризуются с образованием смолистых веществ, для этого применяют сернокислотную очистку, различные каталитические методы и адсорбционную очистку.

При получении высококачественных нефтяных масел используют комплекс различных методов очистки для последовательного многоступенчатого удаления асфальтосмолистых, сернистых и непредельных соединений парафинов применяют разные процессы деасфальтизации, депарафинизации, селективной очистки и гидроочистки с применением экстракционных, адсорбционных и гидрогенизационных методов.

Процессы сернокислотной и щелочной очистки образуют большие количества трудноперерабатываемых жидких отходов производства – сернисто-щелочных стоков и кислых гудронов, обезвреживание и утилизация которых представляют ряд непростых технико-экономических проблем. Высокие экологические требования к работе предприятий нефтепереработки и нефтехимии, а также современные принципиально новые тенденции создания практически безотходных химических производств заставляют исключать или сводить до минимума вредные газовые выбросы в атмосферу и жидкие отходы (нефтяные шламы, кислые гудроны, сернисто-щелочные стоки и др.). Поэтому современные гидрогенизационные каталитические процессы очистки давно уже вытеснили практически повсюду старые методы очистки нефтепродуктов (особенно с применением серной кислоты, щелочи, фенола, фурфурола).

Масляные фракции – сырье для базовых масел получают вакуумной ректификацией мазута, при этом боковые отборы вакуумной ректификационной колонны называются дистиллятными масляными фракциями – маловязкой 350–420 °C и вязкой 420–500 °C или более узкими фракциями для получения базовых масел, например типа SAE 10, SAE 20, SAE 30 и SAE 40, а масляные фракции выше 500 °C, получаемые из гудрона, называются остаточными масляными фракциями, например, для получения базовых масел типа брайт-сток (Bright Stock).

Прямогонные масляные фракции превращаются в качественные базовые масла путем последовательного осуществления разных методов очистки. Для удаления из очищаемых масляных фракций комплекса разнообразных нежелательных соединений путем обессеривания, деасфальтизации, депарафинизации, дезароматизации применяют разные химические реагенты (серную кислоту, щелочи, карбамид и др.), растворители (фурфурол, фенол, ацетон, бензол, толуол, крезолы, бензиновые фракции, сжиженный пропан, их различные смеси, а также ди- и триэтиленгликоль, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид и др.), адсорбенты (обесивающие глины, цеолиты и др.) и ката-

лизаторы (жидкие растворы и твердые вещества). Для осуществления разных методов очистки применяются процессы смешения, отстаивания, адсорбции, экстракции, азеотропной ректификации, фильтрации, кристаллизации, воздействия электрического поля и др. В последние годы в развитых странах растворители фурфурол и фенол на установках селективной экстракции заменяются на *N*-метилпирролидон как более эффективный и менее вредный экстрагент высокоиндексных масел [22]. Отдельной перспективной группой процессов очистки являются гидрогенизационные каталитические процессы (гидроочистка, гидрокрекинг), которые радикальным образом видоизменили структуру производства масел и, главное, позволили достичь необычно высокого их качества.

Смешением разных базовых масел получают широкий ассортимент масел различного назначения, при этом обязательной операцией является добавление в товарные масла разнообразных присадок (добавок), которые позволяют улучшить ряд эксплуатационных свойств масел, а также понизить глубину некоторых применяемых процессов очистки масляных фракций или иногда даже исключить из процесса подготовки масел отдельные процессы очистки, например, от сернистых соединений, от ароматических углеводородов, а депрессорные присадки позволяют иногда производить менее глубокую депарафинизацию масел.

Далее поясним только некоторые процессы очистки масляных фракций, поскольку современное производство масел представляет собой сложнейший комплекс промышленных процессов, который может существенно отличаться друг от друга на разных НПЗ.

Количество фракционируемых масляных фракций и их интервалы выкипания зависят от применяемой технологии производства масел на каждом НПЗ. Производство остаточных базовых масел сложнее, чем производство дистиллятных базовых масел. Количество стадий (ступеней) очистки масляных фракций из парафинистых нефтей гораздо меньше, чем при получении базовых масел из сернистых нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. Возможность применения процессов гидроочистки, а также гидрокрекинга и гидроизомеризации масляных фракций позволяет видоизменить структуру производства масел и сократить число стадий старых классических способов очистки масляных фракций. Из масляных фракций необходимо удалять полностью или частично все кислые соединения, непредельные углеводороды, сернистые и смолистые соединения, полициклические ароматические углеводороды (арены), твердые парафинистые углеводороды. При очистке от смолистых соединений цвет масел становится светлее. Удаление смолистых веществ и полициклических аренов снижает коксуемость и повышает индекс вязкости масел. Удаление смолистых и непредельных соединений повышает термическую стабильность масел. Очистка масел от кислых и сернистых соединений понижает коррозионную активность масел. Уменьшение содержания твердых парафинов снижает температуру за-

ствания масел. Нет одного универсального процесса очистки одновременно от всех этих нежелательных соединений (НС), поэтому производят очистку масляных фракций ступенчато, последовательно с применением разных по своей природе процессов: химических — кислотная и щелочная очистка от НС; физических — экстракция НС растворителями, выделение и осаждение НС при низких температурах, адсорбция НС; гидрогенизационных каталитических процессов.

Гидроочистки применяется в различном сочетании с другими классическими процессами масляного производства в зависимости от качества масляных фракций и предъявляемых требований к товарным маслам. Обычно масляные фракции подвергаются гидроочистке после очистки избирательными растворителями. В этом случае гидроочистка заменяет адсорбционную контактную очистку отбеливающими глинами или перколяцию другими адсорбентами и является гидроочисткой масел. Гидроочистке подвергают депарафинированные дистиллятные масла — *рифинаты* после экстрактивной очистки масляных фракций фенолом или фурфуролом, которые в развитых странах заменены более эффективными и менее токсичными растворителями, например прежде всего *N*-метилпиirroлидоном. Гидроочистке можно подвергать и депарафинированные *остаточные* масла после их деасфальтизации пропаном и фенольной очистки. Кроме того, гидроочистка может осуществляться до и вместо селективной очистки. Например, установка гидроочистки дистиллятных и остаточных масляных фракций имеет три параллельных блока мощностью по 120 тыс. т/год каждый. Блоки могут перерабатывать как одинаковое, так и разное масляное сырье одновременно. В реакторах применяются неподвижные слои таблетированного алюмокобальтмолибденового (АКМ) или алюмоникельмолибденового (АНМ) катализаторов. Расход водородсодержащего газа (ВСГ) 125–300 $\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья, температура в реакторе 250–325 °С, давление 3,5–4,0 МПа. Газовоздушная регенерация катализатора проводится при температуре 550 °С и давлении 4 МПа в течение 30 ч. Отбор очищенных дистиллятных и остаточных масел до 98 мас. % (см. также раздел 2.4.3.5). Предварительная гидроочистка масляных дистиллятов и деасфальтизаторов остаточных масел значительно улучшает показатели последующих процессов селективной очистки.

Гидрокрекинг масляного сырья можно называть также глубокой жесткой гидроочисткой, его применяют вместо процессов селективной очистки или параллельно с ними. Применяют гидрокрекинг для получения базовых масел с индексом вязкости 105–125 и даже 150 и более. Технологический режим гидрокрекинга при производстве масел может быть разным, например температура 370–425 °С, давление до 14–20 МПа, расход ВСГ 600–1500 $\text{м}^3/\text{м}^3$ сырья. При гидрокрекинге нежелательные соединения не удаляются из масляного сырья, например, растворителем, адсорбентом или другим способом, а химически превращаются в полезные, желательные углеводороды или в вещества, легко удаляемые в газовой фазе (H_2 , NH_3 , H_2O). Масла гидрокрекинга — это

высококачественные базовые масла, вязкость которых меньше, а индекс вязкости выше, чем исходного масляного сырья. Выход гидрированных масел около 70 % и более на сырье, из них 40–60 % имеют индекс вязкости выше 110.

2.4.4.1. Кислотная и щелочная очистка

Кислотная и щелочная очистка топливных фракций. Кислотная очистка концентрированной 92–98 %-ной серной кислотой H_2SO_4 (сернокислотная очистка) обычно используется для частичного удаления непредельных и ароматических углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ, сернистых и азотистых соединений из нефтяных топливных фракций, нефтяных растворителей, жидких парафинов и др. Удаление ароматических углеводородов происходит за счет их химического сульфирования серной кислотой с образованием продуктов реакции – сульфированных ароматических углеводородов. Непредельные углеводороды образуют с серной кислотой кислые эфиры. В процессе очистки кислота разбавляется образующейся водой и загрязняется продуктами реакции, поэтому отработанная 80–85 %-ная серная кислота периодически заменяется на свежую. Расход серной кислоты зависит от достигаемой глубины удаления нежелательных углеводородов и других примесей.

Щелочная очистка 15–20 %-ным водным раствором гидроксида натрия (каустической соды, едкого натра – $NaOH$) применяется для химической очистки светлых топливных фракций (бензиновых, керосиновых и дизельных) и сжиженных нефтяных газов (C_3 – C_5) от кислых органических соединений (нафтенных кислот, фенолов), легких сернистых соединений (сероводорода, меркаптанов и др.) и примесей серной кислоты, если перед этим фракция подвергалась кислотной очистке. Расход щелочи на очистку фракций зависит от состава фракций и количества удаляемых нежелательных примесей.

Процесс щелочной очистки прост и протекает обычно следующим образом. Насосами в смеситель подаются сырье и водный раствор щелочи. Интенсивное перемешивание двух жидких потоков в смесителе обеспечивает химическую нейтрализацию удаляемых примесей. Продукты щелочной очистки разделяются в щелочном отстойнике на щелочь, возвращаемую в головной смеситель, и очищенное сырье, которое далее поступает в следующий смеситель для контакта со свежей очищенной водой с тем, чтобы отмыть (водная промывка) примеси щелочи, унесенные из щелочного отстойника. В следующем водном отстойнике отделяется загрязненная вода, уходящая в заводскую систему очистки сточных вод, от очищаемого сырья, которое направляется в электроводоотделитель (электроразделитель) для тщательного обезвоживания от примесей эмульсионной воды, вынесенной из водного отстойника (т. е. таким образом происходит «осушка» очищенного сырья). При реакциях нейтрализации кислых примесей щелочью образуются вода, которая разбавляет щелочь, а также раствор щелочи, загрязняемый продуктами реакции. Поэтому периодически щелочной раствор заменяется свежим.

Щелочная очистка применяется также для очистки сернистых газовых конденсатов, при этом очищенные газовые конденсаты могут применяться как для производства моторных топлив или в процессах пиролиза, а выделенные меркаптаны (тиолы) также находят широкое применение в производстве гербицидов, одорантов и др.

Кислотная и щелочная очистка масляных фракций. Масляные фракции, получаемые из нефтей с незначительным количеством сернистых и смолистых соединений, можно очищать кислотной и щелочной очисткой и контактной очисткой отбеливающими глинами, хотя эти процессы не могут конкурировать с эффективными новыми процессами очистки.

Кислотная очистка удаляет из масляных фракций смолисто-асфальтеновые, сернистые и азотистые соединения, непредельные и полициклические ароматические углеводороды, нафтеновые кислоты и другие нежелательные соединения. Серная кислота концентрацией 92–98 % тщательно смешивается с маслом в контакторе, например цилиндрическом вертикальном аппарате с перемешивающим устройством объемом от 25 до 250 м³. Температура контакта в зависимости от вязкости масел равна от 25 до 60 °С, время контакта обычно 30–70 мин. Продукты реакции образуют кислый гудрон, который может содержать 25–70 % непрореагировавшей кислоты. Расход кислоты составляет 3–10 % для дистиллятных масел и до 15–20 % на сырье для остаточных масел. После режима перемешивания в контакторе происходит режим осаждения в течение 4–8 ч более тяжелой фазы – кислого гудрона. Верхний слой – кислое масло содержит примеси кислых продуктов реакции и серной кислоты.

Щелочная очистка масел следует за кислотной очисткой. При щелочной очистке масел применяют 3–10 %-ный раствор щелочи, чаще всего едкого натра. При температуре процесса 130–150 °С содержащиеся в масле кислые продукты реакции образуют соли и переходят в щелочной раствор. При этом применяются смесители, мешалки и отстойники, процесс протекает обычно при 0,6–1,0 МПа. Остатки кислых продуктов и щелочи промываются водой (водная промывка) при температуре около 70–90 °С, далее вновь следуют длительное отстаивание и разделение жидких фаз. Обработанное щелочью и промытое масло осушается пропускаемым через слой масла потоком горячего сухого воздуха. Кисотно-щелочная очистка имеет ряд недостатков по сравнению с селективными методами очистки масел растворителями: снижение на 10–12 пунктов индекса вязкости масел, использование лишь 40–50 % кислоты, большие потери масел (до 3–10 % дистиллятных и до 25–30 % остаточных).

Очистка в электрическом поле может совмещать химическую очистку нефтяных фракций (бензиновых, керосиновых, легких масляных, легкоплавких парафинов и др.) серной кислотой и/или только щелочью с последующей водной промывкой нефтяной фракции. Сырье смешивается с одним из реагентов (кислота, щелочь, вода) в смесителе или контакторе-мешалке, потом

прореагировавшая смесь направляется в электроосадитель или электроразделитель, в котором под действием электрического поля высокого напряжения (10–25 кВ) между электродами происходит быстрое укрупнение мелких эмульсионных капель и их осаждение на низ аппарата. Очищенное сырье подвергается водной промывке – очистке, далее смесь разделяется в электроразделителе, при этом осуществляется одновременно достаточно глубокое обезвоживание нефтяной фракции (например, керосиновой фракции до 0,003–0,005 мас. %). Первый отечественный электроосадитель введен в эксплуатацию в 1960 г. Существует много типов электроразделителей (например, один из них типа ЭР-100 представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат диаметром 3 м, длиной 14,7 м, объемом 100 м³).

2.4.4.2. Демеркаптанизация топливных фракций

Демеркаптанизация светлых топливных фракций (бензинов и др.) и сжиженных газов (пропан-бутана и др.), а также газовых конденсатов для глубокого удаления меркаптанов (токсичных и с неприятным запахом) может быть осуществлена каталитическим превращением меркаптанов в малоагрессивные дисульфиды с последующим полным или частичным удалением последних. Наибольшее распространение получил процесс «Мерокс» («Mercox») фирмы «UOP» с использованием щелочного раствора катализатора (органических солей кобальта). Он снижает содержание меркаптанов до 0,0005 мас. % (5 мг/кг) при начальном их содержании даже от 0,2 мас. % при следующем нормативном содержании меркаптанов (мас. %, не более): в дизельном топливе 0,01, в сжиженном газе 0,003, в реактивных топливах 0,001–0,003, в автобензинах 0,001.

Принципиальная схема процесса «Мерокс» может быть следующей. Сырье первоначально защелачивается (щелочная очистка) в щелочной колонне для удаления сероводорода и органических кислот, а также для защиты от их вредного воздействия катализатора основного процесса. После этого сырье в смеси со щелочью смешивается с каталитическим раствором Мерокс и поступает в экстрактор, в котором раствор Мерокс поглощает меркаптаны. С низа экстрактора раствор Мерокс с поглощенными меркаптанами поступает в реактор окисления, где воздухом меркаптаны окисляются до дисульфидов, которые остаются растворенными в сырьевой фракции и являются неагрессивными и безвредными. В сепараторе после реактора воздух отделяется от смеси раствора Мерокс и дисульфидов, которая в отстойнике разделяется на дисульфиды (верх) и восстановленный раствор Мерокс (низ аппарата), возвращаемый вновь в экстрактор. Смесь очищенного сырья с примесями щелочи, дисульфидов и раствора Мерокс с верха экстрактора поступает в отстойник, из которого щелочь возвращается в щелочную колонну, а единожды уже очищенное сырье (первая ступень очистки) вновь смешивается со щелочным раствором Мерокс и поступает во второй реактор окисления (вторая ступень

очистки). Далее поток проходит сепаратор и отстойник, из которого очищенное сырье направляется на водную промывку и обезвоживание (осушку).

Две ступени очистки применяют чаще для керосиновых и дизельных фракций, а для сжиженных газов, растворителей, бензиновых фракций обычно используют одну ступень демеркаптанизации, так как в этих фракциях меркаптанов меньше. Самая распространенная в настоящее время схема процесса очистки «Мерокс» бензина и газового конденсата представлена технологией «Minalk» на неподвижном катализаторе Мерокс, в слой которого подаются небольшие количества щелочи. Мощность более 1600 установок «Мерокс» фирмы «UOP» в мире изменяется в пределах 6,4 – 22 260 м³/сут (данные 2006 г.).

2.4.4.3. Осушка жидких углеводородов

Вода в нефтяные фракции попадает при ректификационном разделении нефти и мазута с использованием водяного пара, а также при щелочной и кислотной очистке фракций. Небольшая часть воды во фракциях находится в растворенном состоянии, а основное ее количество – в виде мелких капель в эмульсии. Чем легче нефтяная фракция, тем больше в ней растворяется воды; растворимость воды понижается с падением температуры фракции. Например, при температуре 30 °С в бензоле растворяется около 0,06 мас. % воды, в бензиновой фракции – 0,04, а в тяжелой керосиновой фракции – 0,005 мас. % воды. Эмульсионная вода (микрокапли размером до 30 мкм) по количеству превышает растворенную воду в несколько раз и достигает иногда 0,8–1,0 мас. %. Чем тяжелее нефтяная фракция, тем больше в ней эмульсионной воды и тем более стойкой оказывается эмульсия.

Обезвоживание нефтепродуктов осуществляется длительным естественным отстаиванием в течение 10–50 ч капель размером больше 100 мкм в продуктовых резервуарах или интенсивным достаточно быстрым обезвоживанием нефтяных фракций в электроразделителях (похожих на электродегидраторы нефти). В электрическом переменном или постоянном поле высокого напряжения происходит быстрая коалесценция мелких капель воды в более крупные капли, которые достаточно быстро оседают в нижнюю часть аппарата. Остаточное содержание эмульсионной воды достигает 0,05–0,10 мас. % и менее, т. е. близко к растворимости воды. Такая степень обезвоживания оказывается часто недостаточной, поэтому для более глубокого удаления эмульсионной и всей растворенной воды, например до 0,00015 мас. % для бензиновых фракций перед каталитическим риформингом или до практического отсутствия воды в товарных моторных топливах и сжиженных газах, применяют процессы гидроочистки или адсорбционные процессы глубокой очистки жидкостей. Применяют разные адсорбенты, в том числе цеолиты, которые понижают содержание влаги в жидкостях до 0,001–0,003 мас. % от содержания воды в исходном сырье (300–400 мг/кг).

Наличие растворенной воды в сжиженных газах опасно, поскольку оно может привести (особенно в зимнее время) к образованию ледяных гидратных пробок в трубопроводах, запорной и предохранительной арматуре и в емкостях хранения. Осушают сжиженные газы и углеводородные жидкости чаще всего *адсорбционным способом* на тех же адсорбентах, что и для осушки газа: силикагелях, алюмогелях, активном оксиде алюминия, цеолитах.

В отличие от адсорбционной осушки газа при осушке жидких углеводородов десорбцию адсорбента можно проводить водяным паром, горячим природным, топливным или другими газами, а также применением вакуума с подогревом слоя адсорбента. Распространен также подвод тепла для десорбции с помощью установленного трубного змеевика с водяным паром в слое адсорбента. После нагрева слоя адсорбента до температуры десорбции (она зависит от природы и состава адсорбента) его продувают сухим азотом или другим инертным газом. Адсорбционная осушка на цеолитах позволяет достигать остаточного влагосодержания в углеводородах 0,0015–0,0025 мас. %, а цеолиты типа NaX (13X) могут применяться для одновременной осушки жидких углеводородов и их очистки от сернистых соединений [1].

2.4.4.4 Денарафинизация топливных фракций

Карбамидная денарафинизация фракций дизельных топлив понижает температуру застывания до минус 45 °С для зимних дизельных топлив и до минус 60 °С для арктических дизельных топлив. Карбамид (мочевина) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, кристаллическое легко растворимое в воде и низших спиртах вещество с температурой плавления 132,5 °С, является основным высококонцентрированным азотным удобрением, получаемым при синтезе аммиака NH_3 с диоксидом углерода CO_2 . Высокоочищенный карбамид при пониженных температурах образует *кристаллические комплексы* с нормальными алканами (реакция с выделением тепла). При повышении температуры комплекс разлагается (разрушается) на фракцию выделенных жидких парафинов и карбамид. Для снижения вязкости и улучшения контакта карбамида с дизельным топливом применяют разные растворители – изопропиловый и изобутиловый спирты, используют *активаторы* комплексообразования – метанол, ацетон и др. Перемешивание карбамида и дизельного топлива при температуре 20–30 °С происходит в течение 30–50 мин в реакторе с мешалкой или в трубчатом реакторе (одном или последовательно в трех) с принудительным внешним перемешиванием с помощью насосов. Съем тепла производится охлаждающей водой или непосредственно в реакторе через внутреннее трубное устройство, или во внешних холодильниках при циркуляции через них реакционной смеси. Отделение образовавшегося комплекса – сырья от денарафинированного дизельного топлива производится отстаиванием, фильтрованием или центрифугированием.

Комплекс-сырец (белый сметанообразный продукт) может увлекать с собой некоторое количество дизельного топлива, попадающее при разложении комплекса в парафины. Для исключения такого загрязнения парафинов предусматривается предварительная двух- или трехкратная промывка комплекса сырьем тяжелой бензиновой фракцией 180–220 °С с ее расходом от 40 до 140 % дизельное топливо. Комплекс-сырец в смесителе смешивается с бензиновой фракцией и потом в отстойнике разделяется на промытый комплекс и смесь бензиновой фракции с извлеченным из комплекса-сырца дизельным топливом, направляемую в ректификационную колонну для разделения на компонент летнего дизельного топлива и бензиновую фракцию, вновь используемую в процессе для отмывки комплекса-сырца.

Промытый комплекс подогревается и разрушается при температуре 75–80 °С в трубчатом подогревателе водяным паром и в отстойнике разделяется на жидкие парафины и спиртовой раствор карбамида. Содержание карбамида в спиртовом растворе 38–48 мас. %, концентрация изопропилового спирта 62–68 %, расход карбамидного спиртового раствора около 4 т/т дизельного топлива. Карбамидная депарафинизация оставляет в получасных парафинах опасные примеси растворителей и активаторов (спирты, метанол, ацетон и др.), поэтому парафины подлежат дальнейшей тщательной очистке. Мощность установок карбамидной депарафинизации составляет 0,5–1,0 млн т сырья в год и 35–70 тыс. т/год по жидким парафинам, выход которых равен около 7 мас. % и выход депарафинированной дизельной фракции около 93 мас. %. В настоящее время ограничивают применение карбамидной депарафинизации как устаревший процесс.

Адсорбционная депарафинизация фракций дизельного топлива на цеолитах типа А позволяет избирательно удалять из них только нормальные алканы. Адсорбционное выделение нормальных алканов C_{10} – C_{18} (жидкие парафины) из фракции 200–320 °С может осуществляться процессом «Парекс» (ГДР). Предварительно очищенная фракция нормальных алканов C_{10} – C_{18} является сырьем для производства высококачественных (биологически разлагаемых) поверхностно-активных веществ (ПАВ), для микробиологического синтеза белкового кормового вещества (в последнее десятилетие мировая микробиология отказалась от парафинов – сырья для БВК, поэтому установки «Парекс» остановлены или реконструированы) и других производств. Адсорбционная депарафинизация является физическим процессом депарафинизации фракций дизельного топлива с извлечением из сырья до 90–95 мас. % содержащихся в сырье н-алканов и получения депарафинированного дизельного топлива с температурой застывания до минус 50 °С, а также жидких парафинов чистотой 98,5–99,0 мас. %, при этом остальные 1,0–1,5 % представляют собой примеси ароматических (0,2–0,5 %) и нафтеновых углеводородов. Выделенные жидкие парафины подвергают дальнейшей глубокой очистке, например, олеумом серной кислоты до остаточного содержания ароматики 0,01 мас. % и менее с целью удаления канцерогенных ароматических углево-

дородов (3,4-бензпирена). Депарафинированная фракция 200–320 °С используется как компонент низкозастывающих дизельных топлив.

Сущность адсорбционной депарафинизации состоит в следующем. Сырье глубоко гидроочищенная и осушенная фракция 200–320 °С смешивается с водородсодержащим газом (ВСТ) с содержанием водорода не менее 85 об. % в соотношении 1:5 по объему, нагревается вначале в теплообменниках и потом в трубчатой печи до температуры около 380 °С и поступает в один из двух трех адсорберов с неподвижным слоем цеолита типа СаА (таблетки размером 3×3 или 4×4 мм). Адсорберы работают по сменному циклическому графику в режимах *адсорбции, продувки и десорбции*. При адсорбции цеолиты избирательно поглощают из паров дизельной фракции нормальные алканы $C_{10}-C_{18}$, а депарафинизированная дизельная фракция – денормализат (депарафинат) конденсируется, охлаждается и в колонне отделения ВСТ разделяется на денормализат (нижний продукт) и очищенный ВСТ, промытый водой в верхней секции колонны от примесей десорбента – аммиака. ВСТ с верха колонны компрессором направляется на смешение с сырьем.

Десорбция n-алканов из цеолита осуществляется при температуре 300–350 °С десорбентом аммиаком, который, сам, адсорбируясь на цеолите, вытесняет из пор цеолита ранее поглощенные n-алканы. Смесь десорбированных n-алканов и аммиака охлаждается, потом в конденсаторе предпочтительно конденсируются n-алканы, отделяемые далее в сепараторе от газообразного аммиака. Аммиак компрессором направляется в трубчатую печь для нагрева и использования вновь в качестве десорбента. Адсорбция и десорбция протекают при давлении 0,8–1,0 МПа. Циркулирующий ВСТ необходим для уменьшения коксообразования в активных порах цеолита и увеличения его межреперационного периода работы. Через каждые 1000–1200 ч цеолит подвергается окислительной *регенерации* для выжигания кокса горячим воздухом. Мощность установок адсорбционного извлечения парафинов из дизельных фракций до 0,7 млн т/год по сырью и до 100–120 тыс. т/год по выделенным жидким парафинам. Процессы карбамидной и адсорбционной депарафинизации в большей степени создавались для получения жидких парафинов, а не дизельных топлив с необходимыми реологическими свойствами. Поэтому альтернативой им служат эффективные процессы *гидрообработки* нефтяных фракций, например процессы «Изокрекинг» фирмы «Chevron» совместно фирмой «ABB Lummus» [22].

2.4.4.5. Адсорбционная очистка масляных фракций

Адсорбционные способы очистки масел (старые методы) позволяют избирательно (в зависимости от свойств адсорбентов) доизвлекать из масел сернистые и смолистые соединения, непредельные и ароматические углеводороды, а также органические кислоты, примеси ранее использованных серной кислоты, щелочи и растворителей. В результате такой *адсорбционной*

свойства улучшаются *цвет* (обесцвечивание) и *индекс вязкости* и уменьшаются *консистенция* масел. Первыми адсорбентами в очистке масел были *отбеливающие глины* (природные высокопористые, специально активированные глины мелкого помола — бентониты, гумбрин и др.), которые применялись при контактной доочистке масел (типовые установки 42). При этом масло смешивается в контакторе (с перемешивающим устройством, например с турбинной мешалкой) с тонкоизмельченным адсорбентом при температуре около 80 °С. Суспензия масла с глиной после нагрева в трубчатой печи поступает в ректификационную колонну для отпаривания водяным паром от жидких продуктов реакции, остатков растворителей и газов разложения при температуре 120–160 °С. Верхний продукт колонны — водяной пар и газы разложения, нижний продукт — суспензия глины в масле подается на фильтры грубой очистки (дисковые фильтры) и далее в фильтры тонкой очистки (фильтр-прессы) масла от частиц глины. Глина периодически удаляется из фильтров при их вскрытии и отправляется на промывку для извлечения прежде всего масла с помощью какого-либо растворителя, например тяжелого бензина.

Перколяция — адсорбционная очистка или доочистка масел на неподвижном или на движущемся слое адсорбента. Можно применять отбеливающие глины с размером частиц 0,3–2,0 мм или синтетические алюмосиликаты с размером частиц 0,25–0,80 мм. Температура очистки от 20 до 100 °С. Алюмосиликаты применяют при адсорбционной очистке и доочистке масел с использованием растворителя, например бензиновой фракции 80–120 °С, на движущемся слое адсорбента. В режиме адсорбции при температуре 40–45 °С растворитель снижает вязкость масла, а при режиме десорбции адсорбента служит для промывки адсорбента при температуре 75–80 °С. Адсорбент подвергается также окислительной *регенерации* для выжигания смолистых веществ с поверхности адсорбента горячим воздухом при температуре процесса около 650 °С и *сушке* при температуре около 150 °С. Давление процесса около 0,10–0,14 МПа.

Сырье с растворителем движется с низа адсорбера в его верхнюю часть, сверху вниз движется циркулирующий адсорбент. С верха адсорбера уходит очищенное масло с растворителем в ректификационные колонны для отделения очищенного масла (рафината-1) от растворителя, возвращаемого на смешение с исходным сырьем. Выход рафината-1 около 73 мас. % на сырье. Суспензия адсорбента, насыщенного извлеченными из масла веществами, в растворителе покидает низ адсорбера и нисходящим потоком направляется в десорбер, где промывается (десорбируется) восходящим потоком теплого растворителя (десорбента). Растворитель-десорбент вытесняет с поверхности адсорбента ароматизированный рафинат-2, который отделяется от растворителя в ректификационных колоннах. Выход рафината-2 около 17 мас. % на сырье (дистиллятное масло). Движение адсорбента на верх адсорбера и регенерация осуществляется пневмотранспортом.

Финишное облагораживание (конечное улучшение) качества базовых масел (% от общего производства) осуществляется в мировой нефтепереработке конечной гидрообработкой масел в количестве 45 % и контактной обработкой адсорбентами в количестве 55 %, в США соответственно 72 и 28 %, в Японии 79 и 21 и в России 52 и 48 % [22].

2.4.4.6. Деасфальтизация и депарафинизация масляных фракций

Очистка растворителями называется селективной очисткой, а растворители часто называют избирательными растворителями. Их начали применять с 30-х годов XX в. Селективной очисткой разными растворителями осуществляются процессы деасфальтизации и депарафинизации. Эти процессы могут следовать один за другим на разных установках, они могут разным образом комбинироваться в зависимости от природы очищаемого сырья, от применяемых растворителей, а также от требуемого качества очищенных фракций. **Цель деасфальтизации** — это прежде всего удаление смолисто-асфальтеновых веществ, содержание которых может превышать 50 %, как из остаточных масляных фракций, так и из других остаточных нефтяных фракций — матутов, гудронов (типовые установки 36, Г-36). **Депарафинизацией** удаляют не только твердые парафины, но и нафтеновые, нафтенно-ароматические и полициклические ароматические углеводороды (типовые установки 39, Г-39, 40). Подбор соответствующего растворителя или смеси растворителей и технологические условия процесса (температура, давление, расход растворителя) определяют ту или иную основную направленность процесса очистки (типовые установки 37, А-37, Г-37).

За долгую историю производства масел предлагались многочисленные растворители, каждый из которых имел бесспорные преимущества, но одновременно и недостатки (малая селективность к удаляемым нежелательным соединениям, высокая или низкая температура процесса, большой расход, трудности регенерации, токсичность, большая стоимость и др.). Например, в 1975 г. в СССР более 80 % масел получали очисткой избирательными растворителями: 56 % — фенолом, 21 % — фурфуролом, 5 % — парными растворителями; сернокислотная очистка составляла 12 %, адсорбция — 3 и гидроочистка — 5 %. При выборе парных растворителей каждый из них должен дополнять отсутствующие свойства другого растворителя, например, смесь крезол и фенола (иногда называемую «Selecto» (Селекто)) — первый растворитель и сжиженный пропан — второй растворитель (эти парные растворители (bisolvent) называются также «Duosol» (Дуосол)). Процессы жидкостной экстракции, т. е. селективной очистки растворителями и особенно парными, — весьма сложные и дорогие процессы. Прежде всего это касается эффективной регенерации растворителей и их извлечения из продуктов экстракционных колонн — рафинатных растворов (очищенное масло с примесями растворителя) и экстрактных растворов (растворитель с удаленными соединениями).

Если водяной пар используется для отпарки растворителей (фенола, фурфурола, крезолов, метилэтилкетона и др.), то при этом часто нежелательным является образование *azeotropic mixtures*: растворенного в воде растворителя и/или растворенной воды в растворителе, для разделения которых требуются дополнительные процессы ректификации, абсорбции, азеотропной ректификации и др.

Деасфальтизацию масел можно осуществлять сжиженным пропаном, при этом пропан растворяет желательные масляные компоненты, а смолисто-асфальтеновые вещества им не растворяются и образуют *асфальтовый остаток* — сырье для производства битумов. Парные растворители, например пропан и смесь фенола с крезолом или пропан и фурфурол, позволяют комбинировать деасфальтизацию с *selective cleaning*, при этом пропан растворяет желательные масляные компоненты, а второй растворитель (смесь фенола с крезолом или один только фурфурол) — нежелательные смолисто-асфальтеновые и ароматические соединения. Другие растворители, например пропан или смесь ацетона с бензолом и толуолом, или смесь метилэтилкетона (МЭК) с бензолом (или без него) и толуолом, позволяют проводить *depарафинизацию низкотемпературной кристаллизацией* масляных рафинатов с применением растворителей для удаления как твердых парафинов, так и нафтеновых и полициклических ароматических соединений (тяжелой ароматики), при этом получают очищенный *депарафинат*, а также *gach* (из очищаемых дистиллятных масел) или *петролатум* (из очищаемых остаточных масел), которые являются сырьем производства твердых парафинов и церезинов.

Деасфальтизация пропаном применяется для удаления из гудронов (остаточных высоковязких масляных фракций, а также и из сырья для каталитического крекинга и гидрокрекинга) прежде всего смолисто-асфальтеновых соединений. Высококачественные масла не должны содержать даже следов *асфальтенов*. В качестве растворителя часто применяют технический сжиженный пропан чистотой не менее 95 мас. %, не содержащий сернистых соединений. Пропан растворяет высокомолекулярные углеводороды, но не растворяет смолисто-асфальтеновых соединений, которые выделяются в остаток — *асфальтит* или асфальтовый (битумный) раствор, содержащий до 30–50 % пропана. Другим продуктом получают *деасфальтизат* — фракцию, очищенную от смолисто-асфальтеновых соединений и содержащую около 85 % пропана.

В результате деасфальтизации значительно снижаются коксусность очищенной фракции, ее вязкость, плотность, содержание сернистых соединений и металлов (прежде всего никеля и ванадия). Коксусность деасфальтизатов по сравнению с сырьем может уменьшаться (не всегда) в 7–13 раз, содержание серы — в 1,2–1,9 раз и вязкость в 5–6 раз. Содержание тяжелых металлов может быть снижено на 60–75 %, например никеля с 0,014–0,015 до 0,005–0,006 мас. % и ванадия — с 0,026–0,031 до 0,009–0,011 мас. %. Цвет деасфальтизата становится более светлым по сравнению с почти черным цветом гу-

дронов. В зависимости от природы сырья, требований к качеству и условиям процесса выход деасфальтизата изменяется от 26 до 90 мас. %.

На промышленных установках деасфальтизацию остаточных масляных фракций, гудронов и смесей мазутов можно проводить в вертикальной цилиндрической колонне деасфальтизации диаметром 2–4 м и высотой 18–22 м, оборудованной горизонтальными тарелками, распределителями и трубчатыми внутренними подогревателями. Сырье подогревают до температуры 120–150 °С, при этом температура в низу колонны – 50–65 °С и вверху – 75–90 °С и давление в колонне 3,6–4,2 МПа. Ввод сырья может быть на два разных по высоте уровня колонны, ввод пропана – в низ колонны или также на два разных уровня колонны. Внутри секций колонны пропан движется снизу вверх, а тяжелое масло – противотоком сверху вниз. Раствор очищенного сырья (деасфальтизата) покидает верх колонны, а асфальтовый раствор выводится с низа колонны. Раствор деасфальтизата отделяется от пропана и подогревом в испарителях пропана и водяным паром в отпарной колонне. Асфальтовый раствор подогревается в трубчатой печи и отделяется от пропана в испарителе и водяным паром в отпарной колонне. Угелизированный пропан, при необходимости очищенный от сероводорода щелочной очисткой и от примесей влаги, компрессором сжимается, конденсируется и возвращается в процесс деасфальтизации. Расход пропана составляет 300 мас. % и больше на сырье. Промышленные установки имеют мощность от 0,2 до 1,0 млн т/год, они могут быть *одноступенчатыми* или *двухступенчатыми*, на последних можно получать два деасфальтизата разной вязкости, их суммарный выход обычно больше.

Деасфальтизацию гудронов можно проводить сжиженным пропан-бутановой смесью, смесью н-бутана и изопентана (процесс «Demex» («Демекс»)) или одним изобутаном, бензиновой фракцией 24–62 °С – процесс «Dobex» («Добекс»). В последнее время для этих же целей в качестве растворителей стали использовать изопропиловый и бутиловый спирты.

Как перспективная широко внедряется энергосберегающая технология «Rose» экстракции масел из гудронов (при сверхкритической для пропана температуре) при давлении около 6 МПа [22]. Технология «Rose» – Residual Oil Supercritical Extraction (Росэ) фирмы «Kellogg Braun & Root» – KBR (США), применяется при деасфальтизации компонентов смазочных масел, сырья гидроочистки, гидрокрекинга и каталитического крекинга, также для атмосферных и других жидких тяжелых остатков, а в некоторых случаях – для облагораживания и сырой тяжелой нефти. Процесс «Rose» – это жидкостная экстракция в закритических условиях по температуре и давлению, где растворителями служат парафиновые углеводороды от пропана до гексана. В качестве продукции получают компоненты смазочных масел, очищенное сырье гидрокрекинга, каталитического крекинга и коксования, а также асфальты и смолы. Применение этого процесса позволяет заметно увеличить производительность рабочих циклов гидроочистки и гидрокрекинга и снизить затраты на катализаторы каталитического крекинга.

Значение процессов деасфальтизации нефтяных остатков (и не только в производстве масел) в последнее время возросло, поскольку одно из направлений углубления переработки как обычных, так и высоковязких и сверхтяжелых нефтей, а также различных видов «синтетической нефти» (сланцевой нефти, битуминозной нефти, продуктов ожигания угля и др.) состоит в глубокой деасфальтизации остатков с помощью гидроочистки, адсорбентов или углеводородных растворителей с получением деасфальтизата и асфальта (остатка). При глубокой деасфальтизации удаляются практически все асфальтеновые вещества с большинством содержащихся в них металлов. Оставшиеся в деасфальтизате металлы удаляются затем при глубоком гидрообессеривании (гидродеметаллизации), а трудно удаляемая часть металлов остается в асфальтите. Деасфальтизация давно превратилась, таким образом, в деметаллизацию нефтяных остатков. Например, при предварительной адсорбционной деметаллизации удаление металлов, включая ванадий и натрий, может достигать до 95 % [38]. Большое содержание металлов в тяжелых нефтях осложняет и удорожает их переработку.

Ресурсы ванадия и никеля в тяжелых нефтях в несколько раз превышают их ресурсы в горных породах разведанных месторождений, и получение этих металлов из нефти значительно дешевле. Но для этого тяжелые нефти должны перерабатываться до кокса, в котором эти металлы концентрируются. После газификации такого кокса с содержанием ванадия до 2,6 г/кг его концентрация в золе (после сжигания кокса) достигает 23–50 г/кг. В конце 1980-х годов в Канаде, Венесуэле и США уже работали десять установок по извлечению ванадия из нефтяных коксов; мощность одной установки получения пентаоксида ванадия V_2O_5 достигала 550 т/год. Например, Канада только на трех таких установках производила V_2O_5 до 1660 т/год, что превышало потребность страны в этом ценном металле и давало немалый доход от его экспорта [1, 2, 38].

Депарафинизация масляных фракций проводится с целью удаления твердых парафинов для понижения температуры застывания масел. В то же время нежелательные в маслах твердые парафины являются ценным сырьем для производства парафинов и церезинов, а также продуктов на их основе. Депарафинизация нефтяных масел часто осуществляется методами кристаллизации твердых парафинов при охлаждении сырья в смеси с избирательными растворителями. Процесс депарафинизации является наиболее сложным, трудоемким и дорогим процессом в производстве нефтяных масел.

В промышленности используют большое количество избирательных растворителей (кетоны, ацетон, бензол, толуол и их смеси, сжиженный пропан, легкие бензиновые фракции и др.) с достижением конечных температур охлаждения и фильтрования до минус 60–80 °С и с использованием не только замкнутого (пропанового), но и этанового цикла охлаждения. Расход растворителя в 3–6 раз больше количества сырья. Роль растворителя состоит в растворении твердых парафинов без растворения жидкой фазы.

финов. Депарафинизация с растворителями включает следующие основные стадии: смешение сырья с растворителем или со смесью растворителей при температуре 60–70 °С; ступенчатое охлаждение раствора сырья с растворителем до заданной температуры процесса, в результате чего из раствора выделяются кристаллы твердых парафинов; отделение твердой фазы кристаллов от жидкой масляной фазы; регенерация растворителя из раствора кристаллов парафинированного масла и из раствора гача (или петролатума).

Низкотемпературная кристаллизация использует различные оборудование для отделения твердой фазы, например, скребковые кристаллизаторы (аммиачные или этановые), барабанные вращающиеся вакуум-фильтры. Применяли ранее и центрифуги для обработки остаточных масляных фракций, в которых образуются мелкие кристаллы твердых парафинов. Регенерация (отделение) растворителя из депарафинированного масла осуществляется в три-четыре ступени с подогревом и с помощью водяного пара в отпарных колоннах. Влажный растворитель, содержащий растворенную воду, фракционируется в колоннах от примесей воды и в виде сухого растворителя возвращается на смешение с сырьем. Выделение растворителя из гача также происходит в три-четыре ступени в отдельных колоннах. Оборудование установки депарафинизации отличается как разнообразием, так и большим количеством одинакового оборудования (смкосты, пароподогреватели, холодильники, конденсаторы, колонны, скребковые кристаллизаторы регенеративные, скребковые кристаллизаторы аммиачные или этановые, вакуум-фильтры, холодильная установка со своими компрессорами, смкостями, конденсаторами, блок инертного газа и др.).

Скребокные кристаллизаторы для депарафинизации масел по конструкции разделяются на кожухотрубчатые и типа «труба в трубе». Кристаллизаторы бывают регенеративные (хладоагент – охлажденный жидкий фильтрат депарафинированного масла с растворителем), аммиачные (пропановые) и этановые (хладоагент – жидкие аммиак, пропан или этан). В межтрубном пространстве испарение искусственного хладоагента создает низкие температуры кристаллизации. Кристаллизатор типа «труба в трубе» в зависимости от поверхности теплообмена может включать от 10 до 48 элементов «труба в трубе» с наружной трубой диаметром 219×8 мм и внутренней трубой диаметром 168×10 мм с поверхностью от 70 до 340 м². Кристаллизатор кожухотрубчатого типа может состоять из двух или четырех секций с поверхностью теплообмена 90 и 180 м². Секция включает семь труб диаметром 168×8 мм, заключенных в цилиндрический кожух диаметром 800×8 мм. Во внутренней трубе для удаления оседающего на стенке слоя парафина имеется поперечный вал со скребками. Общая длина элемента около 13,8 м. На конце вала устанавливается звездочка для его вращения через систему зубчатых муфт, цепную передачу, редуктор и электродвигатель.

Фильтры самой разной конструкции могут работать под давлением (фильтр-прессы) или под вакуумом (вакуум-фильтры). Фильтр-прессы имеют

Ниже приводится краткое описание некоторых технологических процессов и технологий получения наиболее значимой химической продукции на основе углеводородов нефти и газа и их производных [28, 31–33, 45, 47–49, 53].

2.5.1. Водород

Водород относится к числу наиболее важных видов химического сырья. Годовое мировое производство технического водорода к концу 1980-х годов превысило 500 млрд м³ и впоследствии также стремительно возрастало. Примерно 50 % водорода используется в производстве аммиака, 15 % – метанола и 25 % – в гидрогенизационных процессах нефтепереработки. В качестве исходного сырья для получения водорода используются прежде всего природный газ, а также попутные и заводские нефтяные газы, коксовый газ и жидкие нефтяные фракции (от легких с концом кипения 200–220 °С до мазутов).

В основе всех методов получения водорода и синтез-газа лежит использование двух различных головных процессов: *каталитической паровой конверсии* (в присутствии водяного пара) и *окислительной конверсии* (в присутствии кислорода воздуха) углеводородного сырья. Конверсия метана в присутствии водяного пара или кислорода воздуха происходит с образованием синтез-газа (конвертированного газа или технологического газа), который содержит водород H₂, оксид углерода CO и диоксид углерода CO₂. Различное взаимное сочетание процессов каталитической паровой и/или окислительной конверсии с разным набором соответствующих процессов очистки как исходного сырья, так и получаемого синтез-газа от сернистых соединений, CO₂, CO и других нежелательных соединений позволяет производить технический водород для получения аммиака или синтез-газ для получения метанола и высших спиртов. Например, получаемый технический водород должен иметь концентрацию 95 об. %, сырьевая смесь H₂ + N₂ для синтеза аммиака – соотношение 3:1, синтез-газ H₂ + CO для синтеза метанола – 2:1, синтез-газ H₂ + CO для синтеза высших спиртов – 1:1. Эксплуатируются разные технологические схемы для одновременного производства метанола и водорода или аммиака и водорода для гидрогенизационных процессов. Возможно одновременное комбинирование процессов получения аммиака, метанола и водорода.

Кстати, промышленное получение синтез-газа, содержащего H₂, CO и CO₂, начиналось с применения газификации твердого топлива (каменного угля, кокса). Высокотемпературная газификация углерода в присутствии водяного пара (первая стадия) и кислорода воздуха (вторая стадия) позволяла получить синтез-газ с содержанием около 50–53 % H₂ и 36 % CO. До 1950-х годов в качестве сырья для производства аммиака использовалось в основном твердое топливо, в 1980 г. на его долю в СССР приходилось только 1,5 %, а 92,2 % – на природный и попутный нефтяной газы.

Каталитическая паровая конверсия углеводородного сырья протекает с поглощением тепла при температуре 600–1100 °С (чаще около 850 °С) и давлении

нии 2,0–2,5 МПа. Используются никелевые катализаторы (например, катализатор может содержать 25 % NiO, 58 % Al_2O_3 , 10 % CaO и 8 % MgO), часто катализатор изготавливается в виде небольших колец Рашига с диаметрами наружным 15 мм, внутренним 7 мм и высотой 12 мм. Катализатор чувствителен к действию сернистых соединений. Отравленный сернистыми соединениями и зауглероженный катализатор подлежат регенерации.

Окислительная конверсия (кислородная конверсия) метана для получения водорода протекает с выделением тепла при температуре 1200–1500 °С и давлении 3–8 МПа. Сырьем процесса может быть не только метан, но и любое углеводородное сырье от пропан-бутановой фракции до тяжелых нефтяных остатков. Этот процесс применяют преимущественно для получения сырьевой смеси $H_2 + N_2$, используемой в производстве аммиака, или сырьевой смеси $H_2 + CO$ для производства метанола, а также для получения водорода.

После конверсии метана конвертированный газ содержит около 20–40 % оксида углерода, поэтому его конверсия увеличивает содержание водорода. Проводится обычно двухступенчатая конверсия CO в CO_2 водяным паром при давлении процесса 2–3 МПа. Конверсия оксида углерода – процесс с выделением тепла. На первой ступени при температуре 450–500 °С применяются высокотемпературные железохромовые катализаторы, обеспечивающие остаточное содержание 2–4 % CO. На второй ступени при температуре 200–300 °С применяют низкотемпературные цинкхромовомедные катализаторы, получая в отходящем газе до 0,2–0,5 об. % CO. Катализаторы боятся наличия в сырье примесей влаги, сернистых соединений, ненасыщенных углеводородов. В исходном газе содержание сероводорода не должно превышать 0,5 мг/м³.

Технологическая схема производства водорода включает следующие стадии: очистка сырья от сернистых соединений (сероочистка, иногда применяя две ступени очистки); каталитическая конверсия метана; двухступенчатая каталитическая конверсия CO; очистка водорода от примесей CO, CO_2 и метана; компримирование водорода.

Для концентрирования и выделения водорода из разбавленных конвертированных газов, из метано-водородной фракции пиролиза и газов коксования углей применяют низкотемпературные конденсацию и ректификацию, адсорбционное и абсорбционное разделение, концентрирование водорода диффузией через мембраны, например плоские или волокнистые мембраны из палладия или из специально полученных органических веществ. К примеру, наиболее совершенные процессы позволяют из фракции 97 %-ного водорода получить ультрачистый водород 99,999 об. %. Аппарат фильтр-прессного типа диффузионной очистки водорода для достижения особой чистоты 99,9999 об. % на мембранах (их число до 100 и больше) из сплава палладия толщиной 0,05–0,07 мм при температуре 500 °С и перепаде давления от 0,2 до 1,1 МПа прошел успешные испытания еще в 2001 г. на предприятии «Азот» в г. Новооскольском.

В качестве примера технологии получения водорода для гидроочистки, гидрокрекинга и других процессов нефтепереработки и нефтехимии приводим краткое описание технологии фирмы «Foster Wheeler» (США). Сырье — легкие предельные углеводороды: газы НПЗ, природный газ, сжиженные газы пропан-бутаны, легкий прямогонный бензин. Получаемая продукция: водород чистотой 99,9 % при давлении 2 МПа и побочные продукты — водяной пар или диоксид углерода. Процесс: водород получают паровой конверсией углеводородов, водородную фракцию очищают и водород концентрируют *протокцикловой адсорбцией* (КЦА). Мощность установок от 27 тыс. $\text{м}^3/\text{сут}$ до 2,5 млн $\text{м}^3/\text{сут}$. На эту технологию похожа по количеству и качеству сырья и получаемой продукции технология производства водорода фирмы «Udde GmbH» (Германия), а также технология фирмы «Technip» (Франция).

Заслуживает внимания технология «Polybed» получения водорода на основе применения усовершенствованного *процесса короткоцикловой адсорбции* (КЦА) фирмы «UOP». Технология предназначена прежде всего для получения водорода любой чистоты (обычно от 90 до более 99,9999 %). Среди эффективно удаляемых примесей: азот N_2 , оксид углерода CO , метан CH_4 , диоксид углерода CO_2 , пары воды H_2O , аргон Ar , кислород O_2 , углеводороды $\text{C}_2\text{—C}_8$ и выше, метанол CH_3OH , аммиак NH_3 , сероводород H_2S и органические соединения серы. С помощью этой технологии можно также очищать CH_4 , CO_2 , гелий He , N_2 и хлор Cl_2 , удалять CO_2 , регулировать состав синтез-газа и отделять N_2 от углеводородов. Исходный серьеовой газ — газ паровой конверсии, газ каталитического риформинга, другие продувочные газы НПЗ, аммиачного, метанольного производств, этиленовых установок. Сырье перерабатывается при рабочих давлениях до 6,9 МПа. Коэффициент выделения водорода от 60 до 90 % в зависимости от состава сырья, давления и требований к продукту. Степень чистоты водорода может превышать 99,9999 % (по количеству), продукт содержит менее 0,0001 % примесей. Обычная температура процесса от 16 до 49 °С.

Усовершенствованный процесс КЦА «Polybed» для промышленной установки содержит обычно от 4 до более 16 адсорберов. Один или несколько адсорберов находятся в режиме адсорбции, а другие адсорберы в это время — на различных стадиях регенерации. Одна линия установки может иметь производительность по продукту более 5,4 млн $\text{м}^3/\text{сут}$ (минимальная эксплуатационная производительность 50 % от проектной мощности). Используются запатентованные адсорбенты и применяется запатентованный метод выделения газа при регенерации адсорбента в вакуум, что позволяет достигать максимального выделения продукта. Все примеси из исходного газа удаляются в одну стадию при степени чистоты более 90 % независимо от первоначального содержания примесей. Работа установки автоматизирована, ее пуск и остановка — «от кнопки». Через 2–4 ч после пуска установка начинает производить водород заданного качества. Коэффициент использования календарного времени работы более 99,0 % (за вычетом времени плановых остано-

вок). Установка монтируется из транспортабельных блоков (модулей) комплектной поставки с завода-изготовителя, она может размещаться на открытом воздухе. Управление установкой – без оператора с дистанционного пульта компьютерной системы управления заводом. В эксплуатации более 700 установок, в их числе – первые в мире системы из 16 адсорберов и самая крупная в мире адсорбционная система в одну линию.

Таким образом, определенная часть СО-водородной смеси поступает на очистку, сжижение и разделение. При необходимости производится низкотемпературное каталитическое превращение (*ортопараконверсия*) ортоводорода в параводород, который в обыкновенном водороде находится в соотношении 75 и 25 % соответственно. Конверсия проводится в две или три стадии при температуре минус 192–253 °С. Параводород получают концентрацией 96–98 мас. % из жидкого водорода. Низкотемпературной ректификацией можно получать также при необходимости *дейтерий* и *тяжелую воду*. В природе водород Н встречается в виде двух стабильных изотопов: наиболее распространенный *протий* ^1H (99,98 %) с массовым числом 1 и *дейтерий* ^2H или D с массовым числом 2, а также в воде микропримесей радиоактивного изотопа – трития. Содержание дейтерия в водороде может быть до 1 части на 8000 частей. 1 г дейтерия по энергетическому потенциалу соответствует 6 т угля (т. е. в 6 млн раз больше). При низкотемпературной ректификации из 6 млн т жидкого водорода можно получить 950 т дейтерия или 8500 т тяжелой воды. Оксид дейтерия представляет собой *тяжелую воду* D_2O плотностью 1104 кг/м³ при температуре 3,98 °С с температурой кипения 101,43 °С в отличие от обычной воды H_2O плотностью 1000 кг/м³ при температуре 3,98 °С с температурой кипения 100 °С при нормальном давлении 0,1013 МПа (760 мм рт. ст.). В природной воде соотношение H_2O к D_2O равно 6850 к 1, а в дождевой воде – 5000 к 1.

Тяжелая вода является лучшим замедлителем нейтронов, она также используется теплоносителем в ядерных реакторах и является важнейшим материалом для ядерной энергетики. Для заполнения крупного промышленного ядерного реактора атомной электростанции требуется 100–200 т и более тяжелой воды. В 1935 г. мировое производство тяжелой воды составляло около нескольких килограммов, а в 1970 г. – более 2000 т. После практической реализации управляемой термоядерной реакции при температуре более 100 000 000 °С дейтерий станет основным топливом мирных термоядерных реакторов.

Методы получения *дейтерия* и *тяжелой воды* основаны на сверхчистой *ректификации воды* (разделительная система эквивалентна числу теоретических ступеней около 700) и многоступенчатом *электролизе* водных растворов, в которых концентрируется тяжелая вода, и на низкотемпературной *ректификации водорода* в комбинации с *каталитическим изотопным обменом*. Производительность установок тяжелой воды 0,8–2,4 т/мес и более, стоимость 1 т тяжелой воды зависит от многих факторов и бывает очень большой – на уровне 130–570 тыс. долл. США (1955 г.). Тяжелую воду концентрируют многоступенчато в электролизерах до 99,8 мол. %. Установки ректификации водорода (они дешевле более чем в 4 раза по сравнению с установками ректификации воды) обычно строят на заводах синтеза аммиака (например, при мощности установки синтеза аммиака 150 т/сут можно параллельно получать около 1,1 т/мес тяжелой воды). Использование электролиза для получения водорода и тяжелой воды требует чрезвычайно больших капитальных затрат электроэнергии, например больших гидроэлектростанций или АЭС.

2.5.2. Аммиак

Промышленное осуществление синтеза аммиака NH_3 создает мощную сырьевую базу для получения самых разнообразных и широко применяемых азотсодержащих соединений (азотной кислоты, минеральных удобрений, карбамида, синильной кислоты, взрывчатых веществ, нитрила акриловой кислоты, капролактама, этаноламинов и др.). Азотная промышленность производит около 92 % выпускаемого аммиака, основным сырьем является природный газ. Начинаясь азотная промышленность с получения водорода из твердого топлива и в перспективе по мере увеличения цен на углеводородное сырье (нефть и газ) возможно вновь расширение использования угля.

Наиболее распространен прямой синтез аммиака из азота и водорода. Синтез аммиака осуществляется при давлении от 10 до 100 МПа, однако системы высокого давления (60–100 МПа) применялись ранее, а сейчас чаще использует среднее давление (20–60 МПа), отечественные системы обычно работают при давлении 30–32 МПа. Азот получают низкотемпературной ректификацией сжиженного атмосферного воздуха или чаще конверсией метана в присутствии кислорода воздуха. При втором способе одновременно получают синтез-газ, уже содержащий азот и водород. Водород производят обычно двухступенчатой каталитической конверсией метана с водяным паром и кислородом (или воздухом). На первой ступени проводится каталитическая конверсия с водяным паром в трубчатой печи при температуре 800–850 °C со степенью превращения метана до 90 %. На второй ступени конверсию остатка метана осуществляют воздухом, обогащенным кислородом до 40–50 %. Использование воздуха в качестве окислителя позволяет вводить в синтез-газ азот (в составе воздуха) в таком количестве, чтобы азотоводородная смесь для синтеза аммиака содержала 75 % водорода и 25 % азота. После конверсии метана следует конверсия оксида углерода и далее очистка синтез-газа от примесей CO , CO_2 , CH_4 , кислород- и серосодержащих соединений. Именно по такой схеме в мире созданы современные крупнотоннажные производства синтеза аммиака, эксплуатируются зарубежные установки единичной мощностью до 2500 – 4000 т аммиака в сутки.

Агрегат (установка) синтеза аммиака производительностью 1360 т/сут представляет собой замкнутую энерготехнологическую систему, т. е. с минимальным внешним потреблением электроэнергии и практически полной рекуперацией тепловой энергии на установке. Природный газ сжимается турбокомпрессором с приводом от паровой турбины до давления 4,6 МПа, смешивается с азотоводородной смесью в отношении 10:1, нагревается в нагревательной трубчатой печи от 130–140 до 370–400 °C и поступает в реактор сжорочистки, в котором на алюмокобальтмолибденовом катализаторе гидрируются серосодержащие соединения до сероводорода.

Сероводород удаляется из газа в адсорбере адсорбентом на основе оксида

в режиме десорбции (регенерации насыщенного адсорбента). Содержание сероводорода в очищенном газе не должно превышать $0,5 \text{ мг/м}^3$ газа. Очищенный газ смешивается с водяным паром в отношении 1:3,7, парогазовая смесь проходит нагревательные конвекционные трубы и далее радиационные (реакционные) трубы *трубчатой печи-реактора* конверсии метана (первая ступень). Вертикальные параллельно соединенные реакционные трубы заполнены катализатором, через него сверху вниз проходит парогазовая смесь при температуре 850°C и давлении 3,7–2,5 МПа. После каталитической паровой конверсии метана конвертированный газ содержит еще 9–10 об. % метана, который направляется на вторую ступень конверсии метана – в *реактор шахтного типа*. В верх этого реактора подается воздух температурой $480\text{--}500^\circ\text{C}$. Получаемый конвертированный газ температурой около 1000°C проходит в *котел-утилизатор*, где вырабатывается водяной пар высокого давления (10,5 МПа). Наряду с этим в котле-утилизаторе конвертированный газ охлаждается (процесс закалки) до температуры $380\text{--}420^\circ\text{C}$, после чего поступает в *реактор (конвертор) конверсии СО* (первая ступень), где на *железохромовом* катализаторе осуществляется конверсия основного количества СО водяным паром. Выходящий из реактора первой ступени при температуре 450°C конвертированный газ еще содержит около 4 об. % СО, поэтому он далее охлаждается до температуры 225°C в котле-утилизаторе с выработкой водяного пара давлением 10,5 МПа и поступает во вторую ступень конверсии СО – *реактор (конвертор) с низкотемпературным катализатором* для снижения содержания СО в конвертированном газе до 0,5 об. %. Конвертированный газ, имеющий на этой стадии процесса состав (об. %): $\text{H}_2 - 61,7$; $\text{N}_2 + \text{Ar} - 20,1$; $\text{CO}_2 - 17,4$; $\text{CO} - 0,5$; $\text{CH}_4 - 0,3$, охлаждается до температуры окружающей среды и при давлении 2,6 МПа поступает на очистку.

Трубчатая печь-реактор состоит из конвекционной и радиационной (реакционной) камер. Печь имеет длину 26,1 м, ширину 21,5 м по радиационной камере и высоту этой камеры 18,3 м. В камере радиации расположены в 12 рядов 504 прямоточные вертикальные трубы диаметром $108 \times 21 \text{ мм}$ и длиной 10,7 м. Трубы центробежного литья заполнены катализатором объемом 21 м^3 . В верхнем своде камеры радиации расположены 260 газовых инжекционных горелок факельного типа (факелом вниз). В камере конвекции размещены четыре подогревателя природного газа, воздуха и питательной воды (для производства водяного пара) и пароперегреватель высокого давления. В дымоходе перед камерой и в камере конвекции установлены также газовые горелки для дополнительного подвода тепла. Дымовые газы с начальной температурой выше 1000°C покидают трубчатую печь при температуре $160\text{--}200^\circ\text{C}$.

Конвертор второй ступени конверсии метана (шахтного типа) представляет собой вертикальный аппарат со смесительной камерой вверху. В нижней корпусной части аппарата выложен свод, на котором укладываются шары из глинозема Al_2O_3 , служащие опорой насыпанному никелевому катализатору объемом 39 м^3 . Внутри аппарат футерован жаропрочным бетоном, снаружи

имеет «водяную рубашку», не допускающую опасных перегревов внутреннего металлического корпуса конвертора при возможных во времени дефектах внутренней футеровки. Внутренний диаметр этого аппарата 4 м при высоте с опорой 17,4 м.

Конвертор CO первой ступени — вертикальный аппарат внутренним диаметром 3,8 м и общей высотой 32 м содержит по высоте две катализаторные корзины, внутренняя конструкция аппарата обеспечивает радиальное движение газа. *Конвертор CO второй ступени* похож на предыдущий аппарат, он имеет по высоте две катализаторные зоны, движение газа аксиальное, верхняя зона предназначена для конверсии CO, а вторая — для дополнительной сероочистки.

Очистка конвертированного газа от CO₂ проводится при давлении 2,8 МПа и температуре 25–40 °C абсорбцией моноэтаноламинавым раствором (МЭА) с последующей тонкой гидроочисткой от CO и CO₂ процессом *метанирования*. Возможна двухстадийная моноэтаноламиновая очистка до содержания 3–5 об. % CO₂ на первой стадии и на второй стадии до содержания 0,004 об. % CO₂. В других случаях применяется также очистка газа от CO₂ горячими активированными растворами поташа K₂CO₃, используют часто водный раствор, содержащий 25–28 % K₂CO₃ и 1,2–2,0 мас. % диэтаноламина (ДЭА), при этом газ очищается до 0,1 об. % CO₂.

Используются также различные процессы очистки газа от CO₂ органическими растворителями: пропиленкарбонатом (процесс «Флюор»), N-метилпирролидоном (процесс «Пуризол»), диметилловым эфиром (процесс «Селексол»), метанолом (процесс «Ректизол»), смесью МЭА и ДЭА в метаноле (процесс «Амизол»), сульфоланом (процесс «Сульфинол») и др. После удаления CO₂ из конвертированного газа производится его очистка от CO. Ранее для этого использовалась абсорбция медно-аммиачным раствором.

На современных установках применяется очистка (промывка) газа жидким азотом. При этом происходит удаление (растворение) CO, а также примесей метана и аргона Ar, в результате чего азотоводородная смесь тщательно очищается от каталитических ядов и инертных газов. Остаточное содержание CO после такой очистки не превышает 20 см³/м³. Конвертированный газ последовательно охлаждается обратными холодными потоками и испаряющимся хладагентом-аммиаком до температуры минус 192 °C и в промывной колонне орошается чистым жидким азотом. Тонкая очистка газа от CO и CO₂ может проводиться также и гидроочисткой их каталитическим гидрированием до метана (метанированием) при температуре 250–350 °C и давлении 2,7–2,8 МПа на никельалюминиевом катализаторе в виде таблеток размером 4–10 мм. Вертикальный реактор гидроочистки диаметром 3,8 м и высотой 7,6 м содержит до 40 м³ катализатора.

Синтез аммиака при давлении 32 МПа проводят при температурах 420–500 °C на гранулированных железных катализаторах, содержащих оксиды железа и активаторы (промоторы) Al₂O₃, SiO₂, K₂O, Na₂O, CaO и др. Такие ка-

тализаторы отравляются даже примесями серо-, кислород-, хлорсодержащих соединений. Достигается синтез за один проход только 20–40 % исходной азотоводородной смеси. Съем аммиака с 1 м³ катализатора составляет 20–40 т/сут. Очищенная азотоводородная смесь сжимается центробежным компрессором с приводом от паровой турбины и поступает в нижнюю часть конденсационной колонны для очистки от остаточных примесей CO₂, H₂O и следов масла (загрязнения в компрессоре). В этой колонне свежий газ (СГ) барботирует через слой сконденсировавшегося жидкого аммиака и освобождается при этом от водяных паров, следов CO₂ и масла и смешивается с циркуляционным газом (ЦГ).

Полученная газовая смесь в трубках внутреннего теплообменника конденсационной колонны и в межтрубном пространстве выносного теплообменника нагревается до температуры 185–195 °С за счет тепла конвертированного газа, выходящего из колонны синтеза, и поступает для дальнейшего нагрева до температуры начала реакции 400–440 °С в межтрубное пространство внутреннего теплообменника колонны синтеза аммиака. Нагретое сырье проходит последовательно четыре слоя катализатора. Синтез аммиака реакция с выделением тепла. Азотоводородаммачная смесь (АВАС) с содержанием до 15 % NH₃, нагретая за счет тепла реакции до 500–515 °С, охлаждается в трубках внутреннего теплообменника колонны синтеза аммиака до температуры 330 °С. Дальнейшее охлаждение АВАС проходит в трубках подогревателя питательной воды до температуры 215 °С и в трубках выносного теплообменника до температуры 65 °С потоком холодного ЦГ, затем в аппаратах воздушного охлаждения (АВО) до температуры 40 °С, при этом часть аммиака АВАС конденсируется и отделяется в сепараторе. Оставшаяся газовая АВАС дожимается на циркуляционном колесе центробежного сырьевого компрессора до давления 32 МПа и направляется для дальнейшей конденсации и сепарации NH₃ в конденсационную колонну и трубки испарителей-конденсаторов, в которых газообразный NH₃ из АВАС конденсируется за счет испарения хладагента – жидкого NH₃ в межтрубном пространстве.

Колонна синтеза аммиака – вертикальный сосуд высокого давления, изготовленный из рулонированных и цельнотянутых царг, сваренных между собой. Для корпуса колонны применяются высокопрочные хромоникель-молибденовые стали с расчетной температурой стенки корпуса не выше 250 °С. Например, внутренний диаметр колонны может быть 2,4 м, высота 32 м, толщина стенки 250 мм, общая масса колонны 550 т, объем четырех катализаторных корзин 7,0–8,4–12,8–14,7 м³, внутренний теплообменник газ-газ расположен в верхней части колонны. *Конденсационная колонна* – вертикальный сосуд высокого давления внутренним диаметром 2 м и высотой 19 м имеет теплообменник высотой 7,2 м из 7800 трубок диаметром 14×2 мм, площадью теплообмена 2100 м² и сепаратор.

Лидерами – разработчиками технологий синтеза аммиака являются известные фирмы «Haldor Topsøe», «Kellogg», «Brown-Rood», «Ammonia Carbon».

«ICICF Braunsch», «Uhde», «Linde», «Lurgi» и др. Эксплуатируются зарубежные агрегаты синтеза аммиака четвертого поколения (Low Energy Process) при низком давлении 8–11 МПа. Расход сырья лучших агрегатов за рубежом — около 800 м³ природного газа/т аммиака против 1120–1380 м³/т на российских агрегатах, для которых аналогична ситуация и по потреблению электроэнергии и тепла.

2.5.3. Азотная кислота

Азотная кислота HNO_3 применяется в производстве азотных и сложных минеральных удобрений, технических нитратных солей, взрывчатых веществ, органических красителей и множества других продуктов. Мировое производство азотной кислоты с каждым годом растет и по зарубежным оценкам превышает 150 млн т/год. Для производства азотной кислоты применяют агрегаты большой единичной мощности (380 тыс. т/год и более). Промышленность выпускает преимущественно разбавленную (слабую 46–57 % ную) и концентрированную (крепкую 61–68 и 98,9 %-ную) азотную кислоту. В основе получения разбавленной азотной кислоты лежит контактный способ окисления аммиака NH_3 кислородом воздуха при давлении 0,4–0,7 МПа и температуре 850–880 °С на платиноидных катализаторах, содержащих платину Pt, палладий Pd, родий Rh, и последующее поглощение водой полученных оксидов азота.

Воздух многоступенчато тщательно очищается на фильтрах разной конструкции, сжимается на двух ступенях турбокомпрессора до 0,8 МПа и направляется на окисление аммиака. Очищенный нагретый до температуры 150 °С газообразный аммиак смешивается с подогретым до температуры 270 °С воздухом, далее аммиачно-воздушная смесь с содержанием до 11 об. % NH_3 вновь очищается от остаточных механических примесей и поступает в контактный аппарат. Конверсия аммиака с выделением тепла проводится при температуре около 880 °С (но температура «зажигания» — начала реакции при этом около 180–200 °С) с выходом оксида азота NO до 96 %. Тепло реакции используется в котле-утилизаторе для получения водяного пара давлением 1,5–4,0 МПа. Далее оксид азота NO поступает в окислительный аппарат (полый аппарат с фильтром для улавливания пыли платины) для последующего окисления NO до диоксида азота NO_2 при температуре ниже 100 °С. Получаемые нитрозные газы (смесь в основном NO_2 и примесей NO , N_2O_4 и N_2O_3) при температуре 10–50 °С в абсорбционной колонне поглощаются водой с образованием разбавленной азотной кислоты концентрацией до 65 %. Степень абсорбции оксидов азота достигает 99 %.

Платиноидные катализаторы окисления NH_3 могут содержать кроме платины 4 % Pd и 3,5 мас. % Rh для атмосферного давления процесса и 7,5 мас. % Rh для повышенного давления процесса. Катализаторы изготавливаются в виде сетки из проволоки диаметром 0,09 мм с ячейкой размером 0,77 мм

и числом ячеек 32 на 1 см длины и 1024 на 1 см². Срок работы катализатора 8–14 мес. Платиноидные катализаторы очень чувствительны к примесям каталитических ядов (соединения серы, фтора и др.), а также к механическим примесям (пыль, оксиды железа и др.). Унесенную платиноидную пыль извлекают из нитрозных газов и азотной кислоты фильтрами, собирают из аппаратов и газоходов и доводят степень улавливания платины до 85–90 %. В контактном аппарате в специальной кассете располагаются до 12 платиновых катализаторных сеток. В целях защиты воздушного бассейна хвостовые газы из абсорбционной колонны с содержанием оксидов азота до 0,11 об. % нагревают в подогревателе до температуры 110–150 °С и подают в топочное устройство (камеру сжигания) блока каталитической очистки.

Абсорбция NO₂ увеличивается с повышением давления: если при атмосферном давлении абсорбируется 92–93 % нитрозных газов с получением кислоты концентрацией около 50 % HNO₃, то при давлении 0,6–0,8 МПа абсорбируется 98–99 % оксидов азота с получением 58–60 %-ной кислоты. Концентрированную азотную кислоту производят прямым синтезом жидких оксидов азота с водой и газообразным кислородом при давлении до 5 МПа. Концентрирование слабой азотной кислоты осуществляют также ее упариванием до концентрации 68 об. % и использованием водоотнимающих веществ (концентрированной серной кислоты, нитрата магния и др.).

2.5.4. Карбамид

Карбамид (мочевина) CO(NH₂)₂ является высококонцентрированным азотным удобрением, он содержит наибольшее (до 46 %) количество азота. По содержанию азота 100 кг карбамида эквивалентны 220 кг сульфата аммония и 300 кг натриевой селитры. Карбамид — основное азотное удобрение, чем и объясняется непрерывный рост производства этого продукта. Эксплуатируются установки единичной мощностью от 250 до 1500–2150 т/сут. Карбамид синтезируется с выделением тепла из аммиака NH₃ и диоксида углерода CO₂. Карбамид применяется также для получения сложных минеральных удобрений, мочевиноформальдегидных смол, красителей, для депарафинизации нефтяных фракций и др.

Сырьем производства карбамида служат аммиак и диоксид углерода, получаемый в качестве побочного продукта при производстве технологического газа для синтеза аммиака. Поэтому производство карбамида обычно комбинируется с производством аммиака. Синтез карбамида проводят при температуре 150–190 °С и давлении 15–20 МПа при создании жидкостного рецикла. Соотношение реагентов NH₃ к CO₂ на входе в колонну синтеза карбамида поддерживается на уровне 1:3. Реакция синтеза NH₃ и CO₂ обычно протекает в две стадии, на первой получается жидкий карбамат, на второй — жидкий карбамид. В колонне синтеза карбамида заканчивается образование карбамата и протекает реакция синтеза карбамида. Современные схемы раз-

личаются в основном методами рециркуляции непрореагировавших аммиака и диоксида углерода. В любом случае водный раствор карбамида (около 70 %) отделяется в ректификационной колонне от парогазовой смеси и направляется в выпарные аппараты и потом в грануляционную башню, где распыленный сверху раствор карбамида сушится поднимающимся потоком горячего воздуха. Перед распылением в раствор карбамида вводят специальные добавки, например мочевиноформальдегидную смолу, для получения несслеживающихся при хранении и транспортировке мелких гранул удобрения.

2.5.5. Метанол

Метанол (метилловый спирт) CH_3OH является одним из важнейших продуктов современной химической промышленности. Производство метанола синтезом из оксида углерода CO и водорода H_2 впервые организовано в Германии в 1923 г. В 2008 г. годовое производство метанола в мире было 40 млн т. На его основе производят важнейшие продукты и соединения: органические химикаты, синтетические смолы и пластмассы, волокно, каучуки, пестициды, фармацевтические препараты, эфиры МТБЭ и ТАМЭ (октановые усилители бензинов и оксигенаты, антидетонационные присадки вместо давно запрещенной этиловой жидкости, содержащей свинец).

В производстве метанола наиболее известны фирмы-разработчики: «Lurgi» (Германия), «Kellogg» (США), «ICI» (Великобритания), «Haldor Topsøe» (Дания).

Метанол производят различными методами из синтез-газа, получаемого из природного газа (более 75 %), из угля (около 10 %) и др. Для синтеза метанола предложено много катализаторов. На ранних цинкхромовых катализаторах синтез метанола проводился при температуре 350–400 °С и давлении 20–30 МПа, позже получили широкое распространение низкотемпературные медные катализаторы для температуры процесса 220–280 °С и давления 5–10 МПа. Схема синтеза метанола во многом похожа на схему синтеза аммиака. Выход метанола за один проход – около 4 %, а общий выход с циркуляцией – более 95 %. Из продуктов синтеза конденсацией выделяется метанол-сырец, а непрореагировавшие газы (рецикл) смешиваются с исходным синтез-газом, и эта смесь направляется в колонну синтеза. Метанол-сырец фракционируется в ректификационных колоннах для отделения от легких и тяжелых фракций, товарный метанол чистотой до 99,85 % отводится с установкой. Катализаторы синтеза метанола (особенно низкотемпературные) весьма чувствительны к каталитическим ядам – соединениям серы, железа и др., поэтому очистка исходного газового сырья имеет определяющее значение.

Например, по технологии фирмы «Lurgi» сырьем может быть природный газ, жидкие углеводородные смеси, включая тяжелые нефтяные остатки, а также уголь. По этой технологии часть природного газа после сероочистки конвертируется в реакторе в смеси с водяным паром. Полученный реакционный газ смешивается с природным газом и конвертируется в другом реакторе

(автотермическом) с кислородом в метанольный синтез-газ, в котором отношение водорода к оксиду углерода близко к двум. После котла-утилизатора и компрессора газ поступает в метанольный трубчатый реактор вместе с циркулирующим газом. Полученный метанол-сырец отгоняют в ректификационных колоннах. Преимущество этого метода состоит в совмещении реакции конверсии и синтеза, в низком расходе природного газа, в компактности оборудования. Установки имеют производительность от 150 до 2500 т/сут. Фирма «Lurgi» планирует реализовывать технологию «Mega-Methanol» и даже построить самую большую в мире метанольную установку мощностью 1650 тыс. т/год.

Технология фирмы «Kellogg» представляет собой каталитическую паровую конверсию природного газа плюс синтез метанола под низким давлением. Катализатор паровой конверсии – никель, нанесенный на оксид алюминия. Полученный синтез-газ проходит систему утилизации тепла, компримируется, смешивается с циркулирующим газом и поступает в реактор синтеза метанола на многослойном катализаторе фирмы «BASF» при низком давлении (5–10 МПа). Метанол-сырец проходит газосепарацию и ректификационные колонны.

Крупнейшая компания в США «Methanex» разработала процесс «Compass Methanol» и на его базе гигантскую метанольную установку мощностью 2 млн т/год. Метанольная установка мощностью 2000 т/сут по технологии фирмы «ICI» стоит около 300 млн долл. США.

Совершенствуется также специальный танкерный флот для перевозок по морю крупных партий метанола. Норвежской фирмой «Solco» разработана даже проект специального плавучего комплекса для автономного производства метанола производительностью около 1 млн т/год и одновременной добычи в море природного газа. Издержки производства метанола прогнозируются в 2 раза меньше, чем при производстве метанола на суше.

Применение *оксигенатов* на основе метанола для получения современных высокооктановых автомобильных топлив в последнее время было настолько распространенным, что заставляет иметь о них хотя бы краткое представление.

В 1990 г. МТБЭ (метил-трет-бутиловый эфир) стал превращаться в крупнотоннажный нефтехимический продукт – кислородсодержащую добавку, существенно повышающую октановое число экологически чистых бензинов в США, а в 2001 г. только в США производство МТБЭ уже достигало 9,3 млн т/год против 1,5 млн т/год в 1985 г. Более 32 % бензина, производимого в США, содержало оксигенаты, среди которых 85 % приходится на МТБЭ. МТБЭ позволяет заменять в бензинах вредные алкилсоединения свинца, ароматические углеводороды, олефины. Разработчики производства МТБЭ – американские фирмы «Phillips Petroleum», «Arco Chemical Technology», «CD Tech», «UOP».

По технологии «Phillips Petroleum» МТБЭ получают из изобутилена и метанола. Одновременно по этой технологии получают другой кислородсодер-

жащий продукт – метил-трет-амиловый эфир (МТАЭ) из изоамилена и метанола. Сырье (концентрат изобутилена и смесь свежего и циркулирующего метанола) подается в два реактора, заполненные катализатором – ионнообменной смолой. Реакция этерификации идет в жидкой фазе, продукты реакции поступают в разделительную колонну, с низа которой уходит МТБЭ, а с верха – смесь неакционноспособных линейных бутиленов, изобутана, нормального бутана и метанола. Из этой смеси выделяют метанол и возвращают его как рецикл в процесс.

По технологии фирмы «Arco» получают различные кислородсодержащие соединения: МТБЭ, МТАЭ, ЭТБЭ – этил-трет-бутиловый эфир, ЭТАЭ – этил-трет-амиловый эфир. Вместо метанола можно применять этанол для производства ЭТАЭ и ЭТБЭ. Технология фирмы «Arco» – наиболее распространенная в мире. Технологии фирм «CD Tech» и «UOP» применяют *каталитическую ректификацию* (в ректификационной колонне со стационарным слоем катализатора на контактных тарелках, при этом используется катализатор, например, фирмы «Koch Engineering Kata Max»).

В последние годы в США производство и потребление МТБЭ заметно снизились. Обнаруженные случаи утечки автотоплива с добавкой МТБЭ из подземных резервуаров и попадания МТБЭ в скважины для забора питьевой воды вызвали острую полемику в стране, в результате чего в 2000 г. в США было запрещено применение МТБЭ. Полный запрет предполагалось завершить в 2006–2010 гг., поэтому ведутся срочные поиски возможных научно-технических решений по замене МТБЭ другим альтернативным продуктом, например на основе этанола.

В научно-технических публикациях описаны разнообразные процессы, которые часто известны как технологии МТО, МТС и МТГ. Например, технологии МТО, или Methanol-to-Olefins (получение олефинов на основе метанола), технологии МТГ, или Methanol-to-Gasoline (получение синтетического бензина на основе метанола), технологии МТС, или Methanol-to-Synfuels (получение синтетических дизельных топлив на основе метанола). Кстати, также известны разнообразные технологии СТО, или Coal-to-Olefins (получение олефинов на основе угля).

2.5.6. Синтетические моторные топлива

Последние 15–20 лет все чаще обсуждается возможное уменьшение мировой добычи нефти. Поэтому во многих странах появились многочисленные научно-технические программы по разработке и реализации новых технологий по производству так называемого *альтернативного топлива*, т. е. топлива не нефтяного происхождения, например топлива из биомассы и других источников *энергоресурсов*. Достигнут некоторый прогресс, однако он прежде всего касается производства некоторых видов заменителей низкого качества жидкого котельного топлива и заменителей газового топлива для их сжига-

ния в горелках и форсунках небольших котлов для выработки тепла или электроэнергии. Следует особо подчеркнуть, что эти заменители не являются синтетическими моторными (транспортными) топливами.

Синтетическими углеводородами и моторными (транспортными) топливами (Synthetic motor or transportation fuels) принято называть углеводороды, их фракции и смеси, которые можно получать из разнообразного сырья (уголь, природный газ и нефтяные попутные газы, горючие сланцы, торф, биомасса) с применением процессов синтеза Фишера-Тропша (синтезы Ф-Т, FT process, технологии FTL или Fischer-Tropsch Liquids, получение синтетических жидких топлив на основе синтезов Фишера-Тропша) и процессов обогащения (Upgrading) типа гидрокрекинга для повышения качества промежуточных фракций и конечных синтетических продуктов.

Биомасса (Biomass) – шестой по мировым запасам из доступных на настоящий момент источников энергии после горючих сланцев, урана, угля, нефти и природного газа. Биомасса – пятый по производительности возобновляемый источник мировой энергии после прямой солнечной, ветровой, гидро- и геотермальной энергии. Биомасса – крупнейший по использованию в мировом хозяйстве возобновляемый ресурс (более 500 млн т условного топлива в год), используется для производства тепла, электроэнергии, биотоплива, биогаза (метана, водорода и др.). Основная часть топливной биомассы (до 80 %) – это древесина, употребляемая для обогрева жилищ и приготовления пищи в развивающихся странах. Биомасса – это также целлюлоза, лигнин, семена непищевых масличных культур, водоросли и другие органические вещества деревопереработки, кустарник, стволы и ветви мелких деревьев, лесные отходы, древесный мусор, древесные щепы и кора, стружки, опилки, остатки перемола бумаги, бумажная пульпа и отходы целлюлозно-бумажных производств, остатки и отбросы сельскохозяйственного урожая (солома зерновых культур, рисовая шелуха и солома, початки и стебли кукурузы и т. п.). Здесь не рассматривается биомасса урожая зерновых культур (пшеница, рожь, овес, рапс, кукуруза, подсолнечник, соя и т. п.); на основе некоторых из них в первый период в ряде стран производили некоторое количество биотоплива первого поколения (Biofuels of first generation or Agrofuels), впоследствии такая практика была подвергнута критике, сокращена или запрещена. В настоящее время больше появляется биотоплива второго поколения на основе биомассы из древесины, лесотходов, агроотходов и т. п. (Biofuels of second generation).

Синтезы Фишера-Тропша. Основным сырьем для синтеза большой группы химических продуктов давно стали метан, водород, оксид углерода и метанол. Достижения синтезов на основе оксида углерода и водорода (синтезы Фишера-Тропша, Fischer-Tropsch Synthesis) трудно переоценить. Например, на основе оксида углерода CO и водорода H₂ можно синтезировать в принципе углеводороды практически любой молекулярной массы, типа и строения [1, 2, 4, 33, 47–49].

Процессы синтеза углеводородов Фишера-Тропша появились в Германии. В 1923 г. немецкие химики Франц Фишер и Ганс Тропш сообщили о получении кислородсодержащих продуктов из синтез-газа над железными (Fe) катализаторами, а в 1926 г. – углеводородов. Первый промышленный реактор был пущен в Германии в 1935 г., при этом использовался кобальт-ториевый (Co-Th) катализатор. В 30–40-е годы XX в. на основе синтезов Фишера-Тропша было налажено производство синтетического бензина (когазин-I или синтин 40–180 °C) с октановым числом 40–55, синтетической высококачественной дизельной фракции (когазин-II 180–230 °C) с цетановым числом 75–100 и парaffинового гача-остатка, выкипающего выше 320 °C, направляемого на окисление для получения жирных кислот и моющих веществ. Сырьем для процесса служил уголь, из которого газификацией получали синтез-газ (Syngas), а из него – углеводороды. К 1945 г. в мире имелось 15 заводов, применяемых синтезы Ф-Т в Германии, США, Китае и Японии общей мощностью около 1 млн т углеводородов в год. Они выпускали в основном синтетические моторные топлива и смазочные масла. После Второй мировой войны во всем мире уделяли большое внимание совершенствованию процессов на базе синтезов Ф-Т. В 1950 г. в США в Браунсвилле был пущен завод мощностью 360 тыс. т/год. В СССР в г. Новочеркасск с 1952 до 1993 г. работала установка мощностью 50 тыс. т/год на германском оборудовании. Сырьем служил сначала уголь, а затем природный газ. Немецкий катализатор был заменен на оригинальный разработанный кобальт-циркониевый (Co-Zr) катализатор. В ассортимент продукции входили также индивидуальные углеводороды высокой чистоты, в том числе α-олефины. Эти предприятия в значительной степени заимствовали немецкий опыт, накопленный в 30–40-е годы XX в.

Несколько позже в мире были открыты новые крупные месторождения нефти и газа, что резко снизило интерес к чрезвычайно сложным и дорогим синтезам Ф-Т. Почти все существующие заводы были закрыты, единственное крупное производство сохранилось в ЮАР по технологии фирмы «Sasol». В 1956 г. в Сасолбурге (ЮАР) был введен в строй завод Сасол-1 мощностью 1 млн т/год, который включал в себя следующие блоки: разделение воздуха на кислород и водород; газификация угля по методу «Лурги» (парокислородное дутье); очистка синтез-газа; синтезы Ф-Т в реакторе со стационарным слоем катализатора. Позже были построены еще два завода Сасол-2 (1981 г.) с реактором синтеза в кипящем слое и Сасол-3 (1984 г.) мощностью по 2 млн т/год, т. е. общая мощность этих заводов фирмы «Sasol» уже была 5 млн т/год. Это были технологии CTL, или Coal-to-Liquids (получение синтетических топлив на основе угля через синтезы Фишера-Тропша).

Научная и техническая активность в этой области возобновилась только к 1990-м годам. В 1990 г. фирма «Exxon» запустила опытную установку мощностью 8 тыс. т/год с кобальтовым (Co) катализатором. В 1962 г. фирма «Mosses» (ЮАР) построила завод мощностью 900 тыс. т/год, на котором в отличие от заводов фирмы «Sasol» сырье – уголь (технологии CTL) было заменено на

природный газ (технологии GTL, или Gas-to-Liquids, – получение синтетических топлив на основе природного газа через синтезы Фишера–Тропша). В 1993 г. фирма «Shell» пустила завод в Бинтулу (Малайзия) мощностью 500 тыс. т/год на кобальт-циркониевом (Co–Zr) катализаторе по оригинальной технологии «средних дистиллятов» («Shell Middle Distillate Synthesis» – «SMDS»); сырьем служил синтез-газ из природного газа. В конце 2010 г. фирма «Shell» планировала закончить строительство первой очереди (2-я в 2011 г.) завода по такой же технологии «SMDS» (Pearl Gas-to-Liquids Plant, Ras Laffan) в Катаре мощностью уже на порядок больше. Продукция завода – это альтернативные синтетические экологически чистые (без серы, без запаха и бесцветные) моторные топлива: реактивное топливо и дизельное топливо, а также сжиженные газы, твердые парафины, масляные фракции. Свои проекты разной степени готовности и реализации в области получения синтез-газа, синтеза Ф–Т и гидрогенизационных процессов облагораживания промежуточных фракций имеют также крупнейшие компании «Exxon/Mobil», «Royal Dutch/Shell», «Chevron», «Сonoco», «BP», «ENI», «Statoil», «Texaco», «Phillips Petroleum» и специализированные фирмы «Rentech», «Syntroleum» и др., а также южноафриканская фирма «Sasol».

Разработано также целое *семейство* возможных процессов синтеза на основе оксида углерода и водорода (синтезы Фишера–Тропша) на разных катализаторах и при различных температурах и давлениях. Например, синтез высших углеводородов на кобальтовых (Co) и никелевых (Ni) катализаторах при температуре 150–200 °С и давлении 0,1–1,0 МПа позволяет получать смесь парафинов и олефинов C_1 – C_{100} , синтез высших углеводородов и кислородсодержащих соединений на железных (Fe) катализаторах при температуре 200–230 °С и давлении 0,1–3,0 МПа для получения преимущественно парафинов и олефинов в смеси с кислородсодержащими соединениями, синтез изопарафинов и ароматических углеводородов на диоксиде тория (ThO_2) катализаторах протекает при температуре 350–500 °С и давлении 10–100 МПа.

Синтезы Фишера–Тропша (рис. 2.25) отличаются *большим тепловым эффектом реакций* и поэтому необходимостью очень точного поддержания температуры реакции, что в промышленных реакторах является трудно реализуемым условием. Синтез при повышенном давлении осуществляют в *кожухотрубчатых реакторах с концентрически расположенными трубками*, в пространство между которыми засыпается неподвижный слой катализатора. В одном реакторе, к примеру, размещается свыше 2000 трубных элементов типа «труба в трубе» с общим объемом катализатора 10 м³ и с суммарной поверхностью теплообмена 3500 м² на 1000 м³ синтез-газа. В таких реакторах проводили синтез при среднем давлении на кобальтовых и железных катализаторах. Синтез-газ, поступающий на установку, должен быть тщательно очищен от сернистых соединений (а также от галогенов, смолистых веществ и металлов), при этом обычно допускается не более 0,2 г серы на 100 м³ газа. Оптимальная температура синтеза на никелевых и кобальтовых катализато-

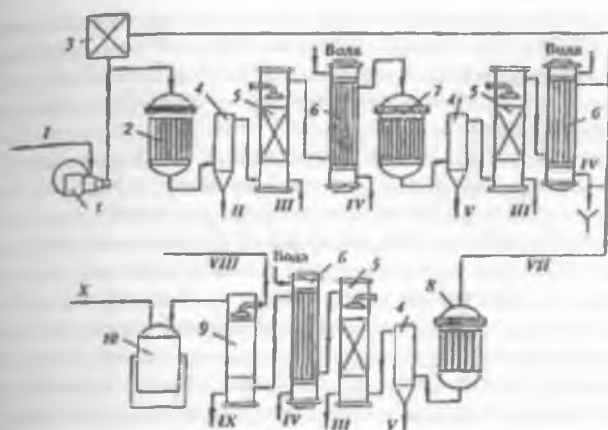


Рис. 2.25. Схема установки трехступенчатого синтеза углеводородов: 1 – компрессор; 2 – реактор 1-й ступени; 3 – установка конверсии; 4 – парафиноотделители; 5 – нейтрализаторы; 6 – конденсаторы; 7 – реактор 2-й ступени; 8 – реактор 3-й ступени; 9 – абсорбер; 10 – газгольдер. Потoki: I – очищенный синтез-газ; II, V – парафин + тяжелое масло; III – отработанный раствор карбоната натрия; IV – нагретая вода; VI – конвертированный газ; VII – смесь конвертированного газа + газ 2-й ступени; VIII – свежее масло; IX – насыщенное масло; X – газ на переработку потребителю

рах 170–250 °C, на железных катализаторах 200–235 °C и на рутениевых 160–225 °C. Давление синтеза на кобальтовых катализаторах близко к атмосферному, на кобальтовых и железных катализаторах давление около 2 МПа, рутениевые катализаторы начинают нормально «работать» лишь при 10 МПа. Кобальтовые катализаторы *дороже* железных примерно в 200 раз, но срок службы первых значительно больше. Обычно реактор имеет 2–3 ступени с выводом продуктов после каждой ступени.

В последнее время используют реакторы с *псевдооживленным слоем катализатора*. На установке Сасол-3 применяют реактор с псевдооживленным кипящим слоем катализатора (технология фирмы «Kellogg»). Синтез-газ компрессором подается через трубчатую печь и с температурой 160 °C и давлением 2,2 МПа смешивается с катализатором с низа сепаратора с температурой 350 °C, после чего поступает в вертикальный лифт-реактор (снизу вверх). В лифт-реакторе по высоте имеются два яруса водяных трубчатых холодильников-испарителей. Из лифт-реактора реакционная смесь поступает в сепаратор, откуда снизу катализатор идет снова на смешение с новой партией синтез-газа, а продукты реакции уходят на блок разделения и фракционирования. Лифт-реактор имеет диаметр 2 м и высоту 30 м, количество циркулирующего катализатора 6000 т/ч, количество синтез-газа 90–100 тыс. м³/ч, расход угля 6 т/т искусственного жидкого топлива (ИЖТ). В блоке разделения

ния получают промежуточные продуктовые фракции: тяжелое масло, легкое масло (бензин), остаточный газ и шлам, которые далее проходят ряд гидрогенизационных процессов облагораживания для достижения требуемого качества коммерческой товарной продукции, а также процессы разделения и конечной переработки продуктов.

Впервые процесс получения синтез-газа паровой конверсией метана был коммерчески реализован компанией «Standard Oil of New Jersey» в 1930-е годы. До сих пор в промышленности почти 95 % синтез-газа получают этим методом, несмотря на многочисленные разработки других альтернативных технологий. Получение синтез-газа обходится весьма дорого – капитальные затраты по разным оценкам составляют от 40 до 70 % общих расходов. Например, распределение капитальных затрат на строительство завода по технологиям GTL мощностью 2,5 млн т/год следующее: производство синтез-газа 36–48 %, синтез углеводородов 19–20, гидрокрекинг 9–10, прочие процессы 23–35 %. Западные компании применяют крупногабаритное реакторное оборудование диаметром до 7–10 м, высотой 30–60 м и массой 1–2 тыс. т.

Начиная с середины 1990-х годов в мире особый интерес уделяется новым технологиям производства синтетических жидких углеводородов (СЖУ) из природного газа по технологиям GTL. В настоящее время эти технологии становятся одними из перспективных энергетических технологий. Это произошло благодаря разработкам новых высокоэффективных катализаторов и усовершенствованию применяемых технологий синтезов Фишера-Тропша на стадии получения из природного газа промежуточной газовой фракции – синтетического газа (синтез-газа), в результате чего конечная стоимость синтезированных жидких топлив стала заметно ниже.

В настоящее время на разных стадиях реализации находится около 20 демонстрационных или полномасштабных коммерческих проектов строительства предприятий по производству СЖУ общей мощностью до 5 млн т/год. Самыми крупными являются проекты компании «Exxon» по строительству заводов в Катаре мощностью 4,5 млн т/год стоимостью около 2 млрд долл. США и на Аляске мощностью 3–4 млн т/год. Прогнозируется, что в ближайшие 15–20 лет в мире будет построено 15–30 заводов GTL общей мощностью около 50–100 млн т/год, а инвестиции в отрасль составят около 15–20 млрд долл. США. В любом случае, однако, не следует забывать, что технологии GTL требуют чрезвычайно больших финансовых затрат. Например, производство синтетического автобензина из природного газа через метанол (технологии MTG) в 1,8–2,0 раза дороже нефтяного автобензина. Из применяемых в литературе разных лет синонимов (синтетические жидкие углеводороды – СЖУ, искусственное жидкое топливо – ИЖТ) термин синтетические моторные топлива более точно описывает их свойства и назначение.

Следующая информация также заслуживает внимания: ЮАР с 1999 г. использует в своих коммерческих авиакомпаниях синтетическое реактивное топливо, получаемое по технологиям CTL и/или GTL. В сентябре 2006 г. BBC

США провели успешные длительные летные испытания синтетического реактивного топлива, получаемого по технологиям CTL и/или GTL из ЮАР, на стратегическом бомбардировщике «Боинг В-52». В декабре 2007 г. ВВС США также провели успешные трансконтинентальные полеты-испытания стратегического военно-транспортного самолета С-17 на синтетическом реактивном топливе, получаемом по технологии GTL в Катаре. ВВС США располагаются, чтобы все ее самолеты были сертифицированы на использование синтетического реактивного топлива и чтобы к 2025 г. использование такого топлива было доведено до 70 %. В феврале 2008 г. аналогичные испытания были проведены на самой большой в мире модели «Аэробус-380» на синтетическом реактивном топливе, получаемом по технологии GTL в Катаре.

Газификация угля. Газификация (Gasification) – один из старейших промышленных термических реакционных процессов (газификация угля в Англии промышленно применялась с 1835 г.). Это высокотемпературная (750–1800 °C) конверсия (химическое превращение, частичное окисление) *твердого* углеродсодержащего вещества с целью получения продуктов реакции – горючей газовой смеси (оксид углерода, водород, азот, диоксид углерода и небольшие количества углеводородов). Получаемая газовая реакционная смесь называлась (с 20–30-х годов XX в.) генераторным газом (producer gas), конверторным газом (converter gas) и позже синтез-газом, сингазом (syngas), синтин-газом. Термин «synthesis gas» (синтез-газ, синтиновый газ) – это газ для синтеза, исходный газ для синтеза углеводородов путем каталитического гидрирования (водородом) оксида углерода (смесь CO и H₂) при высоких давлении и температуре. Термин «synthesis» – в широком значении – синтез, но в нефтяной литературе часто применяется в более узком специальном значении как синтез (получение) углеводородов из оксида углерода и водорода применением синтезов Фишера–Тропша (синтин-процесс).

Процесс газификации эндотермичен (с поглощением тепла), требует сжигания части перерабатываемого топлива или подвода от внешнего источника тепла для осуществления процесса. Газификация – это чрезвычайно гибкий высокотемпературный процесс химического взаимодействия (но не горения) углерода топлива с окислителями с целью получения горючего газа – CO, H₂ и CH₄. При этом нежелательной сопутствующей продукцией являются сернистые соединения, твердые частицы смолы, углистое вещество, зола и др., которые попадают и в реакционный газ (в дальнейшем требуется тщательная очистка газа от этих примесей). В качестве окислителей (дутье) используют чистый кислород или воздух, обогащенный кислородом, водяной пар и диоксид углерода. В зависимости от соотношения исходных реагентов, температуры процесса, продолжительности реакции и других факторов можно получить реакционные газовые смеси самого разного и заданного состава (или заданной теплоты сгорания).

Вариантов классификации газификации очень много: *по компонентам окислителя-дутья* (пар – воздух, пар – кислород, пар); *по характеру слоя пе-*

перерабатываемого сырья (стационарный слой, движущийся кипящий слой), по давлению (атмосферное, повышенное до 3 МПа); по температуре (от 700 до 1200 °С и выше); по способу золо- и шлакоудаления (сухой, жидкий); по способу подвода тепла (непосредственно или через стенку); по способу получения реакционного газа заданного состава и с заданной теплотой сгорания (низкой 6–7 МДж/кг, средней 12–18 МДж/кг и высокой 30–35 МДж/кг). Состав синтез-газа, следовательно, и его теплота сгорания, определяются в значительной степени температурой, давлением процесса и составом применяемого дутья.

Газ с низкой теплотой сгорания образуется при использовании воздушного или паровоздушного дутья. В газе много балласта (азота до 40–50 об. %), поэтому такой газ имеет низкую теплоту сгорания, применяется только в топках промышленных печей или котлов.

Газ со средней теплотой сгорания получают в процессах паровой или парокислородной газификации твердых топлив под давлением 2,0–2,5 МПа. По составу он представляет смесь оксидов углерода, водорода и небольшого количества метана: CO_2 – 30–35 %, CO – 10–13, H_2 – 38–40, CH_4 – 10–12 %. По экономическим соображениям такие газы применяются ограниченно.

Газ с высокой теплотой сгорания, приближающийся по этому показателю к природному газу, в настоящее время в промышленных масштабах не производится, однако технология его получения в ряде случаев отработана на достаточно крупных опытно-промышленных установках.

Газификации может быть подвергнуто большинство твердых горючих ископаемых (угли, горючие сланцы, торф), а также биомасса различного происхождения (древесина, сельскохозяйственные отходы и др.). Например, высокотемпературная газификация углерода в присутствии водяного пара (первая стадия) и кислорода воздуха (вторая стадия) позволяют получить синтез-газ с содержанием около 50–53 % H_2 и 36 % CO .

Известны самые разнообразные системы аппаратного оформления процесса газификации различного сырья (антрацит, кокс, бурый уголь, торф, древесина и др.). В начале XX в. использовались в основном газогенераторы с жидким удалением шлака, а в настоящее время наиболее распространена газификация по методу «Лургин» (Германия) – в плотном слое крупнозернистого сырья при повышенном давлении. Тип газогенератора – противоточный с вращающейся колосниковой решеткой. Используется уголь с частицами размером не менее 5 мм и до 30 мм и влажностью 8–15 %, слой угля стационарный на вращающейся колосниковой решетке, с которой образующийся слой золы и шлака срезается ножом и сыпается в бункер – сухое золоудаление. Давление в аппарате высокое – 2–3 (и до 100) МПа, за счет чего получаемый реакционный газ содержит больше метана, поэтому снижается требуемый расход кислорода при парокислородном дутье (применяется и паровоздушная смесь). Максимальная температура в слое перерабатываемого угля 700–850 (и до 1000) °С, температура газа на выходе из реактора 300–650 °С. Продолжительность пребывания перерабатываемой твердой частицы

в газогенераторе 30–90 мин, а пребывание газа в газогенераторе около 15 с. Диаметр реактора 4–5 м, высота 7–8 м, производительность по сырью (углю) 600–1000 т/сут и по генераторному газу 35–50 (и до 80) тыс. м³/ч, реакционный газ богат метаном и водородом.

Газификация по методу «Винклера» (Германия) использует газогенератор с кипящим (псевдооживленным) слоем частиц перерабатываемого твердого топлива размером 0,8–10 мм и влажностью 5–10 %, при этом применяется сухое золоудаление. Тип газогенератора – прямоточный шахтный реактор, давление в аппарате 0,10–0,15 (и до 1,5) МПа, максимальная температура в слое 850–1000 (и до 1100) °С, поэтому генераторный газ богат водородом и оксидом углерода. Дутье – парокислородная или паровоздушная смесь, продолжительность пребывания перерабатываемой твердой частицы угля в газогенераторе 10–20 мин, а пребывание газа в газогенераторе около 3–5 с. Диаметр аппарата 5,5 м и высота 23 м, производительность по углю 1100 т/сут и по генераторному газу 17–20 (и до 75–100) тыс. м³/ч.

Одним из наиболее эффективных способов газификации движущегося пылевидного слоя (размер твердых частиц менее 0,1 мм) является метод «Копперс-Томцек» (Германия) при температуре 1500–1700 °С. Тип газогенератора – прямоточный с 2–4 форсунками, размер частиц 0,09–1,00 мм влажностью 1–7 %. Давление процесса 0,10–0,15 (и до 3) МПа, максимальная температура в слое 1300–1500 (и до 1600) °С, температура на выходе из аппарата 1300–1500 °С, дутье – парокислородная смесь или чистый кислород (обогащенный кислородом воздух), продолжительность пребывания в аппарате твердой частицы и газа 1–3 с. Производительность по углю 1100 т/сут и по генераторному газу 20–50 тыс. м³/ч.

В технологиях CTL для получения искусственных горючих газов и синтез-газа заданного состава наметилась тенденция повышения мощности агрегатов газификации до 150–250 тыс. м³ газа/ч (5–10 т угля/сут). Решение этой задачи осуществляется применением многоступенчатой газификации, которая может включать гидрогазификацию, а также каталитическую газификацию с введением прекурсора (каталитических добавок) непосредственно в перерабатываемое сырье. В роли катализаторов особенно эффективны соединения, содержащие щелочные металлы – хлориды и карбонаты натрия или калия. Они позволяют понизить на 250–300 °С температуру газификации и на 3,0–3,5 МПа давление процесса, при этом состав синтез-газа газификации с катализатором и без него отличается незначительно. Например, для некоторых процессов многоступенчатой газификации отдельные показатели процессов следующие: производительность по углю: 5 т/ч (метод «Би-Газ»), 3 т/ч (методы «Синтан» и «Хайгаз»); давление в газогенераторе: 7–10 МПа (методы «Би-Газ», «Синтан» и «Хайгаз»); теплота сгорания получаемого синтез-газа: 4,0–4,5 МДж/м³ (метод «Би-Газ»), 16,2 и 15,1 МДж/м³ (методы «Синтан» и «Хайгаз»).

Ассортимент мировой продукции на основе процессов газификации (лан- химическая продукция 45 %, топливно жидкое 30, электрическая

и тепловая энергия 19, топливо газовое 6 %. Например, современные энергетические системы (заводы) на основе газификации используют так называемый объединенный (интегральный, комбинированный) цикл «Integrated Gasification Combined Cycle» (IGCC), в котором очищенный синтез-газ сжигается с высокой эффективностью в газовых турбинах генераторов электрической энергии. А тепло химической реакции газификации и тепло горячих выхлопных газов газовых турбин *рекуперированы* и применяются для производства *водяного пара высокого давления*, используемого в паровых турбинах также для выработки электроэнергии. Цикл IGCC позволяет заметно уменьшить выбросы вредных газов в атмосферу согласно современным экологическим требованиям. С 1994 по 2009 г. в мире эксплуатируются такие энергетические станции общей мощностью 4100 МВт в США, Нидерландах, Германии, Чехии, Испании, Италии, Японии, Китае и других странах.

Китай планирует инвестировать до 2010–2015 гг. 15 млрд долл. США в строительство заводов по производству *синтетического топлива из угля* (технологии CTL).

Газификация биомассы. В технологиях BTL (или Biomass-to-Liquids, получение биотоплив второго поколения на основе биомассы) чаще всего используется древесина, лесотходы, агроотходы и т. п. Это процесс частичного окисления твердого углеродсодержащего сырья с целью получения газообразного энергоносителя – *генераторного газа* (ГГ), состоящего из оксида углерода, водорода, диоксида углерода, небольшого количества углеводородных соединений, таких как метан и этан. Генераторный газ содержит пары воды, азот и различные твердые примеси (пирролизные смолы, частицы углеродистого вещества, зола). В качестве окислителя при газификации могут использоваться воздух, кислород, водяной пар или смеси этих веществ. Максимальная температура процесса составляет 750–1300 (чаще 600–1000) °С. Наиболее широко в настоящее время применяется газификация биомассы с *окислителем* – воздухом, при которой получается *низкокалорийный генераторный газ* (теплота сгорания 4–6 МДж/м³) для сжигания в горелках небольших котлов для *выработки* тепла. После очистки от твердых нежелательных примесей генераторный газ может также использоваться в некрупных газовых двигателях (газодизельные электростанции) или минигазотурбинах для выработки электроэнергии (мини-электростанции в блочном или модульном исполнении).

Кислородная газификация дает среднекалорийный генераторный газ (теплота сгорания 10–12 МДж/м³). Такой синтез-газ в принципе при больших количествах может применяться, после тщательной очистки газа от твердых нежелательных частиц, серы и других ядов катализаторов как сырье ряда *синтезов Фишера-Тропша* для превращения в углеводороды с целью их *последующего облагораживания* и производства *метанола* и/или *синтетического моторного топлива*, а также для получения ценной *химической продукции*.

По типу слоя сырья (биомассы) и способу подвода окислителя газификация биомассы могут быть разделены на реакторы с *плотным (подвижным или неподвижным)* слоем с восходящим (ВДГ), нисходящим (НДГ) и поперечным движением газа (ПДГ) и реакторы с *кипящим слоем* (КС); *стационарный* КС, *циркулирующий* ЦКС, два реактора КС и реакторы в потоке (однонаправленное движение сырья и газа).

Характерной чертой реактора с НДГ является движение газа вниз через опускающийся плотный слой биомассы. Эта схема взаимного движения твердого и газообразного потоков обеспечивает получение относительно чистого генераторного газа (ГГ) с содержанием образующихся пиролизных смол $0,05-0,5 \text{ г/м}^3$. Такой генераторный газ может использоваться только в газодизельных электростанциях небольшой мощности.

Иногда схему НДГ называют *обращенным процессом газификации* (Downdraft). Он накладывает ограничения на *влажность* биомассы, например не более 20 % при размере древесной щепы 10–50 мм, влажность 10 % для древесных опилок размером 0,5–2,0 мм и для гранул-пеллет размером 5–15 мм. Поэтому необходима топливopодготовка (рубка и измельчение древесины и т. п.), а также сушка биомассы. К недостаткам относится образование пиролизной смолы, попадаемой в образующийся генераторный газ. Очистка ГГ от пиролизной смолы требует применения сложной и дорогостоящей системы очистки с каталитическим расщеплением смол.

Пиролизные смолы образуются в так называемой зоне пиролиза, которая может быть выделена в плотном слое биомассы достаточно большой высоты. Слой медленно движется вниз по высоте газогенератора (газификатора). В зону пиролиза сверху поступает биомасса из зоны ее сушки до температуры $150-200^\circ\text{C}$, где испаряется из биомассы вода. В зоне пиролиза температура слоя биомассы увеличивается до $400-650^\circ\text{C}$, но при температуре выше 250°C уже начинается пиролиз биомассы, если биомасса находится в этой зоне достаточно долго. Ниже этой зоны можно выделить еще зону окисления (горения) на уровне ввода окислителя в газогенератор. Наконец, еще ниже располагается зона восстановления, где продукты окисления полностью превращаются в генераторный газ.

В реакторах с плотным слоем при ВДГ биомасса движется сверху вниз, поэтому она сначала просушивается поднимающимся более горячим газом. Затем твердое сырье частично пиролизуется с образованием углистого вещества, которое продолжает двигаться вниз и проходит стадию газификации. Парообразные продукты пиролиза уносятся вверх горячим ГГ. Смолы, содержащиеся в этих продуктах, конденсируются на холодном опускающемся сырье или уносятся из реактора произведенным газом. Таким образом, концентрация смол в ГГ заметно увеличивается и может достичь $10-100 \text{ г/м}^3$. Ввиду значительного содержания смол без дополнительной очистки ГГ можно использовать только в *горячих котлах*, расположенных в непосредственной близости от газификатора.

Газификаторы с КС работают с изотермическим слоем сырья – биомассы. Поэтому производится ГГ с низким содержанием смол ($5\text{--}10\text{ г/нм}^3$), что является средним показателем между газификацией с ВДГ и НГД. Достоинствами газификаторов с кипящим слоем являются высокие скорости тепло- и массопереноса и интенсивное перемешивание твердой фазы сырья, что обеспечивает высокие скорости реакции и постоянство температуры слоя. Но частицы сырья должны быть более мелкими, чем при газификации в плотном слое. Технологии КС реализуются как при атмосферном давлении, так и при высоком давлении.

Газификация биомассы с целью получения тепловой энергии достигла коммерческого уровня, чего нельзя сказать о получении при этом синтетических моторных топлив через синтезы Фишера–Тропша. Наиболее известными (данные 2007 г.) являются газификаторы с ВДГ «Bioneer» (Финляндия) и реакторы «PRM» (США), газификаторы с ЦКС, разработанные фирмами «Ahistrom» (Финляндия), «Lurgi» (Германия), «Termiska» (Швеция). Крупными производителями газификаторов биомассы являются фирмы США, Дании, Нидерландов, Швеции, Германии и др.

В результате обширной научно-исследовательской работы в последнем десятилетии технологии газификации биомассы всех видов от предварительной подготовки сырья до очистки генераторного газа достигли достаточно высокого уровня и воплощения на лабораторном, пилотном и демонстрационном уровне. Несмотря на заметный прогресс, система очистки генераторного газа от смол и других нежелательных твердых примесей при минимальных затратах остается критической составляющей любой газификационной установки, к тому же опыт длительного использования генераторного газа в стационарных двигателях и турбинах до сих пор невелик.

Современные газификационные системы для биомассы остаются пока небольшой мощности, чаще их используют для локальных установок выработки тепла или электроэнергии мощностью $1\text{--}20\text{ МВт}$. Срок окупаемости в среднем $6\text{--}10$ лет, во всех случаях необходима государственная финансовая субсидия (дотация) на производство тепла и электроэнергии из биомассы. Изготавливаются серийно и применяются модульные газогенераторные мини-электростанции мощностью $0,5\text{--}3,0\text{ МВт}$.

Газификация является одной из перспективных технологий получения энергии из биомассы, хотя она занимает довольно ограниченный сегмент (малая энергетика) на энергетическом рынке, особенно в развитых странах. Для расширения этого сегмента предстоит преодолеть ряд экономических и нетехнических барьеров. Капитальные затраты газификации биомассы заметно выше по сравнению с установками газификации угля, экономическая рентабельность во многих случаях возможна только при использовании очень дешевого сырья – биомассы. Интерес к газификационным технологиям биомассы все более смещается от производства только тепловой энергии к возмож-

ности комбинирования выработки тепловой и электрической энергии. В 2002 г. в электроэнергетике США было установлено около 9800 МВт генерирующих мощностей, работающих на биомассе. Из них 5900 МВт работали на отходах лесного и сельского хозяйства, 3300 МВт работали на твердых муниципальных отходах и 540 МВт – на других источниках. В 2003 г. только 4 % всей энергии в США производилось из биомассы, в 2004 г. во всем мире производили электричество из биомассы электростанции общей мощностью лишь 35 тыс. МВт.

В качестве примера можно привести газогенераторы для миниэлектростанций фирмы «Flex Technologies» (США). Используется газификация древесных и сельскохозяйственных отходов в газогенераторах обращенного типа с последующим использованием получаемого генераторного газа в электрогенераторных установках с газодизельными и газопоршневыми двигателями на небольших электростанциях и тепловых станциях. Возможно получение как электрической, так и тепловой энергии (когенерация). Все предлагаемое оборудование является серийным, изготавливается на специализированном заводе, перед отгрузкой оборудование всей установки в сборе тестируется с полной нагрузкой и эксплуатируется в 15 странах мира. В 2004–2006 гг. выпускалось по 120 газогенераторных установок в год, из них 85 % – для миниэлектростанций. Такие газогенераторы «Woodbio» служат для получения от 50 до 5000 nm^3 генераторного газа в час из древесной биомассы – щепы влажностью менее 20 % и размером 10–50 мм, опилок размером 0,5–2,0 мм и древесных гранул (пеллет) 5–15 мм и влажностью менее 10 %. Расход древесных отходов до 0,4 кг на 1 nm^3 получаемого генераторного газа, загрузка сырья автоматическая, также автоматическая выгрузка золы и углистого вещества до 6 % от исходной биомассы. Химический состав генераторного газа: $19 \pm 3 \% \text{CO}$, $18 \pm 2 \% \text{H}_2$, до 3 % CH_4 , $10 \pm 3 \% \text{CO}_2$, около 50 % N_2 . Теплота сгорания газогенераторного газа не ниже 4,6 МДж/ nm^3 , содержание пиролизных смол в газе не более 5 мг/ nm^3 , содержание золы в газе 1–2 г/ nm^3 . Газогенераторные электростанции марки «WBD» состоят из газогенератора серии С, предназначенного для получения холодного сверхчистого газа с содержанием смол менее 3 мг/ nm^3 и золы менее 0,003 г/ nm^3 для использования в газодизельных электрогенераторах мощностью от 20 до 600 кВт.

Электростанции марки «WBU» с генератором серии С имеют электрогенераторы мощностью от 11 до 1340 кВт с приводом от газопоршневых двигателей. Модульная (блочная) конструкция позволяет монтировать электростанции любой требуемой мощности. Модуль газификации управляется с помощью программируемого контроллера, позволяющего отслеживать все важные параметры системы, включать и выключать систему, обеспечивать заданную производительность оборудования в соответствии с выходной нагрузкой электрогенератора. Такие станции имеют в своем комплекте газоочистительный блок с двумя стадиями «мокрой» и «сухой» очистки газа, а также блок подготовки – рубки и сушки биомассы.

Другие газогенераторы «Finebio» используют растительную биомассу – рисовую шелуху, шелуху гречихи, обмолоченные стебли горчицы, лузгу подсолнечника, стержни кукурузных початков и т. п. влажностью менее 10 %, размером 2–3 мм и длиной 2–20 мм. Такие газогенераторы производят от 100 до 1500 нм³ генераторного газа в час. Газогенераторные мини-ТЭЦ фирмы «Flex Technologies» (данные 2008 г.) эксплуатируются в Индии в количестве более 900, из них половина на древесных отходах. Такие установки также экспортируются в 15 стран мира, в том числе в Россию, Германию, Италию и др. Согласно данным Всемирного банка, Индия занимает первое место в мире по использованию газогенераторных электростанций на древесных и сельскохозяйственных отходах. Такого результата Индия добилась благодаря целенаправленной государственной политике с 1987 г., потенциал газогенераторных миниэлектростанций в этой стране оценивается на ближайшую перспективу не менее 16 тыс. МВт.

Быстрый пиролиз биомассы. В технологиях BTL, или Biomass-to-Liquids (получение биотоплив второго поколения на основе биомассы), этот процесс активно изучается уже более 25 лет в большинстве развитых стран, некоторые технологии уже внедрены в промышленное производство. Быстрый (скоростной) пиролиз биомассы (Fast Pyrolysis, Flash Pyrolysis), термохимический процесс – конверсия (превращение) при температуре 500–900 °С высокомолекулярных органических компонентов в отсутствие кислорода с получением газовой, жидкой и твердой реакционных фаз. Сырье подвергается *быстрому нагреву*, а продукты реакции – *быстрому охлаждению* (здесь важна прежде всего *скорость нагрева сырья и скорость охлаждения продуктов*). Период реакции не более 2 с.

Первичными полупродуктами могут быть газы, жидкость, твердое углеродное вещество, их взаимный выход зависит от вида сырья и параметров процесса пиролиза. Быстрый пиролиз используется для получения максимального количества либо жидкости, либо газа в зависимости от установленной температуры процесса (в отличие от газификации, при которой основная цель процесса – получение всегда максимального количества только газовой фазы – генераторного газа). Жидкие продукты пиролиза вызывают большой интерес вследствие их потенциальной возможности использования в качестве жидкого топлива. Жидкую фазу пиролиза часто называют пиротопливом (биотопливо, пиролизная смола, пиролизное масло) с теплотой сгорания около 20–25 МДж/кг. Она состоит из сложной смеси высокоокисленных углеводородов с большим содержанием воды (до 20–30 мас. % и более). Необработанное пиротопливо представляет собой густую черную смолянистую жидкость, выход которой может достигать до 80 % массы сухого сырья при быстром низкотемпературном пиролизе. Такое пиротопливо может использоваться как *заменитель котельного топлива низкого качества*. Приведем один из примеров характеристики пиротоплива: содержание воды 15–30 мас. %; кислотность pH = 1,5–3,0 (высокая); плотность при 20 °С около

1200 кг/м³; теплота сгорания 18 МДж/кг (для сравнения: 39,0–40,5 МДж/кг для нефтяного котельного топлива – мазута марки М-100 с содержанием воды не более 1 % и плотностью 960–980 кг/м³); вязкость кинематическая при 40 °С 30–80 мм²/с (сантистокс).

Имеется опыт использования пиротоплива в стационарных газовых турбинах и стационарных дизельных малооборотных двигателях. Твердые продукты пиролиза – это углистое вещество с теплотой сгорания около 30 МДж/кг, его выход может достигать 30–35 % массы сухого сырья при медленном пиролизе. Углистое вещество может использоваться как топливо для бытового применения и для технологических нужд металлургической, электроугольной, фармакологической промышленности, а также для очистки воды и газов. Газообразные продукты пиролиза – это среднекалорийный газ с теплотой сгорания 15–22 МДж/м³; его выход может достигать до 70 % массы сухого сырья при высокотемпературном быстром пиролизе. Состав газа зависит от сырья и параметров пиролиза. Такой газ обычно используется для сжигания в самом процессе пиролиза для поддержания требуемой температуры процесса и для сушки исходного сырья. Химические продукты представлены несколькими сотнями составляющих компонентов, все большее значение уделяется выделению из продуктов пиролиза отдельных химических соединений (левоглюкозан и гидроксинукусный альдегид и др.) или их семейств (полифенолы). Высокая ценность таких химических соединений делает выгодным их извлечение даже при их небольших концентрациях.

Различают, хотя достаточно условно, **быстрый пиролиз биомассы** (например, очень малый размер частиц древесины) при относительно низких температурах 450–600 °С (БПНТ) и при высоких температурах 650–900 °С (БПВТ) от **медленного пиролиза биомассы** при температурах 500–700 °С (МПБ). Основной особенностью быстрого пиролиза по сравнению с традиционным, или медленным, является очень высокая скорость нагрева небольших частиц сырья (несколько тысяч градусов в секунду) и такое же быстрое охлаждение и конденсация получаемых реакционных паровых и газовых продуктов. Например, для БПНТ при температурах 450–600 °С и давлении 100 кПа (около 0,1 МПа) за время реакции 1–2 с возможен выход жидкости до 75 % с содержанием в ней воды 25 %, газа 13 % и углистого вещества 12 %. При еще большем снижении температуры реакции выход жидкости уменьшается до 50 % с содержанием в ней 50 % воды, а выход углистого вещества возрастает до 25 %. А для БПВТ при температурах 650–900 °С и давлении 10–100 кПа за время реакции 1–2 с можно получить выход реакционного газа до 70 %. Медленный пиролиз среднего размера частиц древесины при 500–700 °С и давлении 100 кПа за время реакции 5–30 мин дает выход жидкости только до 30 % с содержанием в ней 70 % воды, а также выход углистого вещества увеличивается до 35 % и выход газа до 35 %. Быстрый пиролиз требует размера измельченных частиц сырья меньше 2 мм для реактора с кипящим слоем и меньше 6 мм реактора с циркулирующим кипящим слоем и влажностью не более 10 %.

Среди технологий быстрого пиролиза можно различать следующие процессы (некоторые из которых до сих пор не вышли из стадии изучения процесса на лабораторных или пилотных установках): пиролиз в кипящем слое (взвешенное состояние слоя); пиролиз в циркулирующем кипящем слое (в режиме его уноса); пиролиз в двух реакторах кипящего слоя; пиролиз в плотном потоке (наклонный реактор или аппарат, имеющий шнековое устройство для обеспечения движения плотного твердого потока). Кроме того, пиролизные реакторы можно разделить на две большие группы в зависимости от способа нагрева системы: прямой (пиролиз с газовым теплоносителем – частями пирогаза или твердым теплоносителем – песком) и непрямой (пиролиз с внешним нагревом через теплопередающую поверхность – корпус реактора или разделяющую перегородку внутри реактора).

Изучаются и другие конструкции реакторов, например реактор плотного (формованного) слоя с противотоком плотного слоя при его движении сверху вниз по аппарату и газового теплоносителя, движущегося снизу вверх по высоте аппарата; вакуумный пиролиз; абляционный пиролиз (Pyrolysis Ablative; абляция – отнятие, удаление, «унос» вещества с поверхности мелких истираемых вращающимся механическим устройством частиц пиролизуемой биомассы в результате совместного теплового, химического и механического эффекта); термоокислительный пиролиз – ультраоксипиролиз (при наличии в реакторе зоны окислительной газификации слоя); термokatалитический пиролиз (при наличии в реакторе зоны каталитического пиролиза); гидропиролиз (в присутствии водорода); высокочастотный пиролиз; плазмохимический пиролиз; электрохимический пиролиз и др.

Наилучшие с коммерческой точки зрения результаты достигнуты на установках с одним реактором кипящего слоя (КС) и с двумя реакторами циркулирующего кипящего слоя (ЦКС), которые имеют хороший потенциал для дальнейшего увеличения производительности промышленных установок (решение проблем масштабирования реакторной системы).

Фирма «Dynamotive Energie Systems» (Канада) – одна из ведущих фирм по коммерческому производству биотоплива (пиротоплива) быстрым пиролизом биомассы. В 2007 г. в дополнение к другим своим предприятиям в Канаде, США, Великобритании и Аргентине фирма пустила новую установку мощностью примерно 70 тыс. т пиротоплива в год (рис. 2.26). Применяется один вертикальный реактор с кипящим слоем (КС) – «Reactor Bubbling Fluid Bed», в котором реализуется быстрый низкотемпературный (450–600 °C) пиролиз для обеспечения максимального выхода пиротоплива из сырья. В низ реактора выше распределительной перфорированной перегородки поступает высушенное (влажность менее 10 %), измельченное (размер частиц меньше 2 мм) и нагретое сырье – биомасса. Под распределительную решетку поступает сжигание рецикловый пирогаз, который создает кипящий слой твердых частиц сырья (в режиме псевдокипения и частичного уноса частиц). Сжигаемый пирогаз, получаемый непосредственно в процессе пиролиза биомассы в реак-

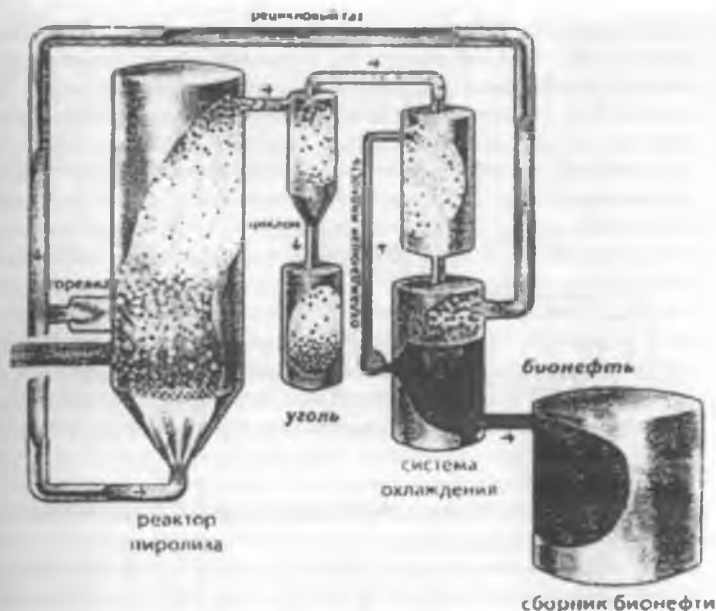


Рис. 2.26. Схема установки по производству биотоплива (процесс Dynamotive)

торе, после отделения от других продуктов реакции вновь поступает в реактор для сжигания и быстрого нагрева частиц сырья и поддержания требуемой температуры пиролиза, от которой зависят многие параметры процесса и характеристики получаемых реакционных продуктов. Возврат пирогаза на сжигание в реактор сокращает на 75 % расход топливных газов. За время реакции частицы сырья в кипящем слое интенсивного перемешивания, эффективного теплообмена и массообмена между фазами превращаются в продукты реакции (парогазовая фаза и твердые частицы углистого вещества). Продукты реакции поднимаются по высоте аппарата и в выносном циклоне разделяются на твердую фазу — углистое вещество, собираемое в нижнем буффере-накопителе, и на парогазовую фазу. Последняя поступает в холодильник-конденсатор, в котором происходят быстрое охлаждение и конденсация реакционных паров с образованием жидкой фазы — пиротоплива в сепараторе. Несконденсировавшиеся газы (пирогаз) с верха сепаратора направляются как рецикл в низ реактора, пиротопливо с низа сепаратора как необработанное пиротопливо поступает в сборник или следует на дальнейшую переработку для повышения качества.

Фирма «Ensyn Group» (Канада) также является одной из ведущих фирм по коммерческому производству биотоплива (пиротоплива) быстрым пироли-

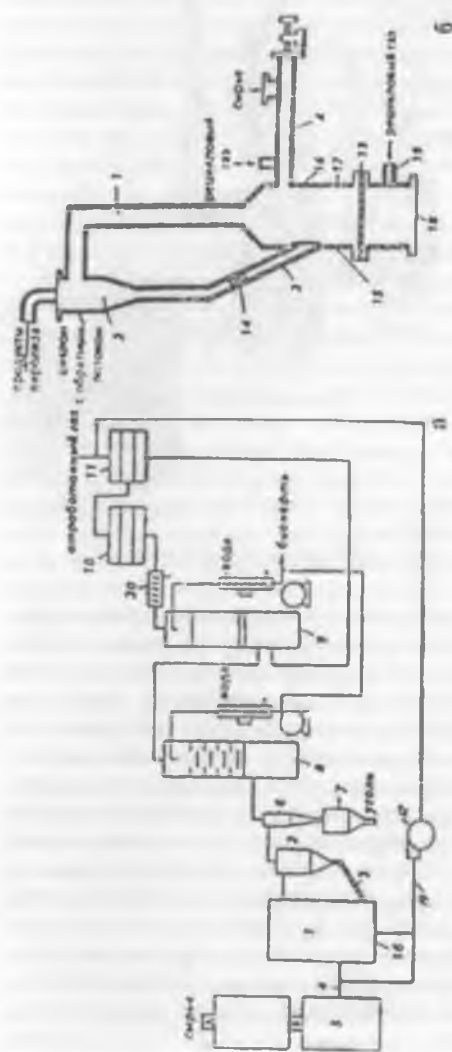


Рис. 2.27. Схема установки по производству биотоплива (процесс RTP Eslon): 1 – реактор; 2, 3 – система рециркуляции твердых остатков (песка); 4 – пинк для подачи сырья; 5 – бункер; 6 – циклон; 7 – улавливатель твердых остатков; 8, 9 – контактные конденсаторы; 10 – каплетобойник; 11 – фильтр; 12 – компрессор; 13 – сетчатая пластина; 14 – ограничитель потока; 15 – зона вторичного сжатия; 16 – зона высокотемпературного смешения; 17 – зона подогрева; 18 – газовая горелка; 19 – линия рециркуляции газа; 20 – теплообменник

жим биомассы (рис. 2.27) на основе запатентованного «RTP-процесса» («Rapid Thermal Processing»). Фирма руководит эксплуатацией нескольких промышленных установок в Европе и Северной Америке. Все коммерческие установки оснащены компьютерным управлением и работают круглосуточно. В качестве сырья могут использоваться древесина, древесные отходы, лигнин, целлюлоза, отходы сельского хозяйства, сырая нефть, тяжелые мазуты, тяжелые фракции переработки нефти, асфальтовые фракции, битум, изношенные автомобильные шины, бумажные отходы, отстой сточных вод. Производится чаще всего пиротопливо для котлов, а в случае получаемых химически чистого угля и пищевых химических продуктов требуется дополнительная переработка пиротоплива для повышения качества химических продуктов. Дополнительная переработка необработанного пиротоплива RTP-технологии также требуется и в случае получения топлива для стационарных газовых турбин и дизельных двигателей в процессах генерации электроэнергии и тепла.

RTP-процесс осуществляется на пиролизной установке с двумя вертикальными реакторами циркулирующего кипящего слоя (ЦКС) – «Two Reactors Circulating Fluid Bed» при атмосферном давлении. В основном реакторе протекает быстрый низкотемпературный пиролиз с целью получения максимального выхода пиротоплива. В низу реактора над распределительной перфорированной перегородкой образуется кипящий слой частиц биомассы (размером менее 6 мм и влажностью менее 10 %) и твердого инертного вещества (песка) – внешнего теплоносителя, нагреваемого во втором реакторе (камере сжигания получаемого при пиролизе углистого вещества). Кипящий слой создается потоком части пирогаза, псевдооживление слоя поддерживается в режиме «кипения» флюида и его постоянного уноса. При этом уносятся полностью теплоноситель-песок и образующиеся продукты реакции – парогазовый поток и углистое вещество. Эти потоки разделяются в циклоне, с верха которого уходит парогазовый поток, теплоноситель-песок и углистое вещество с низа циклона направляются во второй реактор – камеру сжигания углистого вещества и части пирогаза для подогрева теплоносителя-песка, который стекает в первый реактор на его распределительную перегородку.

Парогазовый поток в системе двухстадийного охлаждения и конденсации сепарируется в пиротопливо и неконденсирующийся пирогаз, направляемый под распределительную перегородку основного реактора для создания на ней кипящего слоя. Во втором реакторе также имеется своя распределительная перегородка для образования кипящего слоя нагретого теплоносителя-песка, который самотеком перетекает в основной реактор. Таким способом между этими двумя аппаратами циркулирует поток теплоносителя-песка. Второй реактор-камера сжигания, в нем протекают также некоторые стадии пиролиза сырья. При пиролизе древесины при RTP-процессе достигается выход пиротоплива до 74 мас. %. Фирма «Ensyn» производит на своих установках около 30 тыс. т пиротоплива в год. Мощность наиболее крупной установки примерно 55 тыс. т пиротоплива в год.

В литературе называются более 25 фирм и исследовательских организаций, которые многие годы (15–25 лет) занимаются изучением разных процессов быстрого пиролиза биомассы. Большинство из них проводит работы на лабораторных и пилотных установках: «Red Arrow» (США), «ENEL» (Италия), «VTT» (Финляндия), «RTI» (Канада), «NREL» (США), «BFH/IWC» (Германия), «Lurgi-Ruhrgas» (Германия), «BTG-Twentse» (Нидерланды), «Group Rugovac» (Канада); университеты: Сантьяго (Испания), Гамбургский (Германия), Астонский (Великобритания), Мельбурнский (Австралия), Технологический (Малайзия), Лавала (Канада) и др.

Рассмотрим основные характеристики пиротоплива, получаемого быстрым пиролизом из биомассы и различные способы его применения. Качество не-подготовленного пиротоплива является недостаточным для непосредственного использования его в качестве топлива. Жидкие продукты пиролиза – это высокоокисленные углеводороды с большим содержанием нежелательной воды, как исходной, так и образовавшейся в процессе реакции; присутствует также нежелательная примесь твердого углеродистого вещества, зольность которого 0,13 мас. % (вместо менее 0,01 % для моторного нефтяного дизельного топлива и 0,03 % для нефтяного мазута).

Элементный состав пиротоплива и его вязкость существенно отличаются от нефтяных топлив, а теплота сгорания пиротоплива около 17,5 МДж/кг (против 40,7 МДж/кг для котельного топлива типа нефтяного мазута и 42,9 МДж/кг для моторного нефтяного дизельного топлива). Содержание воды в пиротопливе 20–30 % и более, а в нефтяном мазуте и моторном дизельном топливе менее 0,1 %. Наличие большого содержания воды в пиротопливе затрудняет его воспламенение, поэтому для пуска форсунок или стационарных двигателей на пиротопливе используют пилотное (пусковое) топливо (обычно нефтяное дизельное топливо). Повышенная кислотность пиротоплива порождает интенсивную коррозию отдельных систем (резервуары и емкости хранения, трубопроводы, арматура, контрольно-измерительные приборы, форсунки и др.), что требует применения дорогих коррозионно-стойких материалов. Пиротопливо нестабильно и меняет во времени свои важные свойства (увеличение вязкости, сепарация фаз, образование тяжелых полимеризационных осадков и др.), то же происходит при контакте пиротоплива с воздухом и при повышении температуры.

Применяют разные процессы повышения качества пиротоплива, их можно разделить на *физические* и *химические*. К первым относятся высокотемпературная фильтрация жидкости/паров для удаления частиц угля, смешение пиротоплива с растворителями и углеводородами (дизельное топливо), химические методы (гидродеоксигенирование) каталитическое дезоксигенирование (удаление кислорода) в присутствии водорода (Hydrodeoxygenation), гидропереработка (гидрогенизация), крекинг в паровой фазе на цеолитовых катализаторах и др. Однако для таких методов не решены многие сложные проблемы и не получены надежные данные крупных и длительных испытаний.

Высокотемпературная фильтрация при 400–420 °С пиролизных паров выполняется с использованием спеченного металла, пористой керамики и гибких элементов из керамических волокон (весьма дорогие технологии). Но после горячей фильтрации выход жидкого продукта равен примерно 50–55 %, т. е. на 10 % меньше, чем при использовании на той же установке циклонной системы очистки. Горячая фильтрация обеспечивает зольность пиротоплива менее 0,01 %, и содержание щелочных металлов менее 100 ppm (млн⁻¹), что существенно лучше показателей пиротоплива без фильтрации. С понижением содержания твердых частиц снижаются вязкость топлива (оно меньше густеет при хранении, меньшими становятся отложения и эрозия в камерах сгорания топлива и на поверхности лопаток газовых турбин, в отверстиях форсунок, в системе выхлопных газов двигателей и т. п.). Для гомогенизации пиротоплива и снижения его вязкости применяются полярные растворители (метанол и др.). Удаление высокого содержания кислорода (25–40 % против 1 % в мазуте) из пиротоплива в виде воды его *гидрогенизацией при высоком давлении* на катализаторах в присутствии водорода может выполняться аналогичными процессами нефтесервировки, но эти процессы очень дорогие и рентабельны только для больших мощностей промышленных установок НПЗ.

Применение пиротоплива в стационарных дизельных двигателях для выработки электроэнергии является достаточно *перспективным* направлением, но еще далеким от широкого коммерческого применения, поскольку в этом случае к пиротопливу предъявляются гораздо более жесткие требования, чем в случае сжигания пиротоплива в форсунках котлов. Основные проблемы связаны с высоким содержанием золы в пиротопливе, в высокой его вязкости и низком значении pH (высокая кислотность). Длительная и устойчивая работа дизельного двигателя на пиротопливе возможна только при условии выполнения довольно существенных модификаций элементов и систем двигателя и применения коррозионно-стойких материалов.

Основные характеристики пиротоплива, получаемого из разных видов биомассы, заметно различаются. Они также существенно зависят от технологического режима пиролизного реактора и его конструкции. Поэтому до сих пор исследовательские фирмы и государственные организации по стандартизации биотоплив не смогли сформулировать нормативные акты с требованиями к эксплуатационным показателям качества биотоплив для их различных видов (котельное биотопливо, биотопливо для стационарных дизельных двигателей, биотопливо для стационарных газовых турбин и др.). В настоящее время не формулируется, очевидно, даже проблема производства из биомассы моторных транспортных топлив высокого качества, поскольку переход от подготовленного биотоплива через процессы повышения его качества (Upgrading Biofuels to Motor Fuels) возможен, но он пока остается чрезвычайно сложным и дорогим.

Проблема повышения качества подготовленного биотоплива и перевода его в качественные транспортные топлива – автобензины и дизельное

топливо на основе известных в нефтепереработке гидрогенизационных процессов (гидроочистка, гидрокрекинг, гидрореформинг и др.) – в принципе *единственный путь облагораживания* топлив. Но эти процессы чрезвычайно дороги, они должны быть организованы только на действующих НПЗ и иметь огромную производительность, соответствующую инфраструктуру и т. п.

Интересен опыт фирм «UOP» (США) и «ENI» (Италия) по производству экологически чистого так называемого зеленого дизельного топлива (Green Diesel) – процесс «Ecofining» с применением собственных технологий гидропереработки и изомеризации триглицеридов и/или сырья, содержащего жирные кислоты, например растительные масла и животные жиры, а также сырье второго поколения непитевого назначения. Получаемое таким образом «зеленое» дизельное топливо якобы почти не отличается от нефтяного дизельного топлива и может использоваться самостоятельно или в любой смеси с традиционным дизельным топливом. Процесс «Ecofining» начал внедряться в начале 2007 г. (о количествах и стоимости «зеленого» дизельного топлива не сообщается).

Вместе с тем мировые гиганты – нефтяные компании «Conoco/Phillips», «Exxon/Mobil», «Royal Dutch/Shell», «British Petroleum» проводят научно-технические работы по разработке альтернативных топлив, а также по поиску, добыче и переработке *сланцевого газа* (в будущем возможного частичного конкурента природному газу).

Сланцевый газ (Natural shale gas) добывается из *небольшых* геологических скоплений подземных пород с глубин 2–3 км. Не надо путать его с *искусственно* получаемым пиролизом сланцевым газом из твердых горючих сланцев, а также не путать сланцевый газ (shale gas) с *природным газом* (Natural gas), добываемым обычно из гигантских газовых месторождений, в которых он находится под большим давлением, при сроке их эксплуатации 30–40 лет.

Первая скважина для добычи сланцевого газа пробурена в 1821 г. в США. В 2009 г. в США из добытых 745 млрд м³ газа было добыто около 51 млрд м³ сланцевого газа (около 6,8 %). В США только в 2009 г. было пробурено более 6400 скважин, из которых уже начата добыча сланцевого газа.

Сланцевый газ (Shale gas) имеется во многих странах разных географических регионов США, Канады, Китая, Европы, России и др. Неподтвержденные запасы сланцевого газа в мире якобы гигантские и составляют, по предварительным весьма приближенным оценкам, около 300 трлн м³ в сравнении с доказанными запасами традиционного природного газа 172–185 трлн м³ (на конец 2009 г.). Однако для эффективного поиска всегда *небольшых* сланцевых газовых скоплений (0,2–3,2 млрд м³ газа на 1 км² поверхности месторождения) требуются новейшая сейсморазведка с 3D-моделированием, новые совершенные технологии бурения большого куста длинных горизонтальных скважин от 2–3 вертикальных скважин и последующий процесс гидравлического разрыва пласта – непроницаемых геологических *подземных плотных* геологических перегородок между небольшими газовыми скоплениями с применением специальных жидких химических растворов, которые могут фильтроваться и проникать потом в имеющиеся повсюду подземные

грунтовых вод и их загрязнять (при этом возможны серьезные экологические проблемы). Трудна также технически и операция подъема газа на поверхность, поскольку он сам не поднимается под создаваемым гидроразрывом пласта давлением (пока же эти новые и очень дорогие технологии имеются только в США и Канаде и могут не продаваться третьим странам).

Не публикуется подробный химический состав добываемого сланцевого газа, кроме того, что он якобы содержит 80–85 % метана и много диоксида углерода и азота и других балластных компонентов (химические водные растворы гидроразрыва пласта, механические примеси породы и др.). Хотя не скрывается, что химический состав добываемого сланцевого газа заметно отличается не только от скважины к скважине, но и для разных месторождений одного и того же региона. При этом срок эксплуатации таких месторождений обычно сравнительно небольших количеств сланцевого газа до 3–4 лет. Поэтому в настоящее время затраты на добычу «водного» сланцевого газа весьма велики (до 285 долл. США за 1000 м³ газа без учета создания новой инфраструктуры по сбору, очистке, компримированию, транспортировке и переработке сланцевого газа).

2.5.7. Пропилен

Основное количество пропилена C_3H_6 полимеризационной чистоты получают одновременно с этиленом на установках пиролиза углеводородного сырья. Можно также получать пропилен для синтезов из заводских газов установок термического и каталитического крекинга на НПЗ. В последнее время появились производства пропилена высокой чистоты методом дегидрирования пропана по технологиям ведущих лицензиаров-фирм «Air Products and Chemicals», «UOP», «ABB Lummus Crest» (все США): одностадийный процесс «Катофин» в параллельно работающих реакторах на катализаторе (с периодическим выжиганием кокса с поверхности катализатора), экзотермическая реакция дегидрирования, выход пропилена до 80–90 % от пропана; процесс «Олефлекс» фирмы «UOP» с непрерывной регенерацией катализатора; процесс метатезиса фирмы «Phillips Petroleum» (США) для получения пропилена из этилена и бутиленов на основе реакций диспропорционирования. В результате таких реакций получают пропилен и смесь бутиленов, их разделяют, в качестве сырья используют газы пиролиза и заводские газы НПЗ. Лицензию на этот процесс купила фирма «Lummus Global» (США) и реализует его как технологию конверсии («Olefins conversion technology»). Есть также разработки Французского нефтяного института и фирмы «Linde» (Германия). Фирма «Lummus Global» усовершенствовала процесс каталитического крекинга ККФ (флюид) для достижения повышенного выхода олефинов (выход пропилена до 16 % вместо 6 % на обычном сырье и до 19–21 % на сырье – бензиновые фракции), а фирма «Lurgi» (Германия) разработала процесс получения пропилена из метанола. Мировое производство пропилена в 2008 г. было 73 млн т.

2.5.8. Формальдегид

Формальдегид CH_2O (бесцветный газ) в больших количествах используется в многочисленных органических синтезах для производства полимеров, синтетических смол для химических волокон, этиленгликоля, красителей, взрывчатых веществ и др. Водный раствор формальдегида (37 мас. %) называется формалином. Формальдегид получают обычно двумя способами: неполным окислением метана и его гомологов или каталитическим дегидрированием метанола. Окисление метана в формальдегид проводят в газовой фазе воздухом или техническим кислородом при температуре 500 °С и при атмосферном давлении в присутствии различных катализаторов. Чаще используют способ каталитического окислительного дегидрирования метанола на серебряном катализаторе (губчатое серебро или в виде сеток, или нанесенное на крупнопористые носители — пемзу и др.). Применяют также железомolibденовые катализаторы при температуре реакции 220–370 °С с превращением метанола за один проход до 99 %. Газообразные продукты реакции после реактора охлаждаются до температуры 120–140 °С и поглощаются водой в абсорбере, с низа которого получают формалин и около 10 % метанола. Метанол стабилизирует формальдегид, предотвращая его полимеризацию, выход формальдегида 82–84 %. Для получения концентрированного раствора формальдегида формалин подвергают ректификации.

2.5.9. Дихлорэтан

Дихлорэтан $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ является одним из самых крупнотоннажных галогенпроизводных углеводородов. Около 80 % дихлорэтана расходуется на получение винилхлорида. Прямое хлорирование этилена проводят в жидкой фазе в присутствии катализатора — хлорного железа FeCl_3 . Сухие хлор Cl_2 и этилен C_2H_4 примерно в одинаковом мольном соотношении подаются в реактор — барботажную колонну синтеза. Реакция хлорирования этилена с выделением тепла протекает в растворе дихлорэтана. Жидкий дихлорэтан, отделенный от непрореагировавших веществ и очищенный от примесей, имеет чистоту 99 мас. % и выше. Низкие давления и температуры в основном оборудовании повышают показатели работы установок.

Галогенирование (главным образом хлорирование) углеводородов является важным направлением нефтехимии в производстве мономеров и полупродуктов для получения полимеров, красителей, растворителей, ядохимикатов и др.

2.5.10. Этилбензол

Основное количество этилбензола C_8H_{10} синтезируется из бензола C_6H_6 и этилена C_2H_4 . Небольшое количество получается ректификацией смеси ароматических углеводородов (этилбензола и ксилолов), выделенной из

форматов установок каталитического риформинга. Этилбензол широко используется для производства стирола. Процесс алкилирования бензола этиленом проводят главным образом на катализаторе Al_2Cl_3 . Например, для жидкофазного процесса синтеза этилбензола используют бензол чистотой не ниже 99 %. Твердый хлорид алюминия и хлористый водород HCl добавляют к реакционной смеси из бензола и этилена, направляемой в реактор-алкилятор. Жидкие продукты температурой 80–100 °C из алкилятора охлаждаются и в отстойнике отделяются от каталитического комплекса. Четкой ректификацией выделяется жидкий этилбензол, непрореагировавший бензол возвращается в реактор. Эксплуатируются разнообразные установки с применением и других катализаторов, например оксида алюминия Al_2O_3 , модифицированного фтористым бором BF_3 .

2.5.11. Стирол

Стирол (винилбензол) C_8H_8 представляет собой один из важнейших жидких мономеров нефтехимии. Большая часть стирола применяется для производства пластмасс (полистирол), в производстве синтетических каучуков он по объему занимает третье место после бутадиена (дивинила) и изопрена (бутадиен-стирольные каучуки). Стирол применяется также для АБС-пластиков – ударопрочных пластмасс на основе акрилонитрила, бутадиена и стирола (акрилонитрил–бутадиен–стирол) и для САН-пластиков (стирол–акрилонитрил). Чаще всего стирол получают каталитическим дегидрированием этилбензола с применением разных катализаторов (оксида железа на носителе и др.). Дегидрирование этилбензола (с добавлением перегретого водяного пара) осуществляется при температуре около 600 °C в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Периодически катализатор подвергают окислительной регенерации. Горячие продукты реакции отдают тепло в котле-утилизаторе, после этого они конденсируются и разделяются в отстойнике. Легкая фаза из отстойника направляется в систему вакуумного ректификационного разделения. Стирол склонен к полимеризации, что может повлечь забивку твердым полимером аппаратуры и трубопроводов, поэтому для снижения температуры разделения ректификацию смесей проводят при низком остаточном давлении (4,0–6,5 кПа, 30–50 мм рт. ст.). Получают мономер стирола чистотой до 99,8 %. Установки дегидрирования этилбензола имеют годовую мощность по стиrolу 200–300 тыс. т и более. Экстрактивной ректификацией узкой фракции 120–150 °C (ее выход 4–6 %) жидких продуктов стиролизных (этиленовых) установок можно выделить стирол чистотой 95 масс. %. Спрос на стирол в мире в 2006 г. был более 26 млн т.

Известны многочисленные методы получения стирола. Однако наиболее распространены процесс получения стирола каталитическим дегидрированием этилбензола, который, в свою очередь, синтезируется алкилированием бензола этиленом, например, по технологии фирм «Monsanto» (США) и «ABB

Lummus Crest». Эксплуатируются и другие технологии фирм «Badger», «Mobil», «UOP» и др.

2.5.12. Винилхлорид

Винилхлорид C_2H_3Cl – газообразный мономер для получения поливинилхлорида производится чаще всего пиролизом дихлорэтана (при низком или высоком давлении). После пиролиза сырой винилхлорид отделяют от непревращенного дихлорэтана и потом ректификацией получают мономер высокой чистоты, пригодный для дальнейшей эмульсионной или суспензионной полимеризации. Применяются разнообразные технологические процессы: годовая мощность установок 230–640 тыс. т винилхлорида. Часто комбинируют процесс получения исходного сырья – дихлорэтана с процессом получения винилхлорида или с производством хлорированных растворителей (трихлорэтана, тетрахлорэтана и др.). Реже получают винилхлорид каталитическим гидрохлорированием ацетилена.

С начала 1930-х годов известны методы получения винилхлорида гидрохлорированием ацетилена, комбинированным синтезом из этилена и ацетилена. Однако эти процессы были давно вытеснены сбалансированно-совмещенным синтезом винилхлорида из этилена, кислорода, хлора и хлористого водорода. Мировое производство винилхлорида в 2008 г. было 37 млн т.

2.5.13. Бутадиен и изопрен

Бутадиен C_4H_6 – наиболее крупнотоннажный из мономеров при производстве синтетического каучука. Около 75 % бутадиена в мире расходуется для получения различных видов синтетических каучуков (СК) – полибутадиенового, бутадиен-стирольного, бутадиен-нитрильного, хлоропренового и др., остальное количество бутадиена – для получения термопластов, пластиков АБС, адипонитрила (сырья для получения нейлона 6.6). Рост потребления бутадиена происходит не столько для увеличения производства СК, а больше для получения пластиков АБС, адипонитрила и др.

Производство изопрена C_5H_8 было создано в СССР для получения полиизопренового синтетического каучука. В 1970–1980 годах мощности производства изопрена достигали 1 млн т/год, сейчас они уменьшились до 740 тыс. т/год. Структура производства СК в России отличается от сложившейся структуры в мире. Только в России имеется *единственное* в мире крупное производство мономера – изопрена, что позволяет даже экспортировать полиизопреновый СК, который, однако, не может быть полноценным заменителем натурального каучука.

За рубежом широко применяют процессы получения бутадиена из н-бутана

дегидрирования углеводородов — процессом «Катадиен» фирмы-разработчика «Air Products and Chemicals» (США). Модификации процесса «Катадиен» проведены фирмой «ABB Lummus Crest» (США). Особенности этой распространённой технологии состоят в следующем: одноступенчатая адиабатическая реакция дегидрирования на неподвижном катализаторе в батарее параллельных реакторов, таймер переключает каждый реактор из режима реакции в режим регенерации катализатора. Образовавшаяся реакционная смесь из реактора идет на закалку (резкое охлаждение), затем компримируется, охлаждается и разделяется на компоненты в колоннах низкотемпературной конденсации. Катализаторы — металлосодержащие гранулы с высокой механической прочностью, их регенерируют и снова загружают в реакторы.

2.6. Высокомолекулярные соединения

Высокомолекулярные соединения [33, 49] по методу их получения можно разделить на *полимеризационные* и *поликонденсационные*. При *полимеризации* полимер образуется путем соединения молекул мономера без образования других побочных продуктов, поэтому макромолекулы полимера, например полиэтилена, полипропилена и др., имеют тот же элементарный состав, что и исходный мономер (этилен, пропилен и др.). При наиболее распространённой *цепной полимеризации* молекулы мономеров присоединяются к растущей цепи макромолекулы. При *цепной реакции* молекулярная масса образовавшегося полимера очень высока.

В зависимости от характера реакционной среды различают четыре группы *методов полимеризации*: в эмульсии, в суспензии, в растворе, в массе (*флочный метод*). При наиболее широко применяемой *полимеризации в эмульсии* мономер с добавками (инициаторы-ускорители реакции, растворители, катализаторы) распределяется в воде или водных растворах солей в присутствии эмульгатора и образует *эмульсию*, из которой затем выделяется полимер. Этот метод даёт большую скорость процесса и более высокую молекулярную массу полимера. Так получают поливинилхлорид, некоторые марки полистирола, поливинилацетата, полиакрилонитрила, многочисленные сополимеры бутадиена и др. *Полимеризация в суспензии* использует инициаторы, нерастворимые в воде, но растворимые в мономере. Образовавшийся полимер с высокой молекулярной массой осаждается в виде частиц нерастворимого в воде твёрдого вещества, что облегчает отделение и очистку образовавшегося полимера (полиэтилен высокой плотности, низкого давления, полистирол, поливинилацетат, поливинилхлорид и др.). *Полимеризацию в растворе* проводят в таком растворителе, в котором растворим мономер и образовавшийся полимер или растворим только мономер, полимер при образовании выпадает в осадок, его фильтруют, промывают и высушивают. Первым мето-

лем-метанолом. Полимеризацию в массе проводят при подаче мономера в форму в жидкой или газовой фазе с катализатором или инициатором в отсутствие растворителей. Полимер образуется в виде блока, трубок листов и гранул. Этим методом получают полиэтилен низкой плотности (высокого давления), полистирол, акрилонитрил-бутадиен-стирол, стирол-акрилонитрил, бутадиеновый каучук и др.

Поликонденсация – процесс образования полимера путем соединения молекул мономера, сопровождающийся выделением низкомолекулярного вещества (воды, спирта, аммиака, хлороводорода и др.), поэтому состав полимера отличается от состава исходного мономера. К поликонденсационным смолам относятся фенолоформальдегидные, полиэфирные, полиамидные, эпоксидные и др., а также полиуретаны. Изделия из пластмасс на основе этих смол получают обычно методом **прессования**, они длительно эксплуатируются в более широком интервале температур и более термостабильны при повышенных температурах, чем изделия из большинства полимеризационных смол.

2.6.1. Полиэтилен

Промышленное производство полиэтилена осуществляют полимеризацией этилена, которая может протекать как при **высоком** давлении (120–250 МПа) в присутствии 0,05–0,10 % кислорода-инициатора, так и при **низком** давлении 0,05–0,20 МПа с использованием комплексных металлоорганических катализаторов **Циглера-Натты**. Эти способы применяют в зависимости прежде всего от предъявляемых требований к полиэтилену. Полиэтилен – твердый продукт белого цвета, устойчивый к кислотам, щелочам и органическим растворителям, он разрушается только в концентрированных серной, азотной и хромовой кислотах. При температуре больше 70 °C полиэтилен растворяется в бензоле, ксилолах, хлоруглеводородах. При нагревании он размягчается и легко изменяет форму, а при охлаждении вновь твердеет. Основные методы его переработки в изделия – **экструзия** и **литье** под давлением, применяются также прессование, спекание, выдувание, напыление и др. Из полиэтилена изготавливают трубы, блоки, емкости, пленку, защитные покрытия для электроизоляции кабелей. Со временем полиэтилен стареет и становится хрупким, поэтому для более долгого сохранения полезных свойств в полиэтилен вводят добавки – **стабилизаторы**. Полиэтилен низкого давления (ПЭНД – HDPE) обладает большой прочностью, высокой плотностью и температурой плавления. Полиэтилен высокого давления и низкой плотности (ПЭВД – LDPE) имеет самые высокие диэлектрические свойства. Наличие примесей катализатора в ПЭНД снижает его химическую стойкость. Наибольшее распространение получил ПЭВД, его производят примерно в 1,5–1,8 раз больше, чем ПЭНД.

Получение полиэтилена методом полимеризации при высоком давлении (с 1937 г., английский

Инициаторами (они расходуются при реакции в отличие от катализаторов) полимеризации используют кислород (0,05–0,10 %) или пероксиды. Степень конверсии (полимеризации) этилена за один проход 8–15 %, при более высокой конверсии этилена выделяется много тепла и затрудняются его отвод и поддержание постоянной температуры процесса (180–240 °C). С увеличением длины цепи макромолекулы полимера улучшаются его механические свойства. Степень чистоты мономера-этилена не менее 99,9 об. %. С увеличением расхода инициатора образуется побочный нежелательный продукт – формальдегид. Полимеризацию проводят в полимеризаторах – реакторах с быстроходной мешалкой или в трубных реакторах змеевикового типа.

Реакторы с мешалкой более производительны, их конструкция предусматривает ввод в разные зоны аппарата этилена и инициатора (пероксидов). Более тщательное перемешивание мешалкой реакционной смеси легче создает одинаковую концентрацию реакционной смеси в объеме реактора и, следовательно, обеспечивает большую однородность полимера. *Трубчатые реакторы* выдерживают гораздо большие рабочие давления процесса, они проще по конструкции, но и более громоздки. Производительность реакторов с мешалкой составляет 6000–7000 т полиэтилена в год, а трубчатых реакторов – 3000–4000 т/год. В реактор с мешалкой этилен можно подавать температурой 30–40 °C, так как температуры холодного сырья и горячей реакционной смеси быстро выравниваются при интенсивном их перемешивании. Реактор имеет «водяную рубашку» для отвода всего выделяющегося тепла реакции.

Реактор с мешалкой – сосуд высокого давления с рабочим давлением 150 МПа и температурой процесса 220 °C имеет высоту 5–6 м и толщину стенки корпуса 125–150 мм. Остановка мешалки может привести к полному нарушению процесса вплоть до взрыва. Трубчатый реактор представляет собой трубный змеевик из труб внутренним диаметром от 17 до 50 мм, причем диаметр труб по ходу змеевика увеличивается во избежание забивки труб образующимся полимером. По длине змеевика различают три зоны: зона подогрева реакционной смеси до 180 °C – температуры начала полимеризации; основная зона полимеризации температурой 220–280 °C; зона завершения полимеризации с температурой реакционной смеси до 200 °C. По длине змеевика реакционные трубы имеют «водяную рубашку».

В первой зоне подводится тепло циркулирующей под давлением водой температурой 200 °C, во второй и третьей зонах тепло отводится циркулирующей под давлением испаряющейся водой температурой 100–125 °C. Мономер этилен в смеси с инициатором 0,1 % кислорода сжимается компрессорами до давления 120–150 МПа и поступает в трубчатый реактор, где достигается степень полимеризации этилена до 15 %. Продукты реакции из реактора дросселируются по ступеням снижения давления и в сепараторах разделяются на испарившийся этилен, который очищается и возвращается в реактор через дожимной компрессор, и на жидкий полиэтилен, который рециркулирует в реактор через дожимной компрессор.

ми, средняя молекулярная масса ПЭВД от 10 000 до 45 000. Калиброванный полиэтилен охлаждается водой и режется на гранулы размером 2–5 мм, насыпная плотность слоя полиэтилена 500–600 кг/м³. Общее превращение этилена с его рециркуляцией достигает 95–97 %. Базовые марки (без добавок) отечественного ПЭВД (их количество более 40) имеют низкую плотность (913–929 кг/м³) и температуру плавления 103–110 °С, полимеризация этилена производится при высоком давлении в реакторах с мешалками для номеров марок полиэтилена от 102 до 125 (плотность 913–924 кг/м³) и в трубчатых реакторах для номеров марок от 150 до 187 (плотность 919–929 кг/м³). С увеличением номера базовой марки снижаются предел текучести при растяжении и прочность при разрыве полиэтилена.

Полимеризация этилена при низком давлении (с 1953 г.) протекает при давлении около 0,2 МПа и температуре примерно 70 °С в атмосфере азота на металлоорганическом катализаторе в виде суспензии в растворителе (бензин, гептан, гексан и др.). В состав таких комплексных катализаторов входят чаще всего металлоорганические соединения алюминия и хлориды титана, например $Al(C_2H_5)_3$ и $TiCl_3$ (катализаторы Циглера-Натты). Особенностью этих катализаторов является высокая скорость полимеризации в мягких условиях с образованием полимеров *стереорегулярной структуры*. Реакция сопровождается большим выделением тепла.

Реактор представляет собой вертикальный аппарат с мешалкой и «водяной рубашкой» охлаждения. Для дополнительного охлаждения реактора используют также отвод (отдувку) части испарившегося этилена, его охлаждение и возвращение этилена вновь в реактор. Полученная суспензия полиэтилена тщательно очищается от катализатора, растворителя и газов и отделяется в центрифуге непрерывного действия. После сушки горячим азотом в псевдооживленном слое порошок полиэтилена направляется на грануляцию, его молекулярная масса составляет от 70 000 до 350 000. Отечественный ПЭНД имеет высокую плотность (949–960 кг/м³) при насыпной плотности 500 кг/м³, его температура плавления 122–135 °С. Базовые марки ПЭНД с номерами от 204 до 273 (суспензионный и газофазный методы) имеют основные механические свойства примерно в 2 раза более высокие, чем ПЭВД.

На основе базовых марок полиэтилена высокого и низкого давления производят различные композиции для кабельной промышленности и других потребителей. Композиции включают в себя разные функциональные добавки (термо- и светостабилизационную, скользящую и др.) и красители любого цвета — от белого до черного. В промышленности производят также полиэтилен среднего давления. Полимеризацию этилена в растворителе (бензин, ксилолы и др.) проводят при давлении 3,5–7,0 МПа и температуре около 140 °С. Применяют хромовые катализаторы, например оксид хрома на алюмосиликатном носителе. По свойствам полиэтилен среднего давления ближе к ПЭНД. Полиэтилен нетоксичен, поэтому из него в числе прочих изготавливают изделия и пленки для хранения и упаковки определенных пищевых продуктов.

(в том числе молока), а также для упаковки лекарственных средств и изготовления изделий для внутреннего протезирования организма человека. Рабочие температуры применения полиэтилена от минус 50 до 70 °С для ПЭВД и от минус 60 до 100 °С для ПЭНД. Но при нагревании полиэтилена выше 140 °С возможны выделения примесей токсичных веществ (формальдегид, ацетальдегид, оксид углерода и др.). При поднесении открытого пламени полиэтилен загорается без взрыва и горит коптящим пламенем с образованием расплава и выделением токсичных веществ. Температура воспламенения полиэтилена около 300 °С и температура самовоспламенения около 400 °С.

Стереорегулярные полимеры. С повышением правильности (регулярности) молекулярного строения полимера увеличивается его кристалличность и уменьшается доля аморфности. Обычный полиэтилен со степенью кристалличности около 60–70 % можно получать без катализаторов при давлении 170–350 МПа. Хотя при давлении 700 МПа (процесс фирмы «Du Pont») полиэтилен получается практически правильного *линейного* строения с высокой плотностью (955 кг/м³) и температурой плавления 132 °С, но такой процесс весьма дорогой. Оказывается, подбор гетерогенных катализаторов позволяет получать полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол, синтетические каучуки и др.) с *заданным* кристаллическим строением в соответствии с *намеваемой* областью их применения в качестве пластмасс или эластомеров. Чем больше степень регулярности, или *линейности цепи молекул полимера* (при меньшей доле разветвленных боковых цепей), тем выше механическая прочность и температура плавления полимера. *Стереорегулярность* строения (до 95 %) сообщает полимерам *новые и необычные* свойства, которые постоянно расширяют область их применения. Поэтому *новые процессы* с применением все более совершенных катализаторов Циглера—Натты (Ziegler-Natta catalyst) существенно улучшают потребительские свойства вроде бы давно известных видов полимеров. Именно за создание катализаторов для получения *стереорегулярности* при полимеризации *любых полимеров* К. Циглер и Дж. Натта в 1963 г. получили Нобелевскую премию.

В настоящее время в мире производят *три основных вида (класса, сорта) полиэтилена* (ПЭ — РЕ), в каждом из которых десятки марок: ПЭВП — полиэтилен высокой плотности (HDPE); ПЭНП — полиэтилен низкой плотности (LDPE); ЛПЭНП — линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE) более высокого качества и более длительного срока использования по сравнению с ПЭНП (в отличие от российской классификации, по которой полиэтилены различаются по рабочему давлению их получения: ПЭВД — высокого давления и ПЭНД — низкого давления). Хотя классификация современных полиэтиленов гораздо шире; например, различают и такие сорта полиэтиленов: ультравысокой молекулярной массы — UHMWPE, ультранизкой молекулярной массы — ULMWPE, высокой молекулярной массы — HMWPE, очень низкой плотности — VLDPE и др., при этом самые распространенные виды HDPE, LLDPE и LDPE.

Основные фирмы-лицензиары — «British Petroleum» (Великобритания), «Union Carbide», «Phillips Petroleum», «Exxon Chemical» (все США), «Mitsui Petrochemical Industries» (Япония), «EniChem» (Италия).

Фирма «British Petroleum» разработала технологию получения полиэтилена высокой, средней и низкой плотности из этилена и сомономеров в газовой фазе в присутствии уникальных высокоэффективных катализаторов Циглера-Натты. В этом процессе этилен с сомономерами подвергается сополимеризации в мягких условиях: 60–100 °C и 1,5–3,0 МПа (при низком давлении) в реакторе с псевдоожиженным слоем катализатора. Взвешенный слой образующихся и растущих частиц полимера поддерживается подачей газообразного этилена и водорода, который применяется для регулирования молекулярной массы полимера. На одном катализаторе можно получать полиэтилен плотностью от 0,916 до 0,965, причем из двух и трех сополимеров; лишь в этом случае полимер получается высокой прочности, однородным и без гелей.

Фирма «Union Carbide» по процессу «Юнипол» получает полиэтилен ПЭВП и ЛПЭВП по газофазному методу при низком давлении на собственном твердом катализаторе в широком ассортименте. При этом индекс расплава и распределение молекулярной массы полимера определяются подбором катализатора, а плотность полимера регулируется содержанием второго сомономера. По этой технологии в разных странах мира построено около 100 реакторных линий мощностью от 40 до 220 тыс. т/год.

Фирма «Phillips Petroleum» производит ЛПЭВП суспензионным методом на высокоэффективном суспензированном в изобутане катализаторе. Значения индекса расплава и молекулярно-массовое распределение регулируются подбором соответствующего катализатора, а плотность полиэтилена — количеством вводимого сомономера, в качестве которого используются альфа-олефины: бутен-1, гексен-1, октен-1. В процессе полимеризации не образуются парафины или другие побочные продукты, что сводит к минимуму загрязнения окружающей среды. Рабочие условия процесса: не более 100 °C и около 4 МПа (при низком давлении), реакция полимеризации около 1 ч. Этилен, изобутан, сомономер и катализатор непрерывно подают в реактор, продукты реакции разделяют в сепараторе на твердый полимер и газовые отходы. Производимые гомо- и сополимеры предназначаются для различных целей: изготовления пленок, формования раздувом, инжекционного изготовления и роторного формования, производства труб, покрытий, листовых термопластов, проволоки и кабелей. Всего построено или строится не менее 100 установок суммарной мощностью не менее трети мировой мощности.

Фирма «Mitsui» разработала свой процесс «СХ» суспензионной полимеризации при низком давлении для получения полиэтилена с бимодальным молекулярно-массовым распределением. При этом параметры такого распределения регулируются изменением устройства реактора без замены катализатора. Процесс от фирмы «Mitsui» применяется в Японии, а в Европе — для производства полиэтилена, проводится быстро и просто. Этилен, водород, сомономер

и сверхактивный катализатор подаются в реактор с мешалкой. Полученная из реактора суспензия разделяется, влажная масса сушится и сухой полимерный порошок таблетруется. Капитальные затраты по этой технологии для установки мощностью 120 тыс. т/год – около 80–100 млн долл. США.

Производство ПЭНП (гомополимера) и сополимеров этилена с винилацетатом при помощи реакции радикальной полимеризации *при высоком давлении по технологии фирмы «Exxon Chemical»* осуществляется в трубчатых реакторах производительностью 150–200 тыс. т/год и в реакторах с мешалкой производительностью 100 тыс. т/год и более. Индекс расплава, плотность и молекулярно-массовое распределение регулируются изменением в реакторе температурного режима, давления, концентрацией переносчиков цепи – сомономеров. В реакторах с мешалкой (автоклавах) получают полимеры различного назначения, а в трубчатых реакторах – полимеры с узким молекулярно-массовым распределением, т. е. со *специфическими* свойствами полимеров. Рабочее давление в трубчатых реакторах – 30 МПа, а в реакторах с мешалкой – 20 МПа. Основное преимущество этого процесса по сравнению с технологией получения ЛПЭНП – малое время контакта и возможность перевода процесса с производства гомополимера на выпуск сополимеров, а также возможность выпуска полиэтилена разных марок.

Крупнейший производитель полиолефиновых эластомеров фирма «Montell» разработала технологию с использованием *металлоценовых катализаторов Циглера-Натты*. Разработана металлоценовая технология для производства *полиэтилена «Spherilene»* и производства полипропилена «Spheripol». Эта технология на металлоценовых катализаторах позволяет получать полимер заданного состава с узким молекулярно-массовым распределением и исключать побочные реакции («Metallocene Catalysis Polymerisation»).

По темпам прироста производственных мощностей в мире полиэтилен на одном из первых мест среди других нефтехимических продуктов. Например, в 1990 г. мировые мощности были равны 34 млн т/год, в 2000 г. – 60 млн т/год с потреблением 48 млн т/год, в 2005 г. потребление было 58 млн т/год со следующей структурой по полиэтилену: в 1995 г. ПЭНП 39 %, ЛПЭНП 20, ПЭВП 42 %, в 2005 г. ПЭНП 28 %, ЛПЭНП 29, ПЭВП 43 %. Мировое производство полиэтилена в 2007 г. было около 80 млн т.

Об уровне *развитости* хозяйства стран можно судить и по среднему потреблению *полиэтилена*. Например, в 2000 г. такое потребление было равно: мир в целом 8 кг/чел., США 46, Канада 37, Западная Европа 25, Япония 26, Россия 2,5, Ближний и Средний Восток 6, Азия 3, Латинская Америка 7 кг/чел.; в 2006 г. потребление полиэтилена в США было 40 кг/чел., в России – 11 кг/чел.

2.6.2. Полипропилен

На металлоценовых катализаторах при условиях, близких к полимеризации

зации ПЭНД, а именно при температуре 70 °С и давлении 1–4 МПа, получают полипропилен с высоким содержанием (до 80 %) кристаллической фазы (стереорегулярный полимер). Достигается степень полимеризации (с рещиклом) пропилена почти 98 %. Полипропилен получают в виде суспензии. Наличие этана и пропана в исходном сырье не влияет на процесс образования полимера, возможна полимеризация пропилена даже из пропан-пропиленовой фракции (ППФ), содержащей только 30 % пропилена, которую получают при каталитическом крекинге и пиролизе углеводородов. В таком процессе присутствующий в сырье пропан служит растворителем.

Полипропилен – крупнотоннажный продукт, применяемый в разнообразных областях. Температура плавления полипропилена выше, он более жесткий, прочный и теплостойкий, чем полиэтилен. Полипропилен имеет плотность 900–910 кг/м³, его прочность на сжатие и изгиб в 2 раза выше, чем у ПЭНД. Полипропилен менее морозостоек (до температуры минус 30 °С). Из полипропилена изготавливают трубы, корпуса, арматуру, пленки, электроизоляцию, канаты, рыболовные сети и др. Пропилен в смеси с этиленом применяют для получения сополимеров с большой молекулярной массой и более высокими показателями по сравнению с полиэтиленом и полипропиленом. При равном количестве обоих мономеров в исходной смеси образуются этилен-пропиленовые каучуки. Пропилен перерабатывается в изделия прессованием, литьем под давлением, экструзией и др.

Полипропилен представляет одно из самых крупнотоннажных производств нефтехимии, давно растет спрос на этот наиболее дешевый полимер, он взаимозаменяем с полиэтиленом, а для получения пластиков, например АБС, полипропилен вытесняет полиэтилен. Широко применяется в производстве пленок, пластин, жесткой упаковки, синтетической бумаги, деталей автомобилей, бытового оборудования и приборов, ковровых изделий, канатов, волокон и др. Мировое производство полипропиленового текстильного волокна, по данным 2007 г., было на втором месте (8,5 %) среди синтетических волокон после полиэфирных волокон (41 %) и впереди полиамидных волокон (5 %) и полиакрилонитрильных волокон (3 %).

Конкурируют между собой основные фирмы-лицензиары: «Himont» (США), «BASF», «Union Carbide», «Amoco/Chisso», «Mitsui», «Exxon/Mobil», «Dow Chemical», «Borealis». Наиболее распространена технология производства полипропилена «Spheripol» (Сферипол), разработанная фирмами «Himont» и «Mitsui». Это гибкий процесс для получения или гомополимера, или сополимеров (например, из этилена и пропилена). Процесс осуществляется в среде жидкого пропилена в трубчатом реакторе с циркуляционным контуром. В случае сополимеризации применяют реактор с псевдоожиженным слоем катализатора, при этом удалять из реактора осадок и атактический полипропилен не требуется, не нужна также стадия таблетирования готового продукта. К достоинствам этого процесса относится тот факт, что его высокая производительность, высокая термостабильность катализатора и отсутствие необходимости в дорогостоящих катализаторах.

Полимеризации в среде жидкого мономера существенно улучшают качество готовой продукции. При этом экономится до 40 % капиталовложений по сравнению с малопроизводительным суспензионным процессом.

Разновидностью процесса «Сферипол» является разработанная самостоятельно фирмой «Mitsui» технология в реакторе-автоклаве и газофазной реакционной системе. Также близка к технологии «Сферипол» другая технология «Hiro» (Хайпол) фирмы «Himont». Конкурентом процесса «Сферипол» является газофазный процесс «Unipol» (Юнипол) фирмы «Union Carbide» (газофазная полимеризация). По газофазной полимеризации разработан также процесс «Targor» немецкой фирмы «BASF» и японской фирмы «Chisso». Процесс проводится на высокоэффективном катализаторе Циглера-Натты с высоким выходом как гомополимера, так и сополимеров, а также полимеров с высокой ударной вязкостью и термополимеров.

В последнее время достигнуты успехи также и в области так называемого металлоценового катализа, который позволяет получать новые виды полипропилена и сополимеров пропилена с другими мономерами. Это, например, новый полипропилен стереорегулярной (изотактической) структуры, блок-сополимеры, сополимеры с альфа-олефинами, стиролом, акрилатами и ацетатами и др.

Мировые мощности производства полипропилена в 2005 г. были около 42 млн т/год, в 2007 г. мировой рынок полипропилена (45 млн т) был по стоимости 65 млрд долл. США (47,4 млрд евро). В 2000 г. оптимальной производительностью крупного производства считалась мощность до 2 млн т/год и единичная мощность установки была до 440 тыс. т/год, а в середине 1990-х годов эти показатели были вдвое меньше.

Современный полипропилен нового высокого качества, а также как и самый дешевый полимер вытесняет в наши дни полистирол в производстве изделий методом экструзии, нейлон – в производстве ковров, пластики АБС – в производстве товаров широкого применения, поливинилхлорид – в производстве пленок и в медицине.

2.6.3. Полистирол

На основе стирола получают пластики (смолы) АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирольные), бутадиен-стирольные каучуки и латексы, ненасыщенные полиэфиры и др. Полистирол и пенополистирол занимают 2/3 в структуре потребления стирола. Сополимеры АБС широко применяют для получения различных деталей литьем под давлением, для изготовления листов и пленок для автомашин, для производства бытовых приборов, электрического и электронного оборудования и упаковки: огнестойкие сорта используют для изготовления корпусов телевизоров и др.

Фирмы-лицензиары технологий получения полистирола: «ABB Lummus

производят по технологии фирмы «Huntsman Chemical» и фирмы «ABB Lummus Crest» (технология «HCC/LCI»).

Полимеризация стирола протекает в периодически работающем реакторе по *суспензионному методу* с непрерывным отделением воды, осушкой полимера и классификацией его частиц по размерам. В реакторе под влиянием суспензирующего агента и перемешивания мономер распределяется по объему и образуются шарики полимера. Затем в реактор вводится определенное количество пентана и процесс полимеризации продолжается до достижения 100%-ной глубины превращения мономера. После перегрузки полимера в бункер дальнейший процесс становится непрерывным. Далее протекают стадии центрифугирования маточного раствора с целью сушки, кондиционирования и транспортировки в контейнеры готовой продукции.

Процесс полимеризации стирола фирмы «Badger» представляет собой *блочную полимеризацию* для получения разных сортов кристаллического и ударпрочного полистирола, применяемого затем для его дальнейшей переработки: литье под давлением, экструзия, горячее формование и выдувание. Для получения ударпрочного полистирола, например, в качестве сырья готовится раствор каучука, стирола и добавок. Эта смесь поступает сначала в головной реактор, предназначенный для точного управления скоростью и эффективностью процесса. Образовавшийся продукт далее поступает в основной реактор, где получают уже полимер с ничтожным содержанием исходного мономера, что позволяет в дальнейшем использовать его для изготовления упаковки *пищевых продуктов*. Расплавленный полимер из колонны проходит через формовочное устройство, из которого он выходит в виде ленты, превращаемой потом в таблетки готового продукта.

Технология «Lummus/Huntsman» мало отличается от описанной выше технологии для полистирола общего назначения. Фирма «Japan Synthetic Rubber» разработала технологию получения полистирол-полиакрилонитрильной смолы в виде процесса сополимеризации стирола и нитрила акриловой кислоты.

Мировые мощности производства полистирола превышают 15 млн т/год.

2.6.4. Поливинилхлорид

Основные направления использования поливинилхлорида (ПВХ – PVC): кабельная изоляция, пленки и пленочные материалы и покрытия, трубы, покрытия для пола, светопроницаемая кровля, декоративные и прочие плиты и листы, детали приборов аппаратуры, изделия широкого потребления и др. ПВХ представляет собой *превосходное сочетание качества и цены*. Изделия из ПВХ отличаются долговечностью, погодостойкостью, низкой воспламеняемостью и простотой ухода. Почти 60 % изделий из ПВХ используют в строительной индустрии (трубы для газо- и водопроводов, прифилы окон, жалюзи, двери, подоконники и наличники, окна, облицовка фасадов и потолков, др.).

важная сфера применения — это упаковочные материалы, детали автомобилей, медицинское оборудование.

ПВХ, один из наиболее крупнотоннажных видов пластиков, изготавливается по методам суспензионной и эмульсионной полимеризации. По технологии суспензионной полимеризации фирмы «European Vinyls» полимеризация винилхлорида, диспергированного в воде, осуществляется по периодической схеме. Экзотермическая реакция суспензионной полимеризации протекает по свободнорадикальному механизму и проводится в реакторе с мешалкой. Изменением температуры реакции и ее времени можно получать полимер различной молекулярной массы, что определяет прежде всего его качественные характеристики. Из суспензии ПВХ и воды выделяют полимер центрифугированием суспензии и сушкой остатка, а непрореагированный винилхлорид возвращается в цикл.

По технологии суспензионной полимеризации фирмы «Hoechst» сначала готовится тонкая дисперсия винилхлорида в воде. Полимеризация протекает последовательно в двух реакторах и инициируется активаторами при определенной температуре. После завершения полимеризации из суспензии полимера дегазацией удаляют непрореагированный мономер, идущий вновь в процесс (рецикл). Твердый полимер отделяют на центрифуге, сушат и подают на транспортерном транспорте на затаривание. По этой технологии обычно получают два типа высокоударопрочного ПВХ: суспензионный модифицированный продукт с сухим хлорированным полиэтиленом (получаемый также по технологии фирмы «Hoechst») и продукт, модифицированный акрилатом (т. е. это уже сополимер).

Получение ПВХ по *блочной полимеризации* по технологии фирмы «Atochem» (теперь «Atofina») проходит в двух последовательных реакторах с мешалкой. В первом превращается 8–12 % мономера, непрореагированный мономер возвращается в начало цикла, а полученный сортируется по требуемому размеру частиц.

По технологии фирмы «European Vinyls» в процессе эмульсионной (латексной) полимеризации винилхлорида используются специальные эмульгаторы, катализаторы и присадки. Сначала готовится эмульсия из винилхлорида, воды, эмульгатора, катализатора и добавок (присадок). Полимеризация идет в реакторе с определенным перемешиванием и с регулированием температуры. Подбором условий реакции и эмульгатора регулируют размер получаемых частиц полимера. Полученный латекс сушится в распылительной сушилке, рассеивается на частицы разного размера, измельчается и затаривается. Технико-экономические показатели суспензионного, блочного и эмульсионного методов получения ПВХ примерно равноценны.

Мировые мощности производства ПВХ в 2006 г. были около 40 млн т/год при его потреблении около 33 млн т.

2.6.5. Полиэфирные, полиамидные и полиакрилонитрильные полимеры

В период 1940–1970 гг. созданы процессы синтеза волокнообразующих мономеров, полимеров и синтетических волокон. В это время получены основные виды синтетических волокон, которые можно называть «традиционными», или «классическими». В 1970–1990 гг. появились модифицированные химические волокна, т. е. волокна с улучшенными потребительскими свойствами (волокна «третьего поколения»). Современный этап (с 1990-х годов) развития производства синтетических волокон – это создание «волокон будущего», или «волокон четвертого поколения». Мировое производство синтетического текстильного волокна, по данным 2007 г., составило около 45 млн т/год, в том числе полиэфирных волокон 41 %, полиамидных волокон 5 % и полиакрилонитрильных волокон 3 %.

Производство синтетического полиэфирного волокна. Полиэфирное волокно выпускается в промышленном масштабе с 1951 г. (Англия). Наиболее распространенным является синтетический линейный полиэфир *полиэтилентерефталат* (ПЭТФ – PET), который используется для производства волокна *лавсан* (в других странах *терилен*, *дакрон* и др.) и *пластмасс*. Температура его плавления около 255–270 °С, расплавленный полимер представляет собой прозрачную высоковязкую жидкость, температура кристаллизации лавсана 80 °С. ПЭТФ в виде гранул (крошки) размером около 4×4×5 мм имеет плотность 1450–1470 кг/м³. Он сохраняет основные эксплуатационные характеристики при температуре от минус 60 до 170 °С, обладает механической прочностью в 3 раза большей, чем полиэтилен. Пленки из лавсана почти непроницаемы для паров воды и органических растворителей. Лавсан широко применяется для изготовления трикотажных изделий и различных тканей, а также как конструкционный высокопрочный полимер для изготовления различных изделий: шинного корда, ремней, брезента, парусов, транспортных лент, канатов, электроизоляции и др.

ПЭТФ синтезируется по нескольким разным технологиям из *терефталевой кислоты* (ТФК) или ее диметилового эфира – *диметилтерефталата* (ДМТ) и двухатомного спирта – *этиленгликоля*. Для получения ТФК и ДМТ используют окисление сырья – ароматического углеводорода – нефтяного *парахисилола* C₈H₁₀. Парахисилол окисляют кислородом воздуха при температуре 145–160 °С и давлении 0,50–0,65 МПа в присутствии гомогенного катализатора (солей жирных кислот) до терефталевой кислоты HOOC–C₆H₄–COOH, которую подвергают *этерификации* с получением диметилтерефталата CH₃OOC–C₆H₄–COOCH₃. Этерификация – химическая реакция получения сложных эфиров из кислот и спиртов, при этом от спирта отщепляется атом водорода H, а от кислот – группа OH. Процесс осуществляется при температуре 250–260 °С и давлении 2,5 МПа. Из-за сложной очистки терефталевой кислоты ее вначале этерифицируют метанолом. Затем диметилтерефталат *перэтерифицируют* (из одного эфира получают другой эфир) этиленгликолем

$C_6H_4(OH)_2$ до диоксизтилентерефталата $HOOC-C_6H_4-COOC-C_6H_4-OH$. Реакцию осуществляют при небольшом количестве (около 0,05 %) катализатора – ацетата цинка. На заключительной стадии проводят поликонденсацию диоксизтилентерефталата, которая осуществляется под вакуумом при температуре 270–280 °С в присутствии катализатора – гидроксидов щелочных металлов с получением ПЭТФ $(-OCH_2CH_2OC(O)-C_6H_4-C(O)-)_n$.

Полиэфирные волокна получают формованием из расплава полимера при продавливании его через отверстия фильер с последующим охлаждением струйки на воздухе. Для формования текстильных нитей и волокна используют полимер с молекулярной массой 30 000–50 000, формование проводится при температуре 280–290 °С. Расплав полимера на выходе из шнекового расплавителя (экструдера) под давлением 4–12 МПа проходит фильтрацию на металлических сетках с числом отверстий 900–2000 на 1 см². Применяют фильеры круглого, прямоугольного и овального сечений, отверстия в фильерах чаще всего круглой формы должны быть одинаковой формы и размера, число отверстий в одной фильере может быть до 25 000, диаметр отверстий 0,04–1,00 мм в зависимости от ассортимента формуемой нити. Отклонения диаметра отверстий в фильере не должны превышать $\pm 0,003$ мм. Материал фильер должен обладать высокой стойкостью к щелочам и кислотам. Часто фильеры изготавливают из сплава платины с иридием, применяют также сплавы золота и платины, танталовые, керамические фильеры и др. От качества фильер в большой степени зависит качество получаемого волокна. Сформованные волокна замасливают и механизмом укладки прижимают и укладывают в контейнеры от 200 до 900 кг невытянутого жгута.

Стоимость установки производства очищенной терефталевой кислоты мощностью 200–250 тыс. т/год равна 200–250 млн долл. США. В последнее время появились более крупные установки мощностью 350–500 тыс. т/год. Например, в 2001 г. пущена установка мощностью 550 тыс. т/год стоимостью 330 млн долл. США на Тайване (фирма «Formosa Plastics»).

Мировые мощности производства терефталевой кислоты в 2000 г. были 17 млн т/год против 12 млн т/год в 1995 г. По прогнозу на конец 2012 г., мировое потребление терефталевой кислоты для производства ПЭТФ превысит 51 млн т, особенно масштабное расширение мощностей производства ПЭТФ ожидается в Китае и Индии. В период до 2010 г. прогнозировался рост новых мощностей по цепочке параксилол – терефталевая кислота – полиэтилентерефталат – полиэфирные волокна до 37 млн т терефталевой кислоты в год, из которых 68 % пойдет на полиэфирные волокна, 27 % – на полиэтилентерефталат и 5 % – на пленки и другие изделия при высоком использовании производственных мощностей (до 90–98 %). В 2002 г. производство в мире ПЭТФ достигло 27 млн т/год с прогнозом роста около 6 % в год, в том числе в Северной Америке 40 %, в Западной Европе 20 %, доля же России была близка к нулю (импорт этой продукции в Россию в 2007 г. составил 100 тыс. т, из них почти половина – из Беларуси с Могилевского и Светлогорского предприятий «Химволокно»).

Производство синтетического полиамидного волокна. Название «полиамидные волокна» объединяет множество синтетических волокон, получаемых из полимеров, макромолекулы которых кроме метиленовых групп (CH_2) содержат амидные группы ($-\text{NHCO}-$). По комплексу ценных физико-механических свойств и многообразию областей применения полиамидные волокна занимают ведущее место в промышленности синтетических волокон. Из всех видов полиамидных волокон в широком промышленном масштабе производятся только два типа волокон — из полиамида 6 (поликапроамидные) и волокна из полиамида 6,6 (полигексаметиленадипинамидные). Полиамиды начали производить в США с 1938 г. и в СССР с 1948 г. Полиамиды представляют собой линейные полимеры с высокой степенью кристалличности, их средняя молекулярная масса изменяется от 8000 до 25 000. Полиамиды производятся в виде волокон или гранул полимера, применяемых для дальнейшего изготовления синтетических тканей, мехов, ковров, шинного корда, искусственной кожи, а также в качестве важнейших конструкционных пластмассовых материалов в автомобильной и авиационной промышленности, в машино- и приборостроении и других отраслях.

Поликапролакта́м, или поликапроамид, производят полимеризацией мономера **капролакта́ма** $\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$. Капролакта́м наряду с адипиновой кислотой является крупнотоннажным нефтехимическим продуктом. На базе этих продуктов созданы производства **полиамидных волокон** — **капрона** (в других странах **найлон-6** с 1941 г., **перлон**, **дедерон** и др.) и **полиамидных пласти́ков**. Имеется несколько методов получения капролактама: через фенол, анилин, циклогексан, толуол. Наиболее распространена в мире технология через **циклогексан**, в этом случае получают одновременно капролакта́м и адипиновую кислоту. При этом возможны две схемы: методом окисления и методом нитрования. Сырьем для получения капролакта́ма служит нефтяной бензол C_6H_6 — ароматический углеводород. Необходимые для процесса реагенты — водород, кислород, гидроксиламинсульфат NH_2OH обычно производят непосредственно на предприятии. Водород получают высокотемпературной конверсией (1300–1400 °С) природного газа (95,5 % метана). С использованием криогенной техники осуществляется низкотемпературное разделение воздуха, основанное на различии температур кипения жидкого азота (минус 195,8 °С) и жидкого кислорода (минус 182,9 °С).

Производство капролакта́ма начинается с получения циклогексана C_6H_{12} гидрированием бензола в газовой фазе при температуре 240–250 °С под давлением 3 МПа в присутствии алюмоплатинового катализатора. Далее циклогексан окисляется кислородом воздуха при температуре 150–160 °С и давлении 0,8 МПа на катализаторе (соли переходных металлов) до циклогексанона $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ и циклогексанола $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$. Циклогексанол подвергается дегидрированию в паровой фазе в циклогексанон в присутствии медно-магниевого катализатора при температуре 260–300 °С и давлении, близком к атмосферному. При конденсации циклогексанона с гидроксиламинсульфатом образу-

ется ϵ -клогексаноноксим $C_6H_{10}(NOH)$, который далее взаимодействует с ole-
уком серной кислоты H_2SO_4 и дает сернокислую соль капролактама. Эта
соль нейтрализуется аммиачной водой NH_4OH , в результате чего получают
мономер капролактама, который затем полимеризуется в поликапролактама —
капрон $(NH-(CH_2)_5-C(O)-)_n$.

Капролактама выпускается двух марок: марка А для производства химиче-
ских волокон и нитей, марка Б для полиамидов, используемых для изготовле-
ния литьевых изделий. Капролактама — кристаллический порошок с темпера-
турой плавления $68-69^\circ C$ и кипения $262,5^\circ C$, хорошо растворим в воде,
спирте, эфире, бензоле. Полимеризация капролактама происходит за счет
разрыва связи $N-C$ в цикле и образования такой же связи в линейной молекуле,
т. е. циклическое соединение превращается в линейный полимер. Изменением
количества активаторов (воды и др.) и стабилизаторов (уксусной кислоты
и адипиновой кислоты и др.) реакции полимеризации можно получить поли-
мер с заданной средней молекулярной массой. Скорость полимеризации за-
висит от температуры; она начинается уже при $130-140^\circ C$, но протекает
очень медленно, при этом повышение температуры на $20^\circ C$ увеличивает
вдвое скорость полимеризации, хотя при температуре выше некоторой опти-
мальной ($245-260^\circ C$) возрастает скорость обратной реакции, т. е. реакции
термического разложения полимера.

Расплав капролактама непрерывно поступает через фильтр в полимериза-
ционную колонну, которая представляет собой вертикальный аппарат, снаб-
женный «рубашкой» для обогрева. Внутри колонны по высоте расположены
горизонтальные перфорированные тарелки на расстоянии 300 мм одна от дру-
гой, которые способствуют турбулизации и перемешиванию реакционной
массы при движении ее сверху вниз. Колонна заканчивается внизу конусом
и фильерой для выхода полимера.

Существуют и другие конструкции аппарата непрерывной полимериза-
ции, например аппарат U-образной формы. Обогрев аппарата через наружную
«рубашку» производится циркулирующим высокотемпературным органиче-
ским теплоносителем — *дивинилом* для поддержания оптимальной температу-
ры около $260^\circ C$. Степень превращения мономера капролактама в полимер
равна обычно $88-90\%$. Расплавленный полимер с низа колонны поступает
под давлением в фильеру, откуда выдавливается через щель на холодную по-
верхность охлажденного барабана или в ванну с холодной проточной водой,
где охлаждается и в виде лент или жгутов с помощью направляющих и тяну-
щих валков поступает на измельчение в резательный станок. Крошка (грану-
лы) полимера собирается в бункере, далее она промывается горячей водой от
примесей капролактама и низкомолекулярных водорастворимых соедине-
ний, потом высушивается в вакуум-сушильном аппарате при температуре
 $125-130^\circ C$ до влажности $0,03-0,05\%$.

Поскольку распространенным сырьем для получения капролактама явля-
ется часто дефицитный бензол, используемый также для других многочис-

ленных нефтехимических процессов, была разработана технология получения капролактама из *толуола* итальянской фирмой «SNIA BPD». Над совершенствованием производства капролактама успешно работают многие известные фирмы «Du Pont», «Shell» и др.

Производство синтетического полиакрилонитрильного волокна. Полимер **полиакрилонитрил** (ПАН) начали производить в США с 1950 г. Полиакрилонитриловое волокно — **нитрон** (в других странах орлон, акрилан и др.) получают полимеризацией основного мономера — акрилонитрила, или нитрила акриловой кислоты (НАК) $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CN}$. Синтез НАК может осуществляться окислительным аммонолизом *пропилена* при температуре 425–500 °С и давлении 0,15–0,25 МПа в присутствии висмут-молибденового катализатора. Вторым мономером для получения нитрона служит метиловый эфир акриловой кислоты, синтез которого осуществляется в несколько стадий: гидролиз акрилонитрила в акриламид $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, затем гидролиз акриламида с образованием акриловой кислоты $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOH}$ и этерификация последней до метакрилата $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{COOCH}_3$. Сополимеризация реакционной смеси 85 % НАК и 15 % метакрилата производится непрерывно при атмосферном давлении и температуре 50–80 °С в присутствии добавок инициатора (пероксидов). Акрилонитрил растворяется в воде, поэтому широко применяется метод его полимеризации *в водной среде*. При продолжительности процесса до 80 мин достигается степень превращения мономера около 85 %. Суспензию полученного полимера отделяют от испарившегося мономера, полимер отфильтровывают и высушивают в псевдооживленном слое. Молекулярная масса полимера обычно составляет от 20 000 до 350 000. Полимер стоек к действию кислот и несколько меньше к действию щелочей, он плавится при температуре 250 °С.

Нитрил акриловой кислоты производится в промышленности *разными методами*, но пока более 90 % НАК в мире получают *аммонолизом пропилена*. Наиболее распространен окислительный аммонолиз пропилена, или совместное окисление пропилена и аммиака кислородом воздуха (1960 г., фирма «Sohio» — филиал «British Petroleum Chemicals», США), в *неподвижном* или *псевдооживленном* слое катализатора. Катализаторы включают в себя разные оксиды металлов, нанесенные на носители. Широко используются катализаторы на основе молибдата висмута, ванадиймолибдата висмута и др.

Процесс осуществляется при давлении до 0,2 МПа и температуре 400–500 °С. Мольное соотношение реагентов пропилен:безводный аммиак:кислород равно 1:1:2, время контакта 6 с. Выход НАК составляет 70–87 % от превращенного пропилена. В качестве побочных продуктов образуются синильная кислота, ацетонитрил, оксид и диоксид углерода, ацетон и др. Окисление пропилена протекает с выделением тепла, поэтому в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора отводится тепло реакции посредством трубного змеевика, в котором питательная вода нагревается с образованием водяного пара.

Продукты реакции проходят абсорберы для поглощения серной кислотой и потом водой отходящих газов, сульфата аммония и нитрилов, которые поступают в отпарную колонну. Смесь акрилонитрила, ацетонитрила и синильной кислоты направляется в блок ректификационных колонн, в одной из которых экстрактивной ректификацией с водой получается акрилонитрил-сырец. В последних колоннах ректификационного блока акрилонитрил-сырец разделяется на высококипящие соединения и товарный акрилонитрил — жидкий мономер чистотой 99 %. К примеру, процесс фирмы «Montedison» (Италия) на 1 т акрилонитрила потребляет 1,2 т пропилена, 0,6 т аммиака, 0,4 т серной кислоты и 2,5 т водяного пара (0,4 МПа), в качестве побочных продуктов на 1 т НАК получают 50 кг синильной кислоты, 25 кг ацетонитрила и 425 кг сульфата аммония.

Новая технология фирмы «British Petroleum Chemicals» — это *аммонолиз пропана*, т. е. вместо пропилена используется сжиженный пропан. В 2000 г. 52 % НАК использовалось в мире для полиакриловых волокон, 28 % — для сополимеров, 10 % — для адипонитрила. Крупнейшая установка по производству НАК имеет мощность 600 тыс. т/год в США (штат Техас), 250 — в Южной Корее, 250 тыс. т/год — в США (штат Техас). Прогноз спроса в мире на НАК на 2010 г. составлял 6 млн т/год.

Формование нитей волокна нитрон происходит продавливанием расплава полимера через тысячи мелких отверстий (диаметром от 0,80 до 0,06 мм и меньше) *фильтры* в среду, которая вызывает затвердевание образовавшихся тонких нитей — волокон. Множество отдельных нитей-волокон создают так называемый *жгут*, который последовательно проходит ряд аппаратов на специальной автоматической линии, в которых жгут промывается, сушится, вытягивается, обрабатывается разнообразными реагентами и при необходимости окрашивается. Потом жгут разрезают на *волокна* определенной длины, например 38 или 110 мм, которые отправляются на прядильные предприятия для изготовления *пряжи* или крученых *нитей* для дальнейшего их использования на трикотажных и других предприятиях. Волокно является лучшим заменителем шерсти, имеет высокую механическую прочность, по стойкости к гниению превосходит полиамидные волокна, например поликапролактан (поликапроамид, капрон). Из нитрона изготавливают трикотажные изделия, искусственный мех, технические ткани, брезент, транспортные ленты, рыболовные сети и др. Акрилонитрил также широко применяется для производства сополимеров бутадиен-нитрильных каучуков, АБС-пластиков (пластмасс на основе сополимеров акрилонитрила, бутадиена и стирола) и других полимерных материалов.

Среди множества синтетических полимеров разного назначения в настоящее время созданы и успешно применяются некоторые материалы с действительно уникальными свойствами. В качестве примера обладателей необычных свойств можно привести *синтетические высокотермостойкие волокна*.

Высокотермостойкие волокна и материалы на их основе широко применяются в различных областях техники. Благодаря высокой термической и термоокислительной стойкости температура эксплуатации таких материалов составляет 250–300 °С, достигая для отдельных видов материала 300–350 °С и выше, а температура начала термического разложения может быть 450–500 °С. Среди высокотермостойких волокон заслуживают внимания прежде всего полиоксадиазольные волокна и нити (ПОД) нового поколения Арселон и светостабилизированные Арселон-С. Волокна и нити (пряжа) на основе полипарафенилен-1,3,4-оксадиазола являются отечественной оригинальной разработкой и не имеют аналогов в мире.

Уникальный комплекс функциональных свойств и удачные технико-экономические факторы определяют широкие области применения полиоксадиазольных материалов. Они используются для изготовления средств профессиональной и экологической защиты (специальная защитная одежда и др.), в фильтровальных полотнах для фильтрации горячих газов и других агрессивных сред, в качестве электроизоляционных материалов, для получения фрикционных композитов, а также в ряде других областей техники. Их стоимость по сравнению с другими термостойкими волокнами ориентировочно в 1,5–2 раза ниже. Ведущим предприятием в области получения ПОД по непрерывной технологии является ООО НПФ «Термостойкие изделия» (Россия) совместно с РУП «Светлогорское ПО «Химволокно» (Беларусь), выпуск волокон и нитей производится РУП «Светлогорское ПО «Химволокно», производство материалов и изделий на их основе (пряжа, нитки, ткани для специальной одежды, нетканые фильтровальные материалы и ткани с начесом) осуществляет ряд предприятий России и Беларуси.

Исходным сырьем для получения полиоксадиазольного волокна и нити Арселон являются *терефталевая кислота* (ТФК) $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ и *гидразинсульфат* (ГС) $(\text{N}_2\text{H}_6)\text{SO}_4$. Длительное перемешивание и растворение (до 12 ч) ТФК и ГС в среде *серной кислоты* H_2SO_4 (олсум 99–100 %) происходит в атмосфере азота в аппарате-растворителе с подогревом при температуре 55–60 °С, синтез полимера проводится в другом аппарате – реакторе при температуре 120–150 °С. Полнота синтеза *поликонденсацией* контролируется по изменению вязкости раствора получаемого полимера; при достижении заданного значения реактор охлаждается и останавливается. При необходимости готовый прядильный полимер подается в гомогенизатор с мешалкой и нагревом для смешения нескольких партий прядильного раствора, после чего полимер дегасируется под вакуумом, фильтруется и подается в аппараты формования. В качестве осадительной ванны используется раствор *серной кислоты* в умягченной воде концентрацией 600–800 г/л. Массовое содержание полимера в прядильном растворе 6–10 %. Свежесформованные волокна и нити подвергаются *обработке по непрерывной схеме*, которая включает операции *пластификационного вытягивания*, *промыски* (для промежуточной нейтрализации остатков серной кислоты щелочным раствором), *повторной*

промывки и сушки. Текстильная переработка ПОД волокон и нитей Арселон и Арселон-С не вызывает никаких сложностей, пряжа получается без всяких затруднений как в чистом виде, так и в смесях с другими обычными или трудногорючими волокнами.

РУП «Светлогорское ПО «Химволокно» — единственный в мире производитель термостойких материалов Арселон, а также один из трех мировых производителей углеродных материалов на основе гидратцеллюлозных волокон (из вискозной технической нити). Некоторые примеры такой продукции: волокно штапельное Арселон-С; термостойкая нить Арселон; ткань техническая арселоновая; фильтровальное иглопробивное полотно Арселон; боевая одежда пожарных-спасателей и др.; углеродные волокна на основе вискозной технической нити; углеродная ткань Урал; углеволокнистый войлок Карбопон; углеродный жгут; углеволокнистый сорбент Бусофит; активированный уголь четвертого поколения; углеродное волокно — источник инфракрасного тепла; радиопоглощающие волокна; металлоуглеродные волокна с магнитными свойствами и др.

2.6.6. Синтетические каучуки

Современные синтетические каучуки (СК) чрезвычайно разнообразны как по использованию разного исходного сырья, так и по получаемым физико-химическим характеристикам. Полимеризация на заводах СК осуществляется чаще всего в эмульсии мономера и в растворе мономера. Сополимеризация в эмульсии ведется при температуре 5–50 °C при получении бутадиен-стирольных, бутадиен-нитрильных, хлоропреновых и других каучуков. При эмульгировании мономера в воде образующаяся при полимеризации суспензия полимера в воде имеет невысокую вязкость. В качестве эмульгаторов часто применяют поверхностно-активные вещества (ПАВ), эмульсия образуется при тщательном и непрерывном перемешивании механическими мешалками. Непрерывный процесс полимеризации осуществляется в *батареи* полимеризаторов, имеющей 6–12 аппаратов. Каждый полимеризатор представляет собой *вертикальный цилиндрический аппарат* с внутренним перемешивающим устройством. Полимеризатор имеет две теплообменные поверхности — наружную «рубашку» и встроенный трубный змеевик, в качестве хладагентов при высокотемпературной полимеризации (50 °C) применяют воду, а при низкотемпературной (5 °C) — рассолы (водные растворы солей) температурой минус 5 °C. Может применяться и другой хладагент — сжиженный аммиак. Объем полимеризаторов от 3–6 до 12–20 м³.

Полимеризация в растворе — более распространенный вариант получения полимеров в производстве СК. Это связано с тем, что только в сухом неводном растворителе возможно осуществление полимеризации на комплексных катализаторах с получением *стереорегулярных* каучуков: полиизопреновых (широк СКИ), полибутадиеновых, или полидивиниловых (СКД), этиленпро-

пиленовых сополимеров (СКЭП, ЭПТ), бутилкаучука и полиизобутилена. Полимеризация в растворе может проводиться как при повышенных температурах, так и при весьма низких (до минус 100 °С). Аппаратурное оформление полимеризации в растворе более *сложно* и дорого по сравнению с *эмульсионными* полимеризаторами. Вязкость получаемого раствора каучука *примерно* на три порядка больше, чем вязкость суспензии каучука при *эмульсионной* полимеризации. В полимеризаторе при низких температурах процесса имеются перемешивающее устройство, мощная трубчатая теплообменная поверхность для отвода тепла, часто необходимо скребковое устройство для удаления образовавшегося слоя крошки полимера на стенках аппарата. Применяют также ленточные и шнековые полимеризаторы, например, для синтеза полиизобутилена.

В червячном полимеризаторе удастся избежать разбрызгивания на стенки аппарата крошки каучука. Мономер и катализатор поступают в нарезку вращающегося червяка через отверстия с одной стороны корпуса машины. При вращении червяка реакционная смесь, состоящая в основном из полученного каучука и непрореагировавшего мономера, движется вперед вдоль оси червяка. Реакция полимеризации при этом продолжается, полимер попадает затем в вакуумную коробку (зону), в которой из полимера отводятся газообразные продукты. Окончательная дегазация каучука осуществляется в других дегазационных машинах, стоящих после полимеризатора. Важным является процесс *дегазации* полимеризата для удаления из него непрореагировавшего мономера и растворителя. При *эмульсионной* полимеризации образуется *латекс*, содержащий 20–25 % каучука и 60–75 % воды, размер частиц каучука около 0,1 мкм, именно в каучуке остается до 40 % непрореагировавшего мономера. Разные конструкции колонных аппаратов для дегазации латексов используют как нагрев латекса, так и проведение его дегазации в вакууме. *Каучук из латекса* выделяют двумя методами: применением коагулянтов или вымораживанием водной фазы при низких температурах (минус 5–10 °С) в специальных вращающихся барабанах. Замороженный латекс срезают ножом. *Скоагулированный* каучук формуют в виде *ленты* на лентоотливной машине.

При дегазации каучуков, получаемых полимеризацией в растворе, происходят более сложные процессы разложения и отмычки катализатора, отделения мономера и растворителя. Эти процессы проводят как в одном аппарате — дегазаторе, так и в различных аппаратах. После отделения растворителя и мономера из капель полимеризата образуются пористые частицы каучука — *крошка*, которая отделяется от воды (при водной дегазации) и подается на дальнейшую переработку. Водная дегазация применяется для всех стереорегулярных каучуков. *Колонные дегазаторы* обычно имеют перемешивающее устройство, распределители ввода водяного пара для повышения температуры дегазации до 140 °С, крошкообразователь для дробления полимеризата на капли для получения мелкой однородной крошки каучука, которая потом выводится из аппарата, отжимается и сушится.

При безводной дегазации стереорегулярных каучуков применяются *валковые и червячные машины*. Процесс дегазации на валковых дегазаторах осуществляется за счет создания тонкой пленки полимеризата на поверхности вращающихся валков. Поверхность пустотелых валков нагревается, для ускорения процесса дегазации валки помещают в герметичный кожух, внутри которого создается вакуум. Образовавшаяся на поверхности каждого вала (одно- и двухвалковые машины) пленка каучука толщиной 0,10–0,25 мм снимается специальным ножом. Дегазированный каучук выводится из машины и собирается в накопительной емкости. Дальнейшая переработка эмульсионных и растворных каучуков обычно проводится на технологических линиях из следующего оборудования: вибросито – отжимная червячная машина – червячная сушилка (или конвективная ленточная сушилка, или вибросушилка). Используются также транспортеры и подъемники разной конструкции.

В качестве примера приведем краткую информацию о многотоннажном производстве синтетического *изопренового каучука* марки СКИ-3. Резины на основе каучука СКИ-3 по многим физико-механическим характеристикам *близки* (но не идентичны) к вулканизатам натурального каучука. В макромолекуле каучука СКИ-3 содержится до 97 % стереорегулярных структур, его средняя молекулярная масса достигает 1 000 000. Каучук СКИ-3 успешно применяется вместо натурального при изготовлении практически всех резиновых изделий как самостоятельно, так и в сочетании с другими СК в производстве шин, разнообразных технических изделий, резиновой обуви и др. Полимеризацию мономера-изопрена проводят на комплексных *стереоспецифических катализаторах*, содержащих тетрахлортитан и трибутилалюминий. Скорость полимеризации в растворе и молекулярная масса полимера зависят от соотношения этих компонентов в катализаторе. Каталитический комплекс готовят в среде азота, тщательно очищенного от влаги, и кислорода (каталитический комплекс в растворе и молекулярная масса полимера зависят от соотношения этих компонентов в катализаторе). По окончании полимеризации для разрушения каталитического комплекса применяют метиловый и этиловый спирты. Для полимеризации в растворе в качестве растворителя используют часто пентан-пентеновую фракцию, тщательно очищенную на адсорбенте от влаги. Скорость полимеризации растет с увеличением концентрации мономера в растворе (обычно не выше 15 %).

Молекулярная масса полиизопрена повышается при использовании более чистого мономера. Полимеризация протекает в батарее нескольких последовательно соединенных полимеризаторов при температуре 20–40 °С и концентрации изопрена в растворе 15 мас. %. Степень превращения изопрена достигает 95 % за 2–4 ч, содержание полимера в полимеризате до 15 мас. %. Каталитический комплекс в полимеризате после завершения полимеризации разрушают метиловым спиртом, затем его отмывают водой от продуктов разложения. После очистки от газов (дегазация) получается пульпа с 5 % каучука. Образующаяся после первичного отделения воды крошка каучука влажностью 10 % поступает в сушильный пресс. Там за счет обогрева водяным

паром и тепла, выделяющегося при деформации (сжатии) каучука и при его трении о поверхности шнека (червяка) и корпуса пресса, каучук нагревается до температуры до 180 °С и высушивается. Из пресса выводят жгуты (ленты) каучука, которые затем разрезают на куски (пластины), их дополнительно сушат, брикетируют и упаковывают.

2.6.7. Пластмассы и резины

Полиэтилен, полипропилен, полистирол и политетрафторэтилен относятся к **неполярным термопластическим пластмассам** (термопластам). Термопласты при нагреве размягчаются, даже плавятся, при охлаждении затвердевают; этот процесс многократно обратим. Неполярные полимеры на основе углеводородов являются высококачественными **диэлектриками**, они обладают хорошей морозостойкостью. Обычно большинство термопластов изготавливается без наполнителя, хотя в последнее время стали применять термопласты с наполнителем в виде минеральных и синтетических волокон (*органопласты*). Под старением полимеров понимается самопроизвольное необратимое ухудшение их важнейших эксплуатационных свойств под действием света, тепла, кислорода воздуха и других немеханических факторов. Для защиты, например, полиэтилена от старения к нему добавляют стабилизаторы и ингибиторы.

Полистирол – твердый, жесткий, прозрачный, аморфный полимер плотностью 1050–1080 кг/м³, выдерживает температуру до 90 °С, его механические характеристики выше, чем полиэтилена и полипропилена.

АБС-пластики (акрилонитрил-бутадиен-стирольные) отличаются повышенной химической стойкостью и светотермостабильностью по сравнению с чистым полистиролом.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон) является аморфно-кристаллическим полимером плотностью 1900–2200 кг/м³, выдерживающим температуру от 260 до минус 269 °С. Он стоек к действию растворителей, кислот, щелочей и окислителей. Это наиболее высококачественный диэлектрик. Из фторопласта-4 изготавливают трубы, вентили, краны, насосы, уплотнительные прокладки, манжеты, антифрикционные детали и покрытия и др.

К **полярным термопластикам** относятся органическое стекло, поливинилхлорид, полиамиды, полиуретаны, полиэтилентерефталат, полиформальдегид, поликарбонат, полиарилаты, пентапласт и др.

Органическое стекло (полиметилметакрилат) – прозрачный аморфный термопласт плотностью 1200 кг/м³. Он более чем в 2 раза легче минеральных стекол и применяется для изготовления многослойных стекол (триплексов) в самолетостроении и автостроении, а также для производства оптических линз, светотехнических деталей и др.

Поливинилхлорид – аморфный полимер плотностью 1400 кг/м³, стоек к действию кислот, щелочей, окислителей, растворителей (бензин, бензол, керосин, спирт, вода), масел, жиров, минеральных солей, органических соединений. Он является универсальным материалом для изготовления изделий различной формы и размеров.

рид называется *винипластом*. Винипласты имеют высокую прочность и упругость, из них изготавливают трубы, защитные покрытия, строительные облицовочные плитки и др.

Термореактивные полимеры при нагреве размягчаются, затем вследствие протекания химических реакций затвердевают и в дальнейшем остаются твердыми. В качестве связующих веществ применяются термореактивные смолы, в которые иногда вводятся *пластификаторы, отвердители, ускорители или замедлители*, растворители и др. Широко используются фенолформальдегидные, кремнийорганические, эпоксидные смолы, непредельные полиэферы и их модификации. Теплостойкость пластмасс достигает высоких температур — 260–370 °С (кремнийорганические стеклопластики), 280–350 °С (полиимидные связующие), до 200 °С (эпоксидные связующие). Из термореактивных пластмасс можно изготавливать крупногабаритные изделия. В зависимости от формы частиц *наполнителя* такие пластмассы подразделяют на следующие группы: порошковые, волокнистые и слоистые. В качестве *порошковых* наполнителей применяются органические (древесная мука) и минеральные (молотый кварц, асбест, слюда, графит и др.) порошки. К волокнистым наполнителям относятся волокниты (очесы хлопка), асболокниты (асбест), стекловолокниты (волокно диаметром 5–20 мкм длинное или короткое).

Слоистые пластмассы являются силовыми конструкционными и подделочными материалами в виде листов, плит, труб, заготовок, из которых механической обработкой получают различные детали. Слоистые пластмассы — это гетинакс, текстолит, древеснослоистые пластики (ДСП), асботекстолит, стеклотекстолит. Например, стеклопластики могут длительно работать при температурах 200–400 °С, они имеют широкое применение, в том числе и в авиационной и ракетной технике (несущие детали летательных аппаратов, кузова и кабины автомашин, автоцистерны, железнодорожные вагоны, корпуса лодок, судов и др.).

Газонаполненные пластмассы — гетерогенные дисперсные системы, состоящие из твердой и газообразной фаз. Структура таких пластмасс образована твердым, реже эластичным полимером, который образует стенки ячеек или пор, заполненных газом. Такая структура обеспечивает малую массу и высокие тепло- и звукоизоляционные характеристики. В зависимости от физической структуры газонаполненные пластмассы делят на пенопласты, поропласты и сотопласты. Применяемые полимеры могут быть термореактивными и термопластичными; для получения эластичных материалов вводятся пластификаторы.

Пенопласты — материалы, в которых газонаполненные ячейки изолированы друг от друга и от окружающей среды тонкими слоями полимера. Плотность пенопластов — от 20 до 300 кг/м³. Наиболее распространены пенополистирол и пенополивинилхлорид, используемые при температурах от 60 до минус 60 °С, а также пенополиуретаны, пенополиэпоксины, поролон, пенофенопласты, пенополисилоксаны и др. *Поропласты* — губчатые мате-

риалы с открытопористой структурой. Их плотность — от 25–60 до 130–500 кг/м³.

Резиной называется продукт специальной обработки (вулканизации) смеси каучука и серы с различными добавками. Резина как технический материал отличается от других материалов высокими эластичными свойствами, которые присущи каучуку — главному исходному компоненту резины. Резина способна к очень большим деформациям, например относительному удлинению до 1000 %, которые почти полностью обратимы в широком диапазоне температур. Особенностью резины является ее малая сжимаемость. Для нее характерны высокая стойкость к истиранию, газо- и водонепроницаемость, химическая стойкость, электроизолирующие свойства и небольшая плотность.

Основой всякой резины служит **каучук** натуральный (НК) и/или синтетический (СК), который и определяет основные свойства резинового материала. Для улучшения физико-механических свойств каучуков вводятся различные **добавки**. Вулканизирующие вещества участвуют в образовании пространственно-сеточной структуры **вулканизата**. Обычно в качестве таких веществ применяют серу и селен, для некоторых каучуков — пероксиды. Для резины электротехнического назначения вместо элементарной серы (которая взаимодействует с медью) применяют органические серные соединения — тиурам (тиурамовые резины). **Противостарители** (антиоксиданты) замедляют процесс старения резины, который ведет к ухудшению ее эксплуатационных свойств. **Мягчители** (пластификаторы) облегчают переработку резиновой смеси, увеличивают эластические свойства каучука, повышают морозостойкость резины. В качестве мягчителей вводят парафин, вазелин, стеариновую кислоту, битумы, растительные масла. Количество мягчителей составляет 8–30 % массы каучука. **Наполнители** по воздействию на каучук подразделяют на активные (усиливающие) и неактивные (инертные). Активные наполнители (технический углерод и белая сажа — кремниевая кислота, оксид цинка и др.) повышают механические свойства резин: прочность, сопротивление истиранию, твердость. Неактивные наполнители (мел, тальк, барит, каолин) вводят для удешевления стоимости резины. Часто в состав резиновой смеси вводят **регенерат** — продукт переработки старых резиновых изделий и отходов резинового производства. **Красители** минеральные или органические вводят для окраски резин.

Резины общего назначения получают на основе вулканизатов **неполярных** каучуков — НК, СКБ, СКС, СКИ. При температуре минус 70 °С натуральный каучук (НК) становится хрупким. Обычно НК аморфен, однако при длительном хранении возможна его кристаллизация. Для получения резины НК вулканизируют серой, резины на основе НК отличаются высокой эластичностью, прочностью, водо- и газонепроницаемостью, высокими изоляционными свойствами. СКБ — синтетический каучук **бутадиеновый** (дивинильный), он отличается повышенной прочностью и устойчивостью к истиранию, поэтому в резину на его основе необходимо вводить уси-

ливающие наполнители. Морозостойкость бутадиенового каучука невысокая (минус 40–45 °C), он набухает в тех же растворителях, что и НК. Дивинильные каучуки вулканизируются серой аналогично натуральному каучуку. СКС — бутадиенстирольный каучук получается при совместной полимеризации бутадиена C_4H_6 и стирола C_8H_8 . Это самый распространенный каучук общего назначения.

В зависимости от содержания стирола каучук выпускают нескольких марок: СКС-10, СКС-30, СКС-50. Свойства каучука зависят от содержания стирольных звеньев. Так, например, чем больше стирола, тем выше прочность, но ниже морозостойкость. Из наиболее распространенного каучука СКС-30 получают резины с хорошим сопротивлением старению и хорошо работающие при многократных деформациях. Каучук СКС-10 можно применять при низких температурах (минус 74–77 °C). СКИ — синтетический каучук изопре-новый — продукт полимеризации изопрена C_5H_8 . По строению, химическим и физико-механическим свойствам СКИ близок к НК. Выпускаются каучуки СКИ-3 и СКИ-3П, наиболее близкие по свойствам к НК. Каучук СКИ-3Д предназначен для получения электроизоляционных резин, СКИ-3В — для вакуумной техники. Резины общего назначения могут работать в среде воды, воздуха, слабых растворов кислот и щелочей.

Специальные резины подразделяют на несколько видов: маслобензостойкие, теплостойкие, светоозоностойкие, износостойкие, электротехнические, стойкие к гидравлическим жидкостям и др. **Маслобензостойкие** резины получают на основе каучуков хлоропренового (наирит), БНКС и др. Резины на основе наирита обладают высокой эластичностью, вибростойкостью, озоностойкостью, устойчивы к действию топлива и масел, хорошо сопротивляются тепловому старению. БНКС — бутадиеннитрильный каучук — продукт совместной полимеризации бутадиена с нитрилом акриловой кислоты (НАК). В зависимости от состава каучук выпускают нескольких марок с высокими механическими и химическими свойствами и низкой морозостойкостью (до минус 26–60 °C). Вулканизируют БНКС с помощью серы; резины на его основе обладают высокой прочностью и сопротивлением истиранию, по эластичности уступают резинам на основе НК, но превосходят их по стойкости к старению и действию разбавленных кислот и щелочей. Такие резины могут устойчиво работать в среде бензина, топлива и масел при температуре от минус 30 до 130 °C. **Акрилатные** каучуки — сополимеры эфиров акриловой или метакриловой кислот с акрилонитрилом и другими полярными мономерами — можно отнести к маслобензостойким каучукам. Такие каучуки выпускают марок БАК-12, БАКХ-7, ЗАХ. Для получения высокопрочных резин вводят усиливающие наполнители. Достоинством акрилатных резин является стойкость к действию серосодержащих масел при высоких температурах, их широко применяют в автомобилестроении. **Теплостойкие** резины получают на основе каучука СКТ. СКТ — синтетический каучук теплостойкий, представляет собой кремнийорганическое (полисилоксановое) соединение.

Присутствие в основной молекулярной цепи прочной силоксановой связи придает каучуку высокую теплостойкость, он также обладает хорошими диэлектрическими свойствами. Диапазон рабочих температур СКТ составляет от минус 60 до 250 °С. Каучук СКТВ устойчив к тепловому старению и обладает меньшей текучестью при сжатии, температура его эксплуатации от минус 55 до 300 °С. Каучук СКТФВ характеризуется повышенной морозостойкостью (до минус 80–100 °С) и сопротивляемостью к действию радиации. Некоторые резины на основе каучука СКТ (с добавлением бора, фосфора) имеют теплостойкость до температуры 350–400 °С. Светоозоностойкие резины вырабатывают на основе каучуков фторсодержащих СКФ и этиленпропиленовых СКЭП. Резины на основе этих каучуков также стойки к действию сильных окислителей (HNO_3 , H_2O_2 и др.) и применяются для уплотнительных изделий, диафрагм, гибких шлангов и др., не разрушаются при работе в атмосферных условиях в течение нескольких лет.

2.7. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность Беларуси

В 1964 г. была получена первая белорусская промышленная нефть, к 1998 г. добыто 100 млн т. Основные нефти около 70 открытых месторождений Беларуси – краснорская, ошашковская, речичская, вишанская и мармашинская (масляные нефти). Годовая добыча нефти не превышает 2 млн т. Нефть Речичского месторождения характеризуется следующими физико-химическими показателями (справочные данные): плотность относительная 0,84 (легкая нефть); вязкость кинематическая при 20 °С 18,4 мм²/с; температура застывания минус 34 °С; температура вспышки в закрытом тигле минус 35 °С; давление насыщенного пара при 38 °С 41 кПа; содержание парафинов 9,5 мас. % с температурой плавления 49 °С; содержание серы 0,32 мас. % (малосернистая нефть); выход фракций до 200 °С 28 % и до 350 °С 54 %. ПО «Белоруснефть» обеспечивает более 15 % внутренних потребностей Беларуси в нефти, добывается также 250–260 млн м³/год газа [50, 51].

В условиях СССР белорусские нефтеперерабатывающие заводы в г. Новополоцке и Мозыре перерабатывали около 40 млн т/год в основном российской нефти, а химические предприятия получали также российский природный газ. По количеству перерабатываемой нефти на душу населения Беларусь вдвое превышала общесоюзный показатель среди республик СССР, занимала второе место среди союзных республик по производству синтетических химических волокон и нитей и давала 23 % их общего союзного потребления, около 15 % полиэтилена, 13 % синтетических пластических масс и смол, выпускала 19 % минеральных удобрений, в том числе более половины калийных. В настоящее время наиболее крупными центрами нефтепереработки, нефтехимии в Беларуси являются ОАО «Нафтан», «Мозырский НПЗ», «Полимир», «Гродно Азот», «Гродно Химволокно», «Могилевхимволокно».

«Белшина», «Гомельский химический завод». Дадим краткую информацию о развитии этих и других предприятий в хронологическом порядке их возникновения.

Могилевское ПО «Химволокно» с 1957 г. (сейчас ОАО «Могилевхимволокно») освоило производство целлофана из российской целлюлозы (естественное высокомолекулярное соединение), позже обработкой целлюлозы сероуглеродом и щелочью изготавливало вискозу и вискозное волокно, а обработкой целлюлозы уксусной кислотой получало ацетилцеллюлозу и ацетатное волокно. С 1968 г. Могилевское ПО «Химволокно» изготавливает синтетическое полиэфирное волокно лавсан (полиэтилентерефталат), применяемое для производства нитей, трикотажа, меха, транспортных лент, автокорда, канатов, сетей и др. В 1987 г. Могилевское ПО «Химволокно» вырабатывало до 33 % лавсана в СССР. Сырьем для получения лавсана служит параксиллол — ароматический углеводород с Новополоцкого НПЗ.

Полоцкое ПО «Стекловолокно» в 1958 г. (теперь ОАО «Полоцк-Стекловолокно») начало производить для технических нужд разнообразные стекловолокна, стеклоткани и др.

Салигорский калийный комбинат (1-я очередь с 1958 г.) расширяется до четырех калийных комбинатов и четырех рудоуправлений и становится в 1987 г. крупнейшим ПО «Беларуськалий» в СССР и Европе, производящим 15 % мирового объема калийных удобрений (хлорид калия), треть из которых в гранулированном виде.

Гомельский химический завод с 1958 г. (сейчас ОАО «Гомельский химический завод») вырабатывал на привозном сырье (кольские апатиты и уральские серные колчеданы) фосфорные удобрения (двойной суперфосфат, аммофос), сложные азотно-фосфорно-калийные удобрения, а также серную и фосфорную кислоты.

В 1963 г. построена 1-я очередь Новополоцкого НПЗ (сейчас ОАО «Нафтан»), который укрупнился к началу 1990-х годов до мощности переработки 25 млн т нефти в год (атмосферная ректификация нефти, вакуумная ректификация мазута, вторичная ректификация бензинов, каталитический риформинг бензина, производство ароматики, гидроочистка реактивных и дизельных топлив, депарафинизация дизельных топлив, производство базовых и товарных масел, битумное производство и др.) с выпуском широкого ассортимента нефтепродуктов по топливно-масляно-ароматическому профилю: топлива (автобензины, реактивное и дизельные топлива, мазуты и др.), масла (моторные, индустриальные, компрессорные и др.), битумы (дорожные, строительные и др.), присадки к маслам, гач и петролатум, растворители, серная кислота и др.; прямогонный бензин — сырье для Новополоцкого нефтехимического комбината; жидкие парафиновые углеводороды с установок Парекс (1982 г.) — сырье для Новополоцкого завода БВК (микробиологического завода для получения белково-витаминного концентрата — БВК); ароматические углеводороды (бензол для Гродненского ПО «Азот», параксиллол для Могилевского ПО «Химволокно»).

В 1963 г. Гродненское ПО «Азот» (сейчас ОАО «Гродно Азот») начинает производить азотную кислоту и аммиачную селитру, в 1965 г. – синтетический аммиак, карбамид (мочевину), сульфат аммония, с 1996 г. – метанол. В 1987 г. это предприятие было одним из крупнейших в СССР, на нем эксплуатируется укрупненная установка синтеза аммиака мощностью 450 тыс. т аммиака в год.

В 1970 г. на этом химическом комбинате в г. Гродно создано также крупнейшее производство в Европе (1987 г.) капролактама (две технологические линии по 50 тыс. т капролактама в год) для получения синтетического полиамидного волокна капрон, которое также вырабатывается с 1978 г. на Гродненском ПО «Химволокно» (сейчас ОАО «Гродно Химволокно»). Сырьем для получения капролактама служит бензол – ароматический углеводород производства Новополоцкого НПЗ. Гродненский комплекс в 1987 г. производил до 25 % выпускаемого в СССР капрона и до 73 % потребления капронового актокорда для ПО «Бобруйскшина».

С 1965 г. Светлогорское ПО «Химволокно» производит вискозный корд для шинной и резинотехнической промышленности, в том числе до 60 % для потребления на ПО «Бобруйскшина». Это предприятие изготавливает искусственное волокно вискозу, полиэфирные текстильные нити, термостойкое волокно штапельное Арселон на основе терефталевой кислоты, изделия из которого выдерживают температуру от минус 270 до 400 °С, углеродное волокно Урал на основе вискозной технической нити и широкий ассортимент углеродных материалов.

В 1968 г. на Новополоцком нефтехимическом комбинате (позже ОАО «Полимир», с декабря 2008 г. завод «Полимир» в составе ОАО «Нафтан») на базе крупных этиленовых установок создано производство сначала полиэтилена высокого давления (с 1974 г. введен также в эксплуатацию уникальный реактор полимеризации этилена производительностью 50 тыс. т полиэтилена в год), а затем с 1972 г. – синтетического полиакрилонитрильного волокна нитрон (более 50 тыс. т волокна в год и до 25 % производства в СССР) для последующего получения тканей, трикотажа, меха, ковров и др.

В 1975 г. вводится 1-я очередь Мозырского НПЗ на базе комбинированной распространенной установки ЛК-бу (атмосферная ректификация нефти, вторичная ректификация бензинов, каталитический риформинг бензина, гидроочистка реактивных и дизельных топлив, газофракционирование), с 1980 г. также эксплуатируется 2-я очередь (вакуумная ректификация мазута, битумное производство и др.) завода, проектная мощность которого была 16 млн т нефти в год. НПЗ производит автобензины, реактивное и дизельные топлива, флотский мазут, топочные мазуты, битумы, серу и другую продукцию. Вторым нефтехимическим комплексом республики располагается около г. Мозырь, который на базе полупродуктов Мозырского НПЗ и запасов поваренной соли этого региона производит каустическую соду и хлор, полихлорированные смолы и хлорорганические ядохимикаты для сельского хозяйства и др.

В 1976 г. построен Белорусский ГПЗ (г. Речица) в составе ПО «Белоруснефть» мощностью 500 млн м³ газа в год. Продукция ГПЗ – сжиженные газы, стабильный газовый бензин, отбензиненный газ, углеводородный пропеллент для аэрозольных упаковок.

С 1978 г. начал давать микробиологическую продукцию Новополоцкий завод БВК, а с 1983 г. – Мозырский завод БВК.

Флагманом резинотехнической промышленности Беларуси и крупнейшим в СССР и Европе (1987 г.) был Бобруйский шинный комбинат – ПО «Бобруйскшина» (сейчас ОАО «Белшина»).

За последние годы химическая промышленность Беларуси претерпела серьезные изменения, присущие промышленности всех республик бывшего СССР; некоторые производства перепрофилированы или закрыты. Это связано с сокращением спроса на производимую продукцию, изменением цен на сырье и готовую продукцию, устаревшими технологиями, износом оборудования и др. В настоящее время Новополоцкий и Мозырский НПЗ, которые могут перерабатывать вместе около 24 млн т нефти в год, проводят постоянную реконструкцию и модернизацию основных технологических цехов и строительство новых установок с целью увеличения глубины переработки нефти, улучшения качества и уменьшения себестоимости готовой продукции.

Для достижения этих целей на Новополоцком НПЗ внедрены новые технологические процессы и установки: вакуумная ректификация мазута, висбрекинг и гидрокрекинг мазута и вакуумного газойля, изомеризация легкой бензиновой фракции, установка для увеличения производства и улучшения качества бензола и параксилола, установка для расширения производства серной кислоты, а также собственная энерго-, тепло- и парогенерирующая станция – когенерационная газотурбинная установка (КГТУ); на Мозырском НПЗ – это пуск собственной КГТУ, установки концентрирования водорода, установки риформинга бензиновых фракций с непрерывной регенерацией катализатора, комплекса гидроконверсии (включающего установку вакуумной ректификации мазута, установку легкого гидрокрекинга вакуумного газойля, установку висбрекинга мазута и вакуумного газойля), комбинированной установки каталитического крекинга по модели MSCC, газофракционирования, очистки бензинов и сжиженных газов, установки гидрообессеривания бензина каталитического крекинга, установки алкилирования, установки изомеризации. По показателям качества дизельных топлив, давно ориентированных на западные рынки, белорусские НПЗ опережают большинство российских НПЗ.

МАШИНЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

3.1. Основные положения

Современная химическая техника характеризуется высокими темпами модернизации и уровнем автоматизации, совершенством, сложностью и дороговизной, использованием ЭВМ в процессе ее создания и эксплуатации, повышенной надежностью и экологической безопасностью [1, 11, 13, 39, 52, 53, 55–76].

Период создания и эксплуатации химической техники охватывает несколько последовательных этапов:

разработка, или научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы (НИОКР);

проектирование, или подготовка всей проектной документации;

изготовление нестандартного технологического оборудования, комплектация всего оборудования (стандартного и нестандартного), приборов и материалов;

строительно-монтажные и пусковые работы;

эксплуатация, техническое обслуживание и ремонт;

реконструкция и модернизация;

остановка и ликвидация производства по разным причинам (физический и моральный износ, потеря конкурентоспособности и др.).

Безопасность химического производства. Доля нефти и газа среди первичных энергоисточников возросла до 70 %. Энергонасыщенность современных объектов стала колоссальной. Например, типовой НПЗ мощностью 10–15 млн т нефти в год сосредотачивает на своей промышленной площадке 300–500 тыс. т углеводородного топлива, энергосодержание которого эквивалентно 3–5 мегатоннам тротила. Постоянно *интенсифицируются* технологии: такие параметры, как температура, давление, содержание опасных веществ, растут и приближаются к *критическим*. Велики единичные мощности аппаратов, количество находящихся в них опасных веществ также огромно. Номенклатура выпуска продукции нефтехимического или химического завода с передовой технологией, обеспечивающей комплексную переработку сырья, стала состоять из *тысяч позиций*, причем многие из получаемых продуктов *горючи, чрезвычайно токсичны и ядовиты*. Экономическая выгодность *интеграции* промышленных предприятий ведет к созданию промышленных

комплексов, в которых находятся также крупные узлы энерго-, тепло- и газоснабжения, транспортных магистралей. Эти комплексы размещаются в местах проживания населения. Убыстряющаяся смена технологий и внедрение принципиально новых решений не позволяют разработчикам, конструкторам и проектировщикам, а также персоналу промышленных предприятий опираться на статистику аварий при решении задач обеспечения безопасности.

Перечисленные особенности современной промышленности обуславливают масштаб аварийности и последствий аварий [58–60]. Во всем мире ежегодно увеличивается число крупных аварий и катастроф, сопровождающихся пожарами, взрывами и выбросами токсических веществ [68]. В некоторых из них погибли сотни и по крайней мере в одной – тысячи человек (1984 г., химический завод пестицидов фирмы «Union Carbide» (США) в г. Бхопал (Индия) 3 тыс. погибших по официальным сообщениям (15–18 тыс. – по другим источникам) и более 200 тыс. заболевших). Это крупнейшая в мире техногенная катастрофа по числу жертв.

Длительное время в СССР специфике безопасности производства не уделяли должного внимания. Акцент ставили на охране труда и технике безопасности, т. е. на защите персонала от техники, тогда как вопросы защиты техники от персонала оставались нерешенными. В результате аварийность на предприятиях и смертность при авариях были значительно выше (может, даже на порядок), чем на аналогичных предприятиях западных стран.

Только расширение исследований в области безопасности и новые подходы к построению надежных технологических систем обеспечат возможность дальнейшего технического развития с уменьшенным риском. Так писал в 1987 г. академик В. А. Легасов после ядерной аварии на Чернобыльской АЭС (26.04.1986) с радиактивными и другими последствиями (радиоактивное заражение значительных природных территорий, лечение и переселение людей, сооружение и модернизация построенного «саркофага» над продолжающим действовать поврежденным реактором и др.) – крупнейшей техногенной катастрофы XX в.

Выброс нефти из поврежденной морской буровой скважины на глубине около 1,5 км в акватории Мексиканского залива, начавшийся после взрыва (20.04.2010) на буровой платформе «Deepwater Horizon» нефтяной компании «British Petroleum» (Великобритания), стал также крупнейшей экологической техногенной катастрофой подобного рода в истории США и во всем мире. За три месяца из аварийной скважины поступило в акваторию залива более 675 тыс. т нефти, при этом некоторая часть нефти или ее тяжелых фракций может оставаться на глубине. Экологический ущерб окружающей среде и финансовые убытки компании «British Petroleum» оцениваются десятками миллиардов долларов США. Эта авария вскрыла новую чрезвычайную проблему бурения и эксплуатации, а также экологической безопасности глубоководных нефтяных скважин на континентальном шельфе, что, очевидно, приведет к заметному удорожанию таких работ. Катастрофа в Мексиканском заливе

показала, что человек пока не в силах обеспечить безопасность морской добычи нефти, а известные методы борьбы с разливами нефти не адекватны этим рискам.

По мере современного бурного роста промышленного производства в мире и незначительных совместных усилий государств по экологической защите человечества и природы опасность новых и более разрушительных техногенных катастроф возрастает. Таково будущее дальнейшего развития цивилизации на нашей планете и альтернативы этому глобальному стихийному процессу пока не найдено.

Авария — разрушительное высвобождение собственного *энергонапаса* промышленного предприятия, при котором сырье, промежуточные продукты, продукция предприятия и отходы производства, установленное на промышленной площадке технологическое оборудование, вовлекаясь в аварийный процесс, создают поражающие факторы для населения, персонала, окружающей среды и самого промышленного предприятия. К *крупной* относят аварию промышленного предприятия, при которой погибло либо пострадало определенное количество людей, или материальный ущерб превысил определенную сумму, или имело место некоторое сочетание этих обстоятельств. Аварию, в которой погибло более 10 человек, следует оценивать как *крупную* [58]. Большая часть несчастных случаев на химических производствах связана с ошибками людей на различных ступенях, начиная с разработки проекта и его конструктивного осуществления и кончая непосредственной эксплуатацией установок (нарушение технологического режима, отсутствие надлежащего контроля за состоянием оборудования и средств контроля и автоматизации, непродуманная с точки зрения техники безопасности рационализация и т. п.).

Промышленная безопасность — комплекс технических и организационных мероприятий по предотвращению аварий на предприятиях и по уменьшению последствий чрезвычайных ситуаций, обусловленных авариями. Основные мероприятия направлены на обеспечение безопасности человека и промышленного предприятия для окружающей среды. Обеспечению промышленной безопасности способствует высокая надежность техники [67]. Термин «надежность» иногда используют как синоним безопасности. **Надежность** — свойство технического объекта (устройства, машины, аппарата, технологической установки и т. п.) выполнять заданные функции в заданном объеме при определенных условиях функционирования. Надежность — комплексная характеристика объекта, которая в зависимости от назначения объекта и условий его эксплуатации может включать ряд свойств (в отдельности или в определенном сочетании): безотказность, долговечность, ремонтнопригодность, сохраняемость, управляемость, живучесть и др. **Показатели надежности** — вероятность безотказной работы, наработка на отказ, технический ресурс, срок службы и др. **Отказ** — неспособность технического объекта (ряда устройств или узлов оборудования и т. п.) выполнять свои функции

в результате какой-либо причины или явления, например проектной ошибки, недостатка в изготовлении технического объекта, ошибки персонала во время эксплуатации и технического обслуживания техники, выхода из строя техники из-за износа, старения, разрыва корпуса и т. п., изменения условий окружающей среды и др. Среди многочисленных и обычных отказов техники только немногие могут привести к аварии.

Надежность — *вероятностная величина*: при создании даже опасного или дорогостоящего объекта она обычно не бывает больше 95 %. Поэтому обеспечение высокой надежности машин и других важных технических объектов невозможно без широкого использования на всех стадиях их жизненного цикла *технических средств диагностики*. Аварийные ситуации на атомных электростанциях, авиационном, железнодорожном и морском транспорте, газонефтепроводах, на химических объектах и других технических комплексах могут быть значительно уменьшены или совсем исключены при применении *автоматизированной диагностической техники*. Техническая диагностика и мониторинг (автоматизированные контроль и регулирование, оценки и прогноз) работы химической техники становятся своеобразным индикатором и гарантом качества и надежности новой техники. Мониторинг возможен не только как постоянный контроль таких показателей технологического режима оборудования, как давление, температура, расход и состав потоков и др., но и как контроль механических характеристик материала оборудования или его узлов (прочность, усталость, ползучесть и т. п.) и трибологических характеристик (износ, трение) отдельных узлов машин (*трибомониторинг*) [25, 26].

Возросшие масштабы технической деятельности человека вообще и в химической промышленности в частности становятся *сопоставимы* с действием природных процессов, вызывая необратимые нарушения биосферы. Поэтому *охрана окружающей среды* от промышленных газовых выбросов, вредных жидких стоков, захоронений твердых опасных химических веществ давно превратилась в *глобальную проблему* человечества. К большому сожалению, даже частичное решение этой проблемы *всеми странами в мире* пока не достигается. Это подтверждается все более настойчивыми и многочисленными заявлениями специалистов и руководства многих стран. Химическая техника должна создаваться только на основе *экологических технологий*, которые исключают вредные выбросы, применяют эффективную очистку отходов и уменьшают промышленное использование токсичных и ядовитых веществ как в производстве, так и в сфере потребления готовой продукции.

Экологический подход при обосновании новых проектов производств нефтегазового комплекса или программ их эксплуатации становится не данью моде, а образом мыслей как создателей, так и эксплуатационников таких производств. Поэтому при создании новых нефтегазоперерабатывающих и нефтехимических заводов как минимум 5–10 % капитальных вложений приходится на объекты по охране окружающей среды.

Международное экологическое сотрудничество в последние годы направлено, в частности, также на выполнение требований Киотского протокола (КП) 1997 г. Согласно КП, развитые страны должны сократить промышленные выбросы парниковых газов (большая часть которых представлена углекислым газом, а они, по мнению большинства специалистов, вызывают потепление климата на планете) в атмосферу к 2012 г. по сравнению с 1990 г. в среднем на 5,2 %.

На страны Европейского союза приходится 24,2 % выбросов парниковых газов, на Россию – 17,4, а на США – 35 %. Экономисты США оценили затраты на выполнение обязательств своей страны по КП в размере 50–100 млрд долл. США, поэтому руководство США пока воздерживается от участия в реализации КП. 181 страна мира ратифицировала *первое глобальное соглашение* об охране окружающей среды, но вне КП оказались прежде всего США, Китай и Индия. С 2012 г. деятельность КП будет заменена новым международным соглашением. По расчетам ряда ученых, выбросы парниковых газов по отношению к уровню 1990 г. необходимо сократить к 2020 г. на 25–40 %, а к 2050 % – на 50 %. Однако руководители мирового сообщества пока не могут себе даже представить, какими финансовыми средствами можно достичь этой глобальной цели, поэтому можно полагать, что КП носит пока лишь *политический* характер.

Но в то же время многие страны уже давно призывают к *совместным глобальным совершенно новым научно-техническим решениям* и дополнительным гигантским инвестициям в *низкоуглеродные энергетические технологии*, которые смогут уменьшить непоправимый ущерб планете в связи потеплением климата из-за больших промышленных выбросов парниковых газов. Масштабность и значимость этого направления подчеркиваются, например, и тем, что Международное энергетическое агентство – МЭА (International Energy Agency – IEA) оценивает необходимые дополнительные инвестиции в развитие низкоуглеродной энергетики на уровне 10,5 трлн долл. США. Одной из основополагающих задач МЭА (создано в 1974 г., сейчас 26 стран-участниц) считается обеспечение глобальной энергетической безопасности.

Безотходное производство – такая организация производства, при которой отходы основного производства (остатки сырья, материалов, реагентов и образующиеся вредные отходы газовые, жидкие и твердые) сведены к *минимуму* или полностью перерабатываются в побочную продукцию [53]. Мировая статистика свидетельствует, что только 7–12 % исходного сырья преобразуется в конечный целевой продукт, а примерно 90 % на разных стадиях производства и потребления переходит в отходы, которые сами могут быть ценным сырьем, а переработка его может быть в несколько раз *рентабельнее*, чем исходного сырья.

Термин «безотходное производство» в некоторой степени условный, так как на современных производствах нельзя пока полностью избавиться как от *всех* вредных отходов, так и от нежелательного влияния производства на

окружающую среду. Однако современные жесткие экологические нормы требуют тщательно очищать все вредные газовые, жидкие и твердые отходы, применять *экологический мониторинг*, поэтому эффективные процессы *очистки и переработки отходов* теперь являются как бы продолжением основного производственного цикла и интегрируются в структуру отдельного аппарата, технологической установки и завода в целом.

Комплексное использование сырья предполагает полезную переработку всех составных частей сырья, при которой *практически нет отходов* производства. Оно часто реализуется *комбинированием* предприятий разного профиля, например нефтепереработки с нефтехимией, коксохимии с нефтехимией и др. Можно предполагать, что XXI век будет в значительной степени нацелен на создание экологически безопасных и, самое главное, экономически малозатратных и технологически обоснованных процессов переработки материалов, отходов, получения на их основе полезных и необходимых для общества продуктов.

Энергосбережение является необходимым направлением дальнейшего развития химической техники, поскольку стоимость энергии продолжает повышаться и ее дефицит получил стойкую тенденцию [52–54]. Химическая, нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность, производя около 7 % промышленной продукции, потребляет 13 % всех топливно-энергетических ресурсов страны. Химические производства расходуют большое количество теплоты – свыше 1000 млн ГДж. На отдельных НПЗ и ХХЗ эксплуатируются собственные электрические станции и котельные. Поэтому дальнейшее энергосбережение – ключевая проблема отечественной химической техники, так как ее энергопотребление на 28–30 % больше, чем для лучших зарубежных аналогов.

С другой стороны, энергосбережение может компенсировать до 30 % возрастающего энергопотребления, но это требует, в свою очередь, внедрения новых научно-технических разработок. Начинать следует с совершенства всех тепловых систем. Современная зарубежная химическая техника выгодно отличается именно использованием разнообразных *теплоиспользующих систем* для рекуперации не только высокопотенциального, но и низкопотенциального тепла всех газовых и жидких потоков, например, для нагрева воздуха для сжигания топлива, для предварительного максимального нагрева сырья обратными горячими потоками и др. Используется также энергия (давление и температура) потоков высоконапорной жидкости или горячего газа на рекуперационных *турбинах* для привода центробежных насосов, воздуходувок и др. Применяются самые разнообразные и эффективные конструкции *котлов-утилизаторов, экономайзеров, рекуператоров*, уделяется повышенное внимание *теплоизоляции* всех аппаратов и трубопроводов. На крупных установках *замкнутый энергетический цикл* позволяет производить весь необходимый пар для собственного потребления и свести к минимуму потребление электроэнергии. Более сложным, но и наиболее эффективным

аспектом энергосбережения является интенсификация основных применяемых процессов (тепловых, массообменных, реакционных и др.), которая должна приводить к снижению высоких рабочих температур и давлений процессов, количеств рециркулирующих потоков, сокращению объема новых катализаторов, к уменьшению габаритов оборудования и его металлоемкости. Но такой подход не может быть реализован на уже действующих технологических установках.

Промышленная деятельность человека всегда преследует цель получить больше по сравнению с затраченным, или при минимуме затрат получить максимум дохода. Но эта цель должна быть достигнута не только за счет большой производительности техники, но прежде всего за счет высокого качества получаемой продукции и, главное, в условиях безопасного производства и полного исключения его вредного влияния на здоровье человека и окружающую среду. Важным условием достижения названной цели бесспорно является также создание стойкой мотивации производственного персонала добровольно и плодотворно участвовать в постоянном улучшении разных аспектов работы промышленного предприятия. Успех создания эффективной техники во многом зависит от применяемой концепции (системы, метода) создания новой техники, от комплекса всех взаимосвязанных мероприятий по разработке и эксплуатации техники. В мире давно и успешно применяют разные такие концепции, о которых кратко изложим главное [65–67].

Логистика (Logistique). Вначале американский военный термин с 1966 г. обозначал эффективную организацию военного материально-технического обслуживания и снабжения на основе программы учета стоимости всего жизненного цикла изделия (Life Cycle Costing Program) [65]. Главной целью программы, кроме всего прочего, являлось достижение минимальной стоимости изделия (например, какого-либо вооружения) на протяжении всего его жизненного цикла (Life Cycle Cost – LCC). С 1976 г. Министерство обороны США начало подписывать новые контракты на создание вооружения только на основе LCC. Современная логистика – это универсальная система, концепция, метод создания новой техники (но никоим образом только лишь материально-технического снабжения и транспортировки изделия, товара и т. п.). Сейчас логистика объединяет такие ее составляющие части, как системотехнику, оптимизацию стоимости изделия (техники, программы) на протяжении всего его жизненного цикла, надежность (проектную и эксплуатационную) технических сложных систем, многовариантные методы разработки и проектирования новой техники, эффективные методы менеджмента в разработке техники, в организации управления предприятием и финансами, техническом обслуживании техники, маркетинга (сырье, комплектующие, реагенты, готовая продукция и др., их хранение, транспорт и др.). Иногда логистику ограничивают только сферой материально-технического снабжения, но это является упрощением, хотя и распространенным.

Теротехнология (Terotechnology). Термин возник в 1970 г. в Англии, и, так же как и логистика в США, он представляет *синтетическую* технологию (концепцию, метод, систему) обеспечения эффективной работы техники (оборудования) в течение всего его жизненного цикла (срока службы) с учетом всех технических, технологических и организационных факторов и связи между ними. Теротехнология, как и логистика, преследует одну конечную цель – достижение *максимальной рентабельности* технологических установок [65].

Техническое обслуживание (Maintenance Industrial) оборудования технологических установок, промышленных предприятий и т. п. в настоящее время нельзя ограничивать понятиями *эксплуатации* и *ремонта*, так как обслуживание техники во время ее эксплуатации или в виде ремонта было всегда за всю историю техники. До 50-х годов XX в. везде применялось только *ремонтное обслуживание* (Maintenance Reparatrice). В 50–60-х годах в США используется уже *предупредительное, превентивное обслуживание* (Predictive Maintenance). Сначала это было *периодическое обслуживание* через *регулярные* периоды времени (Time Based Maintenance). Потом при помощи *технических средств диагностики* стало применяться *обслуживание по состоянию точно в требуемое время*, т. е. только *по необходимости* или только *по возникновению* определенного *состояния, причины* или *условия* (Condition Based Maintenance) [65, 67, т. 8, 9]. В 70-х годах в США в дополнение к названным методам обслуживания стали использовать *продуктивное обслуживание* (Productive Maintenance), которое при эксплуатации техники позволяет получать *дополнительную прибыль* (производительность) сверх проектных значений.

Все методы технического обслуживания из США импортировались во все страны мира. В 1971 г. в Японии предложена *новая версия* технического обслуживания – Total Productive Maintenance (TPM) с *обязательным* участием *всего персонала* предприятия (*кружки качества*) [65]. Последняя версия использует все достоинства предыдущих версий, но она становится также эффективным *методом улучшения управления* предприятием. Японская версия TPM происходила от американского метода TPM, но японским руководителям *первым* в мире удалось привлечь творческий потенциал всего персонала предприятия (от первого руководителя до оператора и каждого служащего) для *каждодневного поиска* разнообразных решений для достижения одной цели – *максимального повышения рентабельности* техники (технологических установок). Известный принцип *«всегда и во всем можно придумать лучшее»*, оказывается, может действовать эффективно и в процессе эксплуатации современной, сложной и совершенной техники. Потом идеи японской версии TPM распространились в той или иной мере в США и страны Западной Европы, где они взяты на вооружение с учетом национальной специфики и особенностей предприятий. Для различного технологического оборудования используются разные виды технического обслуживания. 1980–1990-е годы были периодом широкого распространения TPM совместно с *техническими средствами диагностики*.

Можно отметить следующие различия между ТРМ, теротехнологией и логистикой. Цель ТРМ – достичь максимума общего коэффициента полезного действия эксплуатируемых установок на основе снижения LLC. Пользователи теротехнологии – это разработчики-конструкторы оборудования, проектные институты и фирмы, эксплуатационный персонал установок. Логистика более универсальна: она объединяет все эти подходы и методы и имеет самое широкое применение в создании всех видов изделий (продукции, оборудования), технических систем, технологических установок и линий, любых программ и проектов и т. п. [65].

Технологический процесс – это производственный процесс переработки сырья с целью получения продукции установленного качества. Такой процесс осуществляется на одной технологической установке. В промышленности реализуется рациональный, экономически выгодный вариант технологического процесса, т. е. вариант при возможно меньших затратах труда, энергии, материалов и т. п. В мире эксплуатируются тысячи разных технологических процессов (например, из открытых учеными нескольких сот тысяч химических продуктов примерно 100 тыс. химических продуктов производятся на промышленных предприятиях).

Всякий технологический процесс состоит из более простых процессов, проводимых в определенной последовательности, стабильных по рабочему режиму и физически различающихся между собой. Эти простые процессы в отличие от сложного технологического процесса называются *основными, единичными, элементарными* процессами, но они отнюдь не являются простыми в буквальном смысле этого слова. Основных процессов всего *несколько десятков*: нагревание, испарение, охлаждение, конденсация, абсорбция, ректификация, адсорбция, экстракция, фильтрование, кристаллизация, осаждение и др.; среди них процессы гидромеханические, тепловые, массообменные, химические, биохимические и др. Каждый из этих процессов описывается своими специфическими *закономерностями*: в физических процессах принципиальным является их физическое отличие, а для разных химических процессов принципиальным является отличие протекающих реакций.

Каждый единичный процесс осуществляется в определенном аппарате (машине, оборудовании). Такой процесс невозможно оторвать от аппарата, без аппарата нет процесса, каждый аппарат предназначен для своего процесса. Любой технологический процесс создается и реализуется в виде комбинации единичных процессов. Например, технологический процесс пиролиза углеводородного сырья для получения этилена и пропилена содержит пиролизные печи, компрессорные станции, до 40 различных колонных массообменных аппаратов, до 250 разных теплообменных аппаратов, более 50 емкостей, большое количество насосов разной конструкции, разнообразной арматуры, трубопроводных газовых и жидкостных коммуникаций разных диаметров и длин, контрольно-измерительных приборов и автоматики, связанных в единую технологическую линию (установку).

Инженерная наука «Процессы и аппараты химической технологии» (ПАХТ) [1, 18, 19, 52, 55–57] изучает и совершенствует *единичные процессы и аппараты, общие для различных технологических процессов разных отраслей химической промышленности. Эта наука изучает физическую сущность и механизм (физику) единичного процесса, принципиальную конструкцию аппарата и предлагает методы расчета технологического режима и размеров аппарата и его основных узлов. Наука ПАХТ выбрала в себя необходимые законы физики, химии, физической химии, термодинамики, гидродинамики, теплотехники, математики; она основана на важнейших положениях физического и математического моделирования, системотехники и инженерной экономики. Эта наука непосредственно связана с теорией и практикой разработки химических реакторов, массообменного и теплообменного оборудования, с приемами и основами конструирования оборудования химической технологии (Chemical Engineering, Genie Chimique).*

Классификация основных процессов химической технологии производится обычно в зависимости от тех закономерностей, которые характеризуют и описывают их протекание.

*Гидромеханические процессы описываются законами гидромеханики: осаждение взвешенных в газовой или жидкой среде твердых или жидких частиц под действием силы тяжести, сил электрического поля, центробежной силы, **фильтрация** газов или жидкостей от твердых частиц через слой зернистого или пористого материала под действием разности давлений; **перемешивание** в жидкой среде; **перемещение** газов, жидкостей и твердых частиц (компримирование газов, нагнетание жидкостей насосами, псевдооживление и пневмотранспорт твердых частиц) и др. Движущей силой этих процессов является **разность плотностей фаз, разность давлений** и другие причины.*

*Тепловые (теплообменные) процессы описываются законами **теплопередачи** (теплообмена): нагревание, охлаждение, конденсация, испарение, плавление, затвердевание и др. Происходит передача тепла от одного тела к другому; движущей силой этих процессов является **разность температур**.*

*Массообменные (диффузионные) процессы описываются законами **массопередачи** (массообмена), их скорость определяется скоростью перехода вещества из одной фазы в другую. Вещество переходит из одной фазы в другую за счет **диффузии**. Фазы могут быть две газовые, две жидкие, газ–жидкость, газ–твердое тело, жидкость–твердое тело. Движущей силой процессов является **разность концентраций** вещества (компонента) в разных фазах. Примерами таких процессов являются ректификация, дистилляция, перегонка, абсорбция, адсорбция, экстракция, сушка и др.*

*Механические процессы связаны с обработкой (переработкой) твердых материалов: дробление, измельчение, классификация (разделение частиц по их размеру на ситах), смешение, дозирование, транспорт твердых частиц и др. Своеобразную группу составляют процессы переработки полимерных материалов: **экструзия**, **прессование**, **формование** и др.*

Перечисленные выше четыре класса процессов являются *физическими* процессами; при их протекании *не изменяется химическая природа вещества* или всех компонентов его составляющих.

*Химические (реакционные) процессы чрезвычайно разнообразны, в них осуществляется химическое превращение исходного вещества. Скорость процесса определяется законами **химической кинетики**. В подавляющем большинстве случаев химические XII*

химические процессы используют катализаторы, которые увеличивают избирательно скорость определенной реакции. Обычно в химических процессах одновременно могут протекать разные реакции, поэтому катализатор должен убыстрять целевую(ые), предпочтительную(ые) реакцию(и) и подавлять побочные, нежелательные, реакции. Каталитические процессы делятся на *гомогенные* и *гетерогенные*. Взаимодействующих фаз может быть одна (газ—газ, жидкость—жидкость), две (газ—жидкость, газ—твердое тело, жидкость—твердое тело) и три (газ—жидкость—твердое тело). Наиболее распространены гетерогенно-каталитические процессы. Примеры химических процессов разнообразны: термический крекинг, пиролиз, каталитический крекинг, гидрокрекинг, каталитический риформинг, гидроочистка, алкилирование, изомеризация, полимеризация и др.

Биохимические процессы (биосинтез) протекают в клетках живых микроорганизмов или вне их под действием выделяемых микроорганизмами ферментов. В процессах используются микроорганизмы, способные размножаться с большой скоростью. Рост и развитие микроорганизмов происходят под воздействием большого числа факторов: состав питательной среды, кислород, температура, давление, состав биомассы и др. Стадия микробиологического синтеза называется ферментацией, которая представляет собой биохимическое превращение, осуществляемое в биохимическом реакторе. Основная микробиологическая продукция (кормовые дрожжи, аминокислоты, витамины, антибиотики, бактериальные удобрения, микробные препараты и др.) может получаться из питательной среды, содержащей углеводороды и минеральные вещества. В этот класс входят также разнообразные процессы биохимической очистки сточных вод. В биокINETИКЕ выделяют четыре подсистемы: биохимическую, биофизическую, микробиологическую и популяционную. Из всех процессов биохимические являются бесспорно наиболее сложными.

Аналогична классификация аппаратов по названию основного процесса, протекающего в аппарате: гидромеханические аппараты (отстойники, фильтры, мешалки и др.); теплообменные аппараты (холодильники, конденсаторы, испарители и др.); массообменные аппараты (ректификационные, абсорбционные, экстракционные колонны, адсорберы, сушилки и др.); реакторы; машины и устройства для механических процессов (дробилки, классификаторы, смесители и др.).

Классификация процессов и аппаратов весьма условна, так как в реальных аппаратах одновременно протекает несколько разных процессов. Например, при массообменных процессах проходят также гидромеханические и тепловые процессы, а в реакторах к ним присоединяется и химический процесс.

3.2. Разработка и проектирование

За последние 30—40 лет химическая техника в своем развитии пережила бурный количественный и качественный рост. Были созданы новые уникальные промышленные производства, которые достигли небывалого гигантизма, когда единичная мощность отдельного аппарата, агрегата, компрессора и т. п. достигла практически предельных значений. Небывалые успехи ученых в разработке новых катализаторов и других вопросов интенсификации процессов позволили создать эффективную химическую технику при более низких давлениях и температурах. Две последние тенденции к созданию

новых гигантских технологических установок, все больше внимания уделяется модернизации применяемых процессов для улучшения их технико-экономических и экологических показателей, повышения технической надежности работы всего оборудования, понижения потенциальной опасности химической техники. Однако принципиально новые процессы или аппараты для их осуществления появляются *редко*.

Фирмы перешли на продажу комплектных химических производств и новых химических технологий — современных ноу-хау (know-how); поставка зарубежных промышленных установок использует прогрессивную форму «ключи в руки» (clef en main), когда продавец поставляет оборудование, материалы и др., монтирует, пускает, обучает персонал и передает заказчику «ключи от производства». Химическая техника стала более совершенной, *сложной и надежной*.

Высокий уровень энергосбережения и безотходности, замкнутые циклы водоснабжения, повышенные коэффициенты полезного действия оборудования, высокий выход продукции с единицы объема химических, массообменных и других аппаратов, большие межремонтные сроки работы оборудования — основные характеристики современной химической техники. Крупные фирмы по разработке химической техники накопили большую базу научно-технических данных по разнообразным процессам на мощных ЭВМ, применяются системы автоматизированных экспериментальных исследований (САИ), системы автоматизированного проектирования (САПР). В создании новой техники появились новые понятия и методологии: *развитие процесса* (Process Developement) на примере Французского нефтяного института (IFP), ставшего в последнее время признанным конкурентом среди передовых разработчиков химических технологий [38, 61], *проектные исследования* и др.

Проблема *выбора* нового процесса (метода, производства) осложняется необходимостью рассмотрения большого числа *вариантов*. Например, по данным одной зарубежной фирмы, изучение 540 предложений (вариантов) по получению химических продуктов показало, что 92 из них были отвергнуты при первом рассмотрении. Из оставшихся вариантов для лабораторных испытаний были отобраны 108 вариантов, из которых только 8 достигли проверки на опытных установках крупных размеров и лишь один вариант был использован для коммерческого производства.

Многообразие вариантов, сложность и дороговизна экспериментальных исследований, сжатые сроки разработки диктуют необходимость выбора нового процесса (метода, производства) на возможно более раннем этапе исследования с участием проектировщиков и конструкторов основного оборудования. Некоторые зарубежные фирмы пересматривают результаты своих исследований работ 2-4 и даже 6 раз в год после окончания очередного этапа разработки. Иногда проектирование фрагментов процесса (метода, производства) начинается до полного окончания последних исследований, что сокращает срок внедрения проекта с 4-5 до 2-3 лет. Промышленная *реализация*

новой идеи проходит долгий путь *моделирования*, т. е. изучения на *физических моделях* (лабораторные установки небольших размеров, опытные (пилотные) установки более крупных размеров, опытно-промышленные установки) и *математических моделях* с применением ЭВМ. Последний этап моделирования — это промышленная установка. На каждом этапе модель обновляется, пополняется новой информацией, очередной эксперимент проводится в условиях, все более близких к «боевым» — к промышленным условиям.

Часто термин «моделирование» обозначает также *организацию* научных и проектных исследований, поэтому его называют также «*развитие процесса*». Число промежуточных этапов *масштабирования* (изучения) зависит не только от производительности промышленной установки, но и от сложности процессов, степени их изученности и математической обеспеченности. Например, если промышленная установка имеет производительность в 10 тысяч раз больше, чем первая лабораторная установка, то необходимы следующие промежуточные установки при коэффициенте масштабирования, равном 10 (весьма высокое значение, чаще 2–3): лабораторная установка производительностью 0,01 % от промышленной мощности; четвертьпромышленная установка (0,1 %); полупромышленная установка (1 %); опытно-промышленная установка (10 %).

При таком подходе получают *надежные и полные данные* для проектирования, но *большая продолжительность* проектных исследований и экспериментальных работ в промежуточных масштабах *задерживает и удорожает* внедрение процесса в производство. Необходимость быстрого внедрения обычно ограничивает исследования в промежуточных масштабах. Идеальным является математическое моделирование на ЭВМ, однако после периода интенсивного использования расчетных методов, вызванного широким распространением ЭВМ, заметна тенденция возврата к строительству четверть- и полупромышленных (пилотных) установок. Особенно интересна реализация в малом масштабе сложных производственных линий (цепочек) разных процессов. Такие установки, называемые иногда мини-плантами (mini-plant), оказывают огромную помощь при исследовании продолжительности работы установки, переходе на новые катализаторы, при смене исходного сырья, повышении глубины превращения сырья, при автоматизации и оптимизации процессов.

Обязательно применяются прогрессивные методы стратегии разработки систем — *системотехника* [62; 67, т. 7]. Технологический процесс (или наиболее важная его часть), совокупность технологических процессов (установок, цехов) представляются в виде системы взаимно подчиненных подсистем (элементов) в определенной многоуровневой структуре (иерархии). На каждый элемент системы составляется математическая модель. Системотехника включает также математические методы расчета (оценки) проектной надежности функционирования каждого элемента (подсистемы) и всей системы, а также математического поиска оптимальных решений не только

для отдельных процессов и аппаратов, но и для всей технологической схемы (линии) установки как единого целого.

Кибернетика – это абстрактная наука, изучающая системы любой природы, способные воспринимать, хранить и перерабатывать информацию для целей управления. Кибернетика использует следующие понятия: системы, информация, ее хранение и переработка, управление системами, математическое моделирование, ЭВМ как технические средства. *Химическая система* – совокупность физических и химических процессов и средств их осуществления, т. е. это процессы, аппараты и все средства контроля и управления. Всякая система состоит из взаимосвязанных частей (элементов) и в определенном смысле представляет замкнутое целое. Всякая система имеет *входы* и *выходы*. Например, в простейшем случае входами могут быть сырье, его состав и расход, температура и давление и т. д. Выходами соответственно могут быть готовый продукт, его расход и состав, температура и давление и т. д. Система подвержена возмущениям (отклонения технологического режима, изменение свойств катализаторов и др.), и для их устранения (ослабления, компенсации) в систему поступают управляющие воздействия.

Условно системы разделяют на малые и большие. *Малая система* однозначно определяется свойствами единичного процесса, она ограничена этим процессом, его внутренними связями и особенностями аппаратного оформления. *Большая система* состоит из совокупности малых систем и отличается от них в количественном и качественном отношении. Признаками больших систем являются определенная целостность, наличие единой цели, общего назначения; большие размеры, большое число выполняемых функций; сложность поведения; наличие конкурирующих свойств и сторон поведения. Примером большой кибернетической системы служит химический цех, химический завод, нефтеперерабатывающий завод и т. п.

Единичные процессы в малых системах обычно являются *детерминированными*, т. е. в них определяющие выходные величины изменяются *непрерывно* по вполне известным зависимостям. Значение выходного параметра, характеризующего процесс (ректификация, фильтрование, абсорбция, нагревание и т. п.), однозначно зависит от значения входных параметров. Для описания и расчета таких процессов применяют методы классического анализа и численные методы.

Стохастическим называется такой процесс, в котором изменение определяющих величин происходит беспорядочно и часто дискретно. При этом значение выходного параметра не находится в соответствии с входным параметром. Для описания и расчета стохастических процессов используют *статистически-вероятностные* методы. Примером может быть единичный процесс каталитического крекинга или синтеза аммиака и др., в котором выход продукта изменяется во времени с уменьшением активности катализатора по различным причинам. Для больших систем описание взаимосвязей между подсистемами

ми стохастическими зависимостями является более логичным по сравнению с поиском неизменных детерминированных зависимостей. Широкое внедрение вероятностных методов характеризует качественный поворот в исследовании и проектировании химической техники, в том числе и расчетов на прочность оборудования и оценки надежности систем.

Любое химическое производство представляет собой единую *технологическую систему*. Большая система состоит из многочисленных взаимосвязанных подсистем, между которыми существуют отношения соподчиненности в виде многоуровневой иерархической структуры. На *первом* низшем уровне располагаются малые системы единичных процессов в определенном аппаратном оформлении с локальными системами управления (в основном для стабилизации технологических параметров и контроля параметров безопасной работы аппарата). Для аппарата и группы технологически связанных аппаратов широко применяются *микропроцессоры, контролирующие и управляющие машины*. *Второй уровень* образуют системы технологических установок (цехов) и системы их автоматического управления (САУ) или регулирования (САР), которые не только контролируют главные показатели работы установки, но могут оптимизировать работу многих аппаратов установки (например, распределение сырьевых нагрузок между аппаратами, поддержание качества продукции при изменении состава сырья и др.). *Третья* высшая ступень — это системы оперативного управления совокупностью установок (цехов), системы организации производства, планирования запасов сырья и сбыта готовой продукции — *автоматизированная система управления производством* (АСУП).

Оценка эффективности (качества) работы системы осуществляется при помощи показателя (критерия) эффективности функционирования системы. В качестве такого показателя могут использоваться как технологические, так и экономические характеристики процесса (установки, цеха, завода). Важно так выбрать показатель эффективности, чтобы он достаточно полно характеризовал качество работы системы. Показатель эффективности составляется в виде сложной математической функциональной зависимости — *целевой функции*. При *оптимальном проектировании* выбор окончательного варианта производится по специально разработанной стратегии математически обоснованными методами перебора весьма большого числа (часто многих сотен) вариантов конструктивных схем и технологических режимов аппаратов и установок. Для решения этой задачи применяются *системы автоматизированного проектирования* (САПР) [62, 64]. САПР позволяет также с помощью *инженерных конструкторов* автоматически готовить техническую документацию (конструкционные, монтажные и другие чертежи, диаграммы, сметы, спецификации и др.)

На каждый новый объект капитального строительства составляется *проектно-сметная документация* в государственных органах. Проектные работы начинаются только после *технико-экономи-*

ческого обоснования (ТЭО) целесообразности намечаемого строительства нового производства или его реконструкции. На основе положительного ТЭО готовится задание на проектирование. Назначаются заказчик проекта и генеральный проектировщик – проектная организация, разрабатывающая технологическую часть проекта. Генеральный проектировщик для выполнения всех частей проекта может привлекать субподрядчиков – другие проектные организации.

Проект содержит многочисленные части: технологическую, монтажную, контроль и автоматизацию, внешние сети, генеральные планы, проектно-конструкторскую и оборудование, энергетическую, строительную и др. Проектирование ведется в несколько стадий: например, первая стадия – *технический проект*, вторая стадия – *рабочие чертежи*. Широко используются типовые проекты отдельных установок или повторно применяемые проекты, тогда проектирование проводят в одну стадию (технорабочий проект).

Технический проект содержит технико-экономическую часть, генеральный план объекта и транспорт (дороги автомобильные и железнодорожные, подъездные пути внутри и вне предприятия), технологическую часть, общие виды основного оборудования, планы компоновки оборудования и трасс цеховых и межцеховых трубопроводных коммуникаций, строительную часть, отопление и вентиляцию, энергоснабжение, водоснабжение, канализацию, организацию строительства и монтажа, сметную документацию. Технический проект выпускается в виде технических записок, расчетов, чертежей и смет.

На основании утвержденного технического проекта заказчику выдаются *техническое задание на изготовление* нового нестандартного оборудования и *спецификация* остального типового, *стандартного* оборудования с указанием выпускающих его машиностроительных заводов. На *стадии рабочих чертежей* изготавливают все необходимые рабочие чертежи, производят изменения, доработки и доделки проектно-сметной документации. На изготовление любой детали, узла, оборудования должен быть чертеж. По чертежам технического проекта ничего не изготавливают и не строят. По рабочим чертежам составляется *сметная документация* на все виды приобретения или изготовления материалов и оборудования, на все виды строительных и монтажных работ. *Монтажные чертежи* оборудования и трубопроводов составляют от 40 до 70 % всего объема рабочих чертежей. Проектирование и подготовка чертежей регламентированы большим количеством государственных нормативных документов. Применяют разные *методы монтажного проектирования*: метод планов и разрезов; аксонометрический метод; макетирование. Используют и комбинирование этих методов. *Макетирование* отличается наглядностью, оно очень полезно при строительно-монтажных работах, для обучения персонала. Макет можно размножать, фотографировать с разных точек, *однако чертеж должен быть* и сохраняться как архивный документ проекта.

Удивительны успехи САПР, но нельзя забывать, что *графопроектировщики* вычерчивают чертежи объекта по предварительно созданным и введенным

в память ЭВМ сложным математическим программам *машинной графики* [64]. Графопостроители разных конструкций и размеров успешно применяются крупными фирмами для создания авиационной, автомобильной, машиностроительной техники. Однако графопостроитель (устройство машинной графики) не заменит (не ставится даже такая цель) творчества квалифицированного проектировщика и конструктора. Часто эффективно использование системы АРМ — *автоматизированного рабочего места* исследователя-расчетчика и проектировщика, которая работает в режиме *диалога машина-человек* именно для *высвобождения* человека от рутинной работы (база справочных данных, сложные расчеты, вычерчивание стандартных проектных решений и др.).

По зарубежным данным, в результате использования САПР сроки проектирования и доводки самолетов сокращаются в 2–3 раза, в автомобильной промышленности на создание новой модели вместо 2–3 лет уходит 8–12 мес. Следует отметить, что создание САПР — *дорогостоящий и длительный процесс* (несколько лет), особенно в части программного обеспечения, машинной графики и банков данных. САПР представляет собой «симбиоз» человека и определенных средств обеспечения автоматизированного проектирования.

По уровню автоматизации САПР бывают низкого уровня (число автоматизированных проектных процедур до 25 % от их общего числа), среднего (от 25 до 50 %) и высокого при более 50 % автоматизированных процедур и реализации алгоритмов оптимального проектирования. В зависимости от назначения и его уровня САПР комплектуется различной техникой обеспечения: универсальная ЭВМ или другой модели, устройства ввода графической информации (чертеж, график, схема и др.), устройства вывода графической информации — двухкоординатные графические регистрирующие устройства планшетного и барабанного типов с максимальным размером чертежа 1050 × 1000, 841 × 1600, 1200 × 1600, 1000 × 8000 мм и более.

Например, планшетный графопостроитель представляет собой металлический стол на опорах размерами в плане 1700 × 1800 мм и более с горизонтальным планшетом для закрепления бумаги, над бумагой перемещается traversa, по которой движется каретка с пишущими элементами (устройствами). Двухкоординатное движение пишущего элемента осуществляется с помощью шаговых электродвигателей traversы и каретки, получающих команды от ЭВМ. Для перемещения пишущего элемента в направлении одной из координат на 10 мм при элементарном шаге пишущего элемента 0,05 мм входная информация на шаговые электродвигатели содержит 200 команд.

Одним из немногих технологически и экономически выгодных способов повышения качества проектного производства является его автоматизация. Таким является, например, *программно-сетевой комплекс* «Система автоматизированного проектирования промышленных объектов», который модифицируется для отраслевых целей с учетом их специфики. В составе системы используются программы 3D проектирования и другие современные компьютерные программные продукты.

3.3. Техническое обслуживание и диагностика

При исследовательской и проектной разработке процессов, изготовлении оборудования, строительно-монтажных работах и пуске установок, при ремонте оборудования, а также при эксплуатации установок выявляются недостатки, дефекты, нарушения действующих норм и регламентов или возникают иные причины, приводящие к нарушению нормальной, безопасной работы химического предприятия, которые влекут неплановую остановку предприятия и иногда аварии (взрывы, пожары, локальные загорания и т. п.), несчастные случаи и большой материальный ущерб. Большая часть аварий (около 90 %) связана с образованием и взрывом взрывоопасных смесей как в закрытой аппаратуре и трубопроводах, так и в рабочих помещениях и на открытых установках.

Иногда аварии являются следствием неудачной и ненадежной конструкции оборудования (компрессоры, насосы, центрифуги, сушилки, циклоны, бункеры, реакторы и др.) или ненадежной их оснастки средствами противоаварийных блокировок. Проектировщики допускают ошибки и в выборе не по назначению типового стандартного оборудования. Взрыво- и пожароопасные производства не оснащены еще *достаточным* количеством надежных средств контроля процессов, автоматическими противоаварийными блокировками и системами по предупреждению образования взрывоопасных смесей. Отсутствие или *ненадежность* сигнализаторов взрывоопасных газов и средств противоаварийной защиты от загазованности в ряде случаев приводит к взрывам газов в рабочих помещениях и на открытых установках. Малоэффективные методы контроля *качества материала* и выявления *дефектов* аппаратов и трубопроводов при эксплуатации и ремонте, отсутствие совершенных средств неразрушающих методов контроля и диагностики во время работы оборудования приводят иногда к авариям и пожарам [59, 60].

Например, *причинами ситуаций пожарной опасности* могут быть пожары, вспышки и загорания – 59 %; аварийная загазованность – 18; взрывы – 15 %. *Аварийные ситуации, вызывающие пожары, взрывы и аварийную загазованность*, создают использование неисправного оборудования – 60 %; нарушения технологического режима – 26; пуск неисправной технологической установки – 7; нарушения правил ремонтных работ – 5; несоблюдение правил остановки технологической установки – 2 %. *Пожары* на открытых установках более тяжелые, чем в производственных зданиях. *Аварии* различных элементов и оборудования открытых технологических установок: трубопроводы (соединения, арматура и др.) – 31 %; насосные и компрессорные станции для горючих жидкостей и газов – 19; емкостные аппараты (электродвигатели и др.) – 15; трубчатые печи – 12; колонны (ректификационные, вакуумные и др.) – 11; промканализация (лотки, колодцы, очистные сооружения и т. п.) – 8; резервуарные парки для хранения нефтепродуктов – 4 %. *Источники взрывов, загораний и пожаров*: нагретая до высокой температуры поверхность отдельных узлов оборудования – 37 %; открытое пламя в трубчатых печах – 23; электрическая искра от неисправного оборудования – 9; открытый огонь газополесварочных работ

повышенные температуры трущихся узлов (подшипники, сальники и т. п.) – 8; самовоспламенение горючих веществ – 7 %. *Причины аварийных состояний, приводящих к взрывам и пожарам*: выход из строя подшипников, сальников, прокладок – 30 %; нарушение режима эксплуатации оборудования – 17; некачественный монтаж оборудования – 14; коррозия оборудования – 12; прогар печных труб – 9; переполнение сооружений промканализации – 8 %. *Причины крупных аварий (взрывы, пожары и т. п.)*: дефекты (отказы) оборудования – 27 %; ошибки обслуживающего персонала – 18; нарушения технологического режима – 18; ошибки в разработке – 12; утечки взрывоопасных газов – 12 %.

Зарубежные данные о причинах аварий, ущерб которых превышает 100 тыс. долл. США [58]: при взрывах – неконтролируемые нарушения процесса в химических реакторах – 37 %; неконтролируемые повышения давления и температуры – 20; возгорания оборудования – 18; дефекты (отказы) оборудования под давлением – 11; газовые утечки – 10; ошибки оператора – 4 %; при пожарах – утечки горючих газов и жидкостей – 18 %; перегрев узлов оборудования – 15; утечки в трубопроводах и соединениях – 11; дефекты электрооборудования – 11, сварочные работы – 11, другое – 34 %.

Интервал времени между появлением аварийной ситуации и самой аварией (пожар, взрыв) обычно от 3 до 5 мин. В основном этого времени достаточно для того, чтобы *автоматизированная защита* с использованием ЭВМ смогла бы перевести систему из аварийной ситуации в безопасную.

Из перечисленных многообразных опасностей химических производств, дефектов (отказов) техники, причин аварий следует важность совершенствования разработки и проектирования техники, модернизации эксплуатируемых предприятий, внедрения передовых методов *технического обслуживания* техники *во время ее работы* (на марше, а не только после внеплановых или во время плановых остановок). Повышение культуры технического производства должно обязательно подкрепляться внедрением новых систем организации *диагностического обслуживания* для выявления реального технического состояния оборудования, применением автоматизированных систем *постоянного накопления (мониторинг) статистического материала по отказам* основного оборудования и *анализа его ремонта*, для *расчета реальной надежности работы* оборудования и *оставшегося ресурса безопасной работы* дорогостоящей и опасной техники длительной эксплуатации, а также для *анализа качества работы обслуживающего персонала по своевременному выявлению и устранению отказов* (дефектов) системы [65, 67, 68].

Отказ или *дефект* представляет собой любое несоответствие свойств (характеристик) системы значениям, предопределенным заранее, требуемым или ожидаемым. Определить (найти) отказ состоит в оценке факта существования отказа в реальности или в доказательстве отсутствия такого отказа, т. е. надо установить, есть отказ или его нет. Поиск или локализация отказа состоит в определении (нахождении) с определенной точностью места отказа (элемента, узла, органа, аппарата и т. п.) в технической системе. Например,

изменение температуры за разрешенные пределы, повышение давления сверх предельного значения, перегрев подшипников, течи в сальниках, повышение вибрации трубопроводов, отдельных элементов, деталей и узлов в динамических машинах и т. п. — это все отказы. Но не все отказы всегда приводят к поломке, разрушению техники, к ее остановке и тем более к появлению аварийной ситуации. Другие же отказы (разрыв трубопроводов и аппаратов под давлением, внезапная утечка взрывоопасного газа в сторону открытого пламени и др.) неминуемо приводят к *взрыву, аварии или пожару*.

Часто при эксплуатации технической системы имеется возможность полного восстановления ее свойств. В одних случаях этого достигают путем ее замены, в других — путем технического обслуживания или ремонта. В процессе эксплуатации происходит ухудшение свойств системы, что приводит к снижению ее показателей эффективности и возрастанию возможности отказа. После отказа система подлежит ремонту. Однако предупредительный ремонт может быть произведен *до наступления отказа* [67, т. 8]. Как заранее предусмотреть появление отказа, как принять решение о моменте проведения ремонта (здесь термин «ремонт» предполагает остановку системы, т. е. так называемый остановочный ремонт) — *это одна из основных задач технического обслуживания*. Но современные технологические установки останавливают только на плановый ремонт (*текущий, средний и капитальный*) согласно нормативным межремонтным срокам работы установки. *Как же тогда во время эксплуатации установки (т. е. на марше) выявить возможные приближающиеся опасные отказы?*

Такие современные методы и средства имеются. В зависимости от сложности и стоимости объекта они также бывают *разной степени автоматизации*, периодичности контроля, диагностирования и надежности защиты техники. Применяют системы обеспечения эксплуатационной надежности и безопасности (объекта, машины, оборудования), т. е. контроля и регулирования — *системы мониторинга (СМ)* [67, т. 8]. СМ с применением *микропроцессоров и микроконтроллеров специальных (МКС)* могут обслуживать, например, блок ректификационных колонн или реакторов с теплообменниками, трубчатыми печами или блок крупного компрессора и др. МКС в автоматическом режиме получает от датчиков сигналы для контроля до 1000 и более параметров (температура и давление процесса, расход, уровень жидкости в аппарате, температура стенок реактора и его узлов и др.) какого-либо сложного аппарата (реактор, ректификационная колонна) и связанных с ним других аппаратов. МКС сравнивает контролируемые параметры с *заданными интервалами* их возможного *неопасного* изменения и подает сигналы на автоматические системы регулирования технологического режима этой группы аппаратов (объекта).

Разные МКС различных объектов могут объединяться в *многоуровневый мультимикропроцессорный* комплекс контроля, диагностики и управления техническим состоянием сложной системы. Микро-ЭВМ этого комплекса может работать в двух режимах управления: в *режиме прямого управления*

и автоматического воздействия на исполнительные устройства для управления объектами и в режиме советчика, когда микро-ЭВМ обрабатывает информацию, поступившую от объекта контроля и диагностики, и рассчитывает вспомогательную рекомендательную информацию для передачи на дисплей обслуживающего персонала (оператора, диспетчера). В промышленности широко применяются приборы (анализаторы, вискозиметры, плотнометры, оптические приборы, хроматографы, уровнемеры, расходомеры и др.) и автоматические средства контроля, управления, сигнализации, защиты и блокировки, а также контроля и регулирования технологических процессов с использованием микро-ЭВМ.

Небывалые успехи средств вычислительной техники за последние 30 лет позволили массово оснащать датчиками, микропроцессорами и микро-ЭВМ сложные машины и аппараты (их функциональные блоки, группы связанных между собой аппаратов) для их контроля и управления и для повышения надежности и безопасности их эксплуатации. Крупный аппарат или сложная машина должны оборудоваться микропроцессорной системой уже на стадии изготовления. Изготовитель должен предоставлять на завод комплектные поставки не только одного аппарата (машины), но и функционального блока аппарата (оборудования) совместно с интегрированной локальной микропроцессорной системой. Это потребовало разработки нового поколения дешевых и надежных датчиков бинарных (режим «включено-выключено») и аналоговых (режим непрерывного измерения параметра при мониторинге). Общая тенденция «интеллектуализации» датчиков направлена на конструктивное объединение их с микропроцессорными устройствами для предварительной обработки информации еще до передачи ее в управляющую или контролирующую ЭВМ.

Современные датчики намного превосходят своих «старших братьев» по надежности, имея значительно меньшую стоимость, но развитие микропроцессоров настолько стремительно, что датчики поневоле отстают от них. Поэтому исследование и разработка новых датчиков являются целью концентрации усилий во многих странах: кто держит под своим контролем разработку датчиков, тот сейчас определяет и уровень технической системы с интегрированными (встроенными) микропроцессорами.

Таким образом, в последние годы сокращается использование автоматических средств контроля, диагностики и управления сложными системами на основе больших ЭВМ. Вместо этого стали давно широко применяться локальные системы распределенного регулирования и управления с несколькими мини-ЭВМ, контролирующими отдельные участки предприятия или группы процессов (группы аппаратов и оборудования). Этому виду регулирования присущи повышенная надежность и безопасность при случающихся крупных нарушениях в общей системе регулирования (так называемая живучесть).

Общая тенденция в применении технологического оборудования с локальной встроенной микропроцессорной техникой состоит в совмещении по-

следней с необходимыми контрольно-измерительными приборами (осциллографами, вольтметрами, расходомерами, уровнемерами, сигнал-генераторами, регистраторами и др.). Микропроцессоры преобразуют аналоговые сигналы в цифровые, что позволяет осуществлять визуальную индексацию данных.

Применяются аналоговые и цифровые устройства передачи информации. Среди трех типов регулирующих устройств (электронных, электромеханических и пневматических) преобладают электронные средства. Распределенные цифровые регулирующие системы на основе средств программирования обладают гибкостью, быстроперестраиваемостью программирующих устройств, повышенной точностью регулирования, что, в свою очередь, обеспечивает повышение качества и количества готовой продукции и безопасности ведения технологического процесса. Обычно такие системы эксплуатируются с привлечением оператора, осуществляющего дополнительный контроль за безопасностью с помощью приборов.

Микропроцессоры и мини-ЭВМ обеспечивают не только слежение (регистрацию табличную и графическую, построение тренда параметра (ов), визуализацию и хранение), но и звуковую и световую сигнализацию опасных (предельных) показателей процесса, а также в некоторых важных случаях выдают оператору рекомендации (советы) по изменению некоторых параметров процесса или по немедленной остановке оборудования. Индивидуальные локальные регулирующие системы обычно дают возможность проверять работу датчиков, проводить автоматический поиск неисправностей, т. е. самодиагностику, что важно не только в период пуска установки, но и в период ее нормальной работы.

Повышение надежности регулирования обеспечивается за счет введения распределенной обработки информации, которая (обработка) становится возможной с применением мини-ЭВМ. Система регулирования в этом случае состоит из нескольких подсистем, которые обеспечивают независимую работу и регулирование местных (локальных) процессов, но находятся под наблюдением главной ЭВМ. Помимо быстрой и простой переконфигурации и регулировки в соответствии с изменяющимися требованиями распределенные системы обеспечивают повышение быстродействия и более эффективное использование главной ЭВМ.

Микрокомпьютеры решают задачи программного регулирования, а также производят предварительную обработку информации и приводят ее к виду, удобному для ввода в главную ЭВМ. Например, для 300 сигналов две распределенные системы бывают в 4 раза дешевле по стоимости (к примеру, 0,5 вместо 2,2 млн долл. США) в сравнении с одной единой системой регулирования. Комбинированная система управления технологическими процессами допускает подключение, например, до 512 контуров регулирования, при этом стоимость единой системы регулирования с большой головной ЭВМ установки (цеха и завода) на 7000 сигналов плавя, например, около 5 млн долл. США, в то время как три эквивалентные распределенные подсистемы автоматиче-

ского регулирования оцениваются около 1 млн долл. США. Для обеспечения максимальной надежности в таких распределенных системах предусмотрены средства самодиагностики и защиты от ошибок.

Микропроцессорные контроллеры и микро-ЭВМ представляют собой микропроцессорные компьютеры, ориентированные на выполнение определенных функций управления в реальном масштабе времени. Микропроцессор — это еще не вычислительная машина, ему требуются дополнительные блоки (схемы) памяти и ввода-вывода, а также программное обеспечение для управления работой самого микропроцессора. Микропроцессорная система объединяет комплекс технологический аппарат — датчики — преобразовательно-усилительные устройства — микропроцессор — исполнительные устройства. Использование микропроцессорных систем может повысить надежность локальной САУ до 99,5 %, а производство микропроцессоров ежегодно увеличивается до 35 %.

Разновидностью микропроцессорной техники являются программируемые контроллеры. Микроконтроллер опрашивает все датчики по очереди в определенной последовательности и с необходимой частотой; полученную информацию сравнивает с уставкой (заранее установленным верхним или нижним цифровым значением параметра); вырабатываемый управляющий сигнал (если есть в этом необходимость) передается на регулирующее устройство (клапан, заслонка и др.). В более сложных случаях, например при автоматическом расчете, значения параметра управляющего сигнала по специальной заранее предусмотренной вычислительной программе (на основе принятой математической модели — алгоритма) требуется использование уже мини-ЭВМ в составе технологической установки.

Микропроцессорная техника существенно повышает эффективность работы технологического оборудования на уровне САУ технологических процессов (локальных АСУ), она позволяет выполнять *техническую диагностику*, опрос датчиков опасного или безопасного уровня значений тех или иных параметров, *остановку наиболее дорогого оборудования* (компрессоры, трубчатые печи и др.) по заранее созданной программе и последовательности операций *без участия оператора*, а также *снизить общее число отказов* работы технологического оборудования.

К примеру, фирма «Fisher Controls» (США) изготавливает широкую номенклатуру электронных контрольно-измерительных приборов и микропроцессоров. При этом используются аналоговые приборы ac^2 и цифровые приборы dc^2 , которые взаимосовместимы. Компактная конструкция позволяет экономить 33–50 % пространства по сравнению с обычными приборами. Система ac^2 имеет исключительную надежность — среднее время между отказами прибора превышает 170 тыс. ч. Групповой комплекс на основе цифровой системы dc^2 используется для слежения за контрольными параметрами (точками), группового регулирования и управления ими с целью оптимизации. Управляющий компьютер dc^2 включает в себя небольшой цифровой

компьютер со специальным технологическим языком программирования pc^2 . Микропроцессорная система Fox 3 фирмы «Foxboro» (США) может применять также разговорный программный язык, объединяющий относящиеся к данному технологическому процессу фразы и алгебраические выражения.

Техническая диагностика. Обнаружение и поиск дефектов являются процессами определения технического состояния объекта и объединяются термином «диагностирование» [68]. Диагноз есть результат диагностирования. Любой технический объект после проектирования проходит две основные стадии своей жизни – изготовление и эксплуатацию. На стадии изготовления техническая диагностика участвует в приемке материалов и комплектующих изделий, в процессе производства, наладки и сдачи объекта. На стадии эксплуатации техническая диагностика сопутствует применению объекта по назначению, профилактике и ремонту оборудования.

Различают глубину диагностического процесса. Например, простая диагностическая система отвечает на вопрос, находится ли защищаемый объект в исправном техническом состоянии, или объект не может функционировать. Более совершенная диагностическая система может найти дефект и определить его местоположение, описать степень опасности такого дефекта, который будет причиной будущей аварии. Еще более сложная диагностическая система постоянно дает информацию в режиме реального времени о фактическом техническом состоянии объекта, входит в диалог с оператором и формулирует конкретные предложения (предписания) для предотвращения или устранения дефекта, для изменения технологического режима объекта или приказывает остановить немедленно какое-либо оборудование или всю технологическую установку (объект) и прогнозирует размеры опасности и ущерб, если объект и дальше будет эксплуатироваться. Такая разная «глубина» диагностики требует применения различных диагностических средств: инструментальное обеспечение (устройства, приборы, датчики и др.), программное обеспечение, ЭВМ или микропроцессоры, диалог с оператором, локальные системы или центральная многоуровневая система и др.

Функциональная диагностика работает постоянно совместно с защищаемым объектом, она перерабатывает рабочие сигналы от эксплуатируемой системы (на марше). При *тестовой диагностике* на объект передаются тестовые сигналы (воздействия) во время остановки объекта. Рабочие и тестовые сигналы порождают ответы объекта для получения результатов диагностирования, т. е. для диагноза объекта: объект исправен или неисправен, имеет объект такой-то дефект или в объекте повреждена такая-то его составная часть. На основе технической диагностики решаются проблемы диагностики, прогнозирования и технического геноза, т. е. оцениваются состояния объекта реальное, будущее и прошлое (например, предистория, состояние оборудования до аварии).

Планируемая диагностика осуществляется для определения надежности объекта (изделия), поиска дефектов и прогнозирования состояния

оборудования (объекта). Номенклатура диагностических параметров наиболее массовых изделий регламентируется нормативными документами (государственными или отраслевыми). Основу диагноза составляет совокупность физических величин (их число превышает 200): скорость, расход, плотность, длина, угол, масса, сила, давление, энергия, мощность, коэффициент трения, вязкость, температура, коэффициент теплопередачи и другие статические, динамические, тепловые, акустические, электрические, магнитные, механические параметры. Наиболее часто в практике технического диагностирования используют следующие виды измерений: электрометрия, виброакустика, дефектоскопия, структуроскопия, интроскопия, измерение механических свойств, состава вещества, размеров, сил, деформаций, давления, температуры, времени, массы, влажности, расхода, уровня и др. Точность современных измерений в промышленности весьма высока и постоянно увеличивается. Важным для устройства измерения является также возможность измерения какого-либо диагностического параметра объекта во время его эксплуатации (на марше); тогда устройство для измерения становится датчиком сигнала в автоматизированной системе диагностирования.

Вибродиагностика состояния машин и оценка степени опасности повреждения (дефекта) – один из наиболее эффективных методов повышения надежности оборудования. Измеряемыми параметрами в этом случае могут быть виброскорость, виброускорение, виброперемещение и др. По вибросигналу от объекта можно определять место дефекта (деталь, узел) и степень повреждения (например, степень износа подшипников, разбалансировки вращающихся деталей). Виброизмерительная аппаратура может быть переносная лабораторная и промышленная или в виде стационарных промышленных комплексов для обслуживания крупного динамического оборудования – вибромониторинг (компрессоры, насосы, турбины, крупные двигатели и др.) [11; 67, т. 9; 68].

Дефектоскопия представляет собой разнообразные методы и средства неразрушающего контроля и обнаружения дефектов сплошности и неоднородности в материалах и сварных швах изделий. Применяются разнообразные методы: магнитный, электрический, вихретоковый, радиоволновой, тепловой, оптический, радиационный, акустический и метод проникающих веществ (гелий, жидкости). Эти методы с разной точностью обнаруживают внешние и внутренние микродефекты (трещины, раковины, непровары, капилляры и др.) на разной глубине детали. Применяют несколько сотен типов приборов для дефектоскопии: простые и сложные, например с микропроцессором регистрирующим, запоминающим, обрабатывающим и передающим результаты измерений.

Интроскопия (интравидение) основана на визуализации электромагнитных и акустических полей при их взаимодействии (прохождении, отражении, рассеивании) с материалами в конструктивной области. Наиболее часто используется визуализация рентгеновского излучения.

Полученный световой рельеф можно воспринимать непосредственно или через систему электронно-оптического усиления и преобразования, которая переводит этот рельеф в усиленное изображение на выходном экране прибора.

Самым простым методом рентгеновской интроскопии является *флюоро-скопия* на флюороскопическом экране. *Ксерорентгенографический* метод дает изображение на селеновой пластине, которое затем переносится на бумагу. Метод *флюорографии* представляет собой фоторегистрацию оптического изображения с люминесцентного рентгеновского экрана. При рентгеновских исследованиях можно достигать *стереоскопического эффекта* наблюдения за объектом из двух точек под разными углами облучения. Рентгеновская *вычислительная томография* — это наиболее совершенное направление в промышленной рентгенодиагностической технике. Принцип получения изображения внутреннего объема объекта заключается в послойном поперечном сканировании объекта специальным рентгеновским пучком; измерении излучения за объектом детектором; синтезе полутонового изображения по совокупности координатных данных просканированного слоя; построении с помощью цифровой ЭВМ этого изображения на экране дисплея. Томографическое изображение является результатом точных измерений и вычислений на ЭВМ для просканированного слоя объекта. Объем информации по измеренной плотности слоев на разной «глубине» объекта примерно в 100 раз больше, чем в обычной рентгенограмме. Томографы позволяют решать одновременно задачи дефектоскопии, структуроскопии и измерения размеров изделий сложного профиля [67, т. 9; 68].

Трибодиагностика и мониторинг изнашивания. Трибодиагностика оценивает характер работы трибосистемы в реальном времени, позволяет прогнозировать ее изнашивание и своевременно принимать необходимые меры для обеспечения безотказной длительной работы с оптимальными триботехническими характеристиками. Мониторинг изнашивания принято определять как совокупность средств и методов непрерывного контроля характеристик трибосистемы в реальном времени. Поскольку анализ поверхности трения во многих случаях возможен только при разборке трибосистемы, то анализ смазочной среды (масла) имеет важную самостоятельную ценность, так как эта среда содержит продукты изнашивания, окисления и трибохимических реакций. Для этих целей с 1970-х годов широко применяется *феррограф* — прибор (внешний лабораторный или как встроенное устройство), позволяющий осажждать продукты изнашивания (размером 0,01–100 мкм) из проб используемых масел и затем исследовать эти осадки для установления как природы, так и количества изношенных контактирующих материалов трибосистемы. За последние 30 лет *феррография* нашла применение в диагностике самых различных трибосистем — от авиационной техники до нефтедобывающей промышленности (нефтегазобуровые *морские платформы* и др.) на транспорте и др. Феррография эффективна в случае появления достаточно

в развитии процесса износа), особенно при использовании встроенных устройств диагностики на основе феррографии, вращательного осаждения частиц износа, оптико-магнитной детекции и др.

Таким образом, основная цель технического диагностирования — как можно *раннее выявление предвестников* возможных отказов, а не установление факта уже имеющегося дефекта (отказа) или опасности дальнейшей эксплуатации оборудования [67, т. 7].

3.4. Технологическое оборудование

Оборудование химических производств чрезвычайно разнообразно как по классификации машин, аппаратов, сосудов, устройств и др., так и по их техническим характеристикам [1, 2, 11, 13, 17, 63, 69–73]. Оборудование можно классифицировать на динамическое (машины) и статическое (сосуды и аппараты). *Динамическое оборудование* включает в себя компрессоры, газодувки, вентиляторы, насосы, холодильные машины и машины привода (электродвигатели, турбины газовые и паровые, газомоторы, дизели). В эту же группу можно включить машины специализированного применения: дробилки, мельницы, грохоты, дозаторы, питатели, перемешивающие устройства мешалок, сепараторы, центрифуги, фильтры барабанные и др. В группу *статического оборудования* входят различные сосуды высокого давления, емкости, сборники — сепараторы, резервуары и разные аппараты. Выделяют также колонные и теплообменные аппараты, трубчатые печи, котлы-утилизаторы и др.

Динамическое и статическое оборудование может быть стандартным, типовым, изготавливаемым согласно требованиям государственных или отраслевых стандартов в виде ряда типоразмеров с определенными техническими характеристиками и назначением машины или аппарата. Вместе с тем некоторые крупные головные машины и аппараты технологических установок, такие как компрессоры, насосы, реакторы, крупные ректификационные колонны, трубчатые печи и др., изготавливаются как *специальное, нестандартное* оборудование. Для химических производств в СССР стандартными изготавливалось более 75 % машин и 88 % аппаратов; на НПЗ стандартных аппаратов было меньше.

При изложении технологических процессов объясняется принцип работы и особенности конструкций специального оборудования (прежде всего *реакторного оборудования*, а также электродегидраторов, адсорберов, алкнаторов, кристаллизаторов, фильтров, полимеризаторов, турбодетандеров и многих других машин и аппаратов (см. разделы 1.6, 2.3–2.6). Ниже приведено краткое описание других видов оборудования, которое имеет более универсальное назначение и применяется в большинстве технологических процессов.

3.4.1. Компрессоры

Оборудование технологических установок эксплуатируется обычно более 20–30 лет (при нормативном сроке службы оборудования часто, но не всегда 10–12 лет). Количество разных установок на одном заводе иногда превышает 20–40, при этом одни установки пущены давно, другие реконструированы или построены позже, поэтому число разных видов и типов эксплуатируемых компрессоров часто превышает несколько десятков. Это касается обычно и другого технологического оборудования (насосы, колонны, теплообменники, трубчатые печи и др.). Поэтому парк действующего оборудования на химических заводах чрезвычайно велик по номенклатуре, эксплуатационным особенностям, межремонтным срокам работы, по требованиям к техническому обслуживанию и ремонту.

Компрессорная установка включает в себя *компрессор, привод и вспомогательное оборудование* (системы смазки, охлаждения, пуска-остановки, диагностики и защиты и др.). Компрессоры, различные по давлению, производительности и сжимаемому газу, имеют большое разнообразие типов и конструкции [1, 11, 13, 32, 63, 69, 70]. Объемные и лопастные компрессоры отличаются принципом действия, т. е. основной особенностью повышения давления. В *объемных компрессорах* процесс сжатия происходит в рабочих камерах, изменяющих свой объем периодически, попеременно сообщаящихся с входом и выходом компрессора. Объемные компрессоры делятся на *поршневые* и *роторные* (ротационно-пластинчатые, жидкостно-кольцевые, винтовые и др.). *Поршневые компрессоры* могут быть одностороннего и двухстороннего действия, вертикальные и горизонтальные, многоступенчатые, многорядные, оппозитные и др. В поршневом компрессоре сжатие газа осуществляется перемещением поршня в цилиндре, поршень совершает возвратно-поступательное движение посредством кривошипно-шатунного механизма, состоящего обычно из вала внешнего привода с кривошипом (коленом), шатуна и крейцкопфа (ползуна). Каждый цилиндр имеет всасывающие и нагнетательные самодействующие пластинчатые *клапаны*. Поршневые компрессоры «Hercules» для полиэтиленовых производств фирмы «Ingersoll-Rand» (США) для сверхвысоких давлений до 350 МПа имеют мощность до 18 МВт, в них используются компоненты цилиндров фирмы «McCartney» (США), занимающей ведущее место в мире в области конструирования и изготовления оборудования (в том числе дозирующие насосы, запорная арматура, соединительные детали, трубопроводы и др.) на сверхвысокие давления (от 35 до 530 и даже до 14 000 МПа).

Лопастной (динамический) *компрессор* сжимает газ в результате взаимодействия газового потока с вращающейся и неподвижной решетками лопастей. Лопастные машины нагнетают сжатый газ *без пульсаций*, характерных для поршневых компрессоров. Лопастные компрессоры чаще всего бывают *центробежными* (центробежные) и осевыми. В центробежном компрессоре газ

поток движется в основном от центра к периферии, а в осевом компрессоре — вдоль оси ротора.

По назначению компрессоры классифицируются по отрасли производства (химические, энергетические, общего назначения и т. д.), по сжимаемому газу (азотный, кислородный, хлорный, азотный, водородный, гелиевый и т. д.). По конечному давлению различают вакуум-компрессоры, компрессоры низкого давления (0,2–1,2 МПа), среднего (1,2–10 МПа), высокого (10–100 МПа) и сверхвысокого давления (выше 100 МПа). Производительность компрессора обычно выражается в объемных единицах, приведенных к нормальным условиям газа ($\text{м}^3/\text{мин}$, $\text{м}^3/\text{с}$). Поршневые компрессоры могут иметь производительность, например, до $10 \text{ м}^3/\text{с}$ при максимальном давлении до 250 МПа (и до $15 \text{ м}^3/\text{с}$ при 10 МПа), а центробежные при 10 МПа могут иметь производительность до $30 \text{ м}^3/\text{с}$ и при 100 МПа — до $3,3 \text{ м}^3/\text{с}$. При синтезе аммиака поршневыми компрессорами азотно-водородная смесь сжимается до 25–50 МПа, а при производстве полиэтилена этилен иногда компримируется до 200–250 МПа и более.

Компрессор производительностью свыше $1 \text{ м}^3/\text{с}$ считается машиной большой производительности. Наиболее экономичны в области больших производительностей центробежные компрессоры производительностью до $165 \text{ м}^3/\text{с}$ и более (вертикальный разъем). Поэтому их развитие направлено на увеличение единичной мощности, при этом успешно эксплуатируются центробежные компрессоры с давлением нагнетания более 100 МПа. Центробежные компрессоры с турбоприводом имеют степень повышения давлений до 25–35 и выше (иногда до 1000). В зависимости от скорости газового потока в рабочих органах различают дозвуковые и сверхзвуковые компрессоры с турбо- или электроприводом со скоростью вращения вала компрессора до 30 тыс. об/мин и более. Например, компактные воздушные компрессионные центробежные холодильные машины могут иметь скорость вращения вала компрессора до 100 тыс. об/мин.

Многоступенчатые компрессоры в зависимости от природы газа и давления нагнетания имеют разное количество ступеней сжатия (5–10 и более), диаметр рабочих колес может достигать 0,8–1,0 м и более. Водородные и гелиевые компрессоры могут иметь около 25 ступеней сжатия. В области средних и больших производительностей, низких и средних давлений значительное развитие получили винтовые компрессоры однороторные и двухроторные до давлений 4 МПа и производительностью до $10 \text{ м}^3/\text{с}$, со скоростью вращения ведущего ротора до 10–14 тыс. об/мин. Технология изготовления винтовых компрессоров чрезвычайно сложна и требует специального машиностроительного оборудования с программным управлением на ЭВМ. В криогенной технике используются кислородные, водородные и гелиевые компрессоры. Горизонтальные оппозитные поршневые компрессоры примерно вдвое легче и занимаемая ими площадь на 40 % меньше, чем у компрессоров с цилиндрами по одну сторону приводного вала.

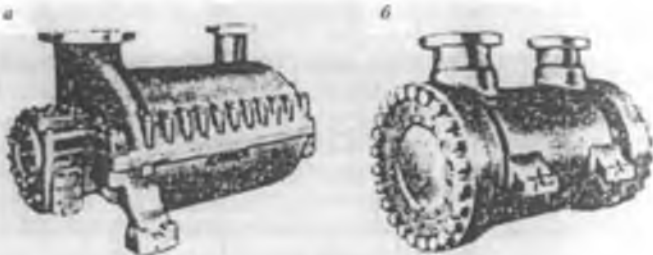


Рис. 3.1. Центробежный компрессор с горизонтальным (а) и вертикальным (б) разъемом корпуса

Многоступенчатые центробежные компрессоры (рис. 3.1) имеют два типа корпусов: с горизонтальным разъемом и с вертикальными разъемами в плоскостях, перпендикулярных оси вращения ротора. Первый тип корпусов обычно применяют для конечных давлений до 7 МПа при сжатии газов с молекулярной массой больше 10. Корпус с вертикальными разъемами состоит из двух сборочных единиц — наружного и внутреннего корпусов. Наружный цилиндрический корпус высокого давления изготавливается из кованой поковки или валуется и сваривается. Корпус закрывается крышками на шпильках, внутри наружного корпуса устанавливаются детали внутреннего корпуса (с горизонтальным разъемом), образующие проточную часть компрессора. Извлечение деталей внутреннего корпуса из наружного производится без отсоединения трубопроводов. Ротор компрессора представляет собой отдельный сборочный узел, состоящий из вала, рабочих колес, полумуфты и др. Для изготовления рабочих колес используются высоколегированные хромом, никелем, молибденом стали, титановые сплавы; для изготовления других деталей и узлов компрессоров также применяются высокопрочные стали.

В компрессорах получили распространение подшипники скольжения с принудительной смазкой. Внутренние межступенчатые и внешние концевые уплотнения являются важнейшими элементами и узлами компрессоров, определяющими их работоспособность и герметичность особенно при высоких давлениях и большой производительности компрессора. Внутренние уплотнения выполняются в виде безконтактных лабиринтов (многоступенчатые гребешки-пазы определенного гидравлического сопротивления с дросселированием газа в них). Внешние (концевые) уплотнения при высоких давлениях выполняются как торцовые уплотнения, могут применяться как концевые и лабиринтные уплотнения, уплотнения с плавающими кольцами, а также гидравлические уплотнения с запирающим газом и жидкостью. Торцовое уплотнение — контактное механическое уплотнение, основные его элементы — невращающееся подвижное вдоль оси вала графитовое кольцо, уплотня-

на поверхности которого находится в контакте с вращающимся кольцом вала. Контакт колец обеспечивается комплектом пружин, в камеры корпуса торцового уплотнения подается запирающий газ и жидкость под давлением большим, чем давление в корпусе компрессора.

Крупные компрессоры большой единичной мощности, стоящие в «головке» технологического процесса, используются обычно *без резерва*, поэтому такие динамические машины должны иметь высокую *надежность* работы. Компрессоры изготавливаются и собираются на машиностроительных заводах, там же они пускаются и опробываются на специальных полигонах (установках) на реальных средах. Лучшие зарубежные фирмы, рекламируя свои компрессоры, указывают коэффициент их использования до 0,98 (отношение часов фактической работы в течение года к календарному количеству часов в году), хотя этот коэффициент зависит не только от качества изготовления машины, но и от организации и качества ее технического обслуживания и ремонта, поэтому коэффициент использования крупных компрессоров составляет обычно 0,93–0,94.

Компрессорная установка включает в себя систему межступенчатого *охлаждения* сжимаемого газа с помощью выносных холодильников (водяных или воздушных); температура сжатого газа после компрессора должна быть обычно в пределах 90–130 °С. Большие скорости вращения рабочих колес компрессоров и высокие давления требуют применения высокопрочных сталей как для деталей ротора, так и для корпуса. Скорость вращения вала компрессоров достигает 10–30 тыс. об/мин и более, мощность крупных холодильных компрессоров бывает до 20–30 МВт при производительности до 80 м³/с. Мощность осевых компрессоров для нефтегазопереработки обычно до 20 МВт при производительности до 240 м³/с и более, для заводов сжижения природного газа созданы уникальные осевые компрессоры с приводом от паровой турбины мощностью до 80–100 МВт и более. В качестве *приводов компрессоров* используются синхронный или асинхронный электродвигатели.

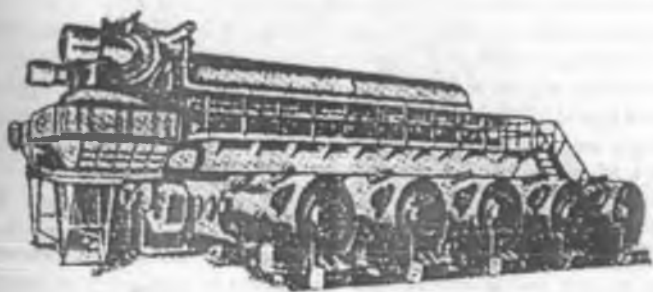


Рис. 3.2. Газомотокомпрессор Z-330 (фирма «Купер-Бессемер»)

тель; газовая или паровая турбина; турбодетандер (мощностью до 7,4 МВт). Отечественной промышленностью выпускаются электродвигатели с регулируемой скоростью вращения вала мощностью до 12 МВт.

Для сжатия углеводородных газов на газовых месторождениях и ГПЗ получили широкое распространение поршневые *газотокмокомпрессоры* (рис. 3.2), в которых газовый ДВС (газодизель) с числом цилиндров двигателя 8–20 приводит в действие поршневой компрессор с числом цилиндров до 10. Мощность компрессора может быть 4–10 МВт. Число оборотов коленчатого вала *оппозитного компрессора* обычно до 330 об/мин, масса агрегата до 230 т. Центробежные компрессоры имеют существенно *меньшие* габариты и массу. Повышение скорости вращения вала и окружной скорости рабочих колес (270–300 м/с) сдерживается прочностной характеристикой материала рабочих колес, поэтому для их изготовления применяют также *титан* и легкие высокопрочные сплавы для окружных скоростей порядка 300–350 м/с. Окружная скорость при компримировании гелия может достигать 700–800 м/с.

Созданы уникальные центробежные компрессоры *герметичного* типа. Общий корпус компрессора и электродвигателя представляет собой один высокопрочный корпус, закрываемый с торцов крышками с помощью шпилек. Например, в компрессоре фирмы «Ingersoll-Rand» газ давлением 2,4 МПа поступает в агрегат со стороны электродвигателя для его охлаждения, проходит 13 ступеней сжатия и при давлении нагнетания около 35 МПа покидает агрегат. Длина корпуса 4,6 м, диаметр 0,53 м, мощность электродвигателя 0,5 МВт, масса агрегата 11 т. Агрегат монтируется с помощью фланцев входной и выходной патрубков *непосредственно* на трубопроводе. Агрегатирование таких компрессоров может обеспечить мощность до 3,7 МВт, их совершенствование является одним из самых перспективных направлений в компрессоростроении для газопереработки [13]. За рубежом для привода центробежных компрессоров получили большое распространение *авиационные газовые турбины*, имеющие небольшие габариты и массу, низкую стоимость монтажа, высокую надежность и небольшие эксплуатационные расходы. Мощность таких турбин может быть в пределах 1–14 МВт.

Ведущие американские фирмы компрессоростроения: «Elliott», «Dresser Clark», «Atlas», «Ingersoll-Rand», «Norwalk», «Worthington», «Joy», «Allis-Chalmers» и др. Крупнейшие в мире центробежные компрессоры с турбинным приводом к ним, например, фирмы «Elliott» и некоторых других фирм для современных заводов сжижения природного газа являются бесспорным достижением машиностроения.

Вентиляторы увеличивают плотность воздуха менее чем на 7 %. Они применяются в системах промышленной вентиляции, кондиционерах, тягодутьевых установках, градирнях и т. д. для подачи больших объемов воздуха. В эту же группу входят вентиляторы дутьевые для котельных, трубчатых печей, дымососы, газодувки (нагнетатели) и др. Давление нагнетания вентиляторов обычно до 0,15 МПа, а газодувок до 0,25 МПа.

3.4.2. Насосы

Насосы образуют большую группу гидравлических машин (в том числе турбомашины и другие гидроприводы) для транспортировки жидкостей [1, 13, 32, 63, 69]. Принцип действия насоса для жидкости во многом аналогичен принципу действия компрессора для газа. Насосы и компрессоры создают рабочее давление, необходимое для осуществления того или иного процесса. Различают насосы поршневые, роторные (шестеренчатые, пластинчатые, винтовые), лопастные (центробежные, их доля в мировом насосостроении – до 75–85 % и осевые) и др. (рис. 3.3). Температура перекачиваемой жидкости может быть ниже 100 °С (холодные насосы) и вплоть до минус 270 °С, с другой стороны, она иногда достигает 450 °С (горячие насосы). Большинство насосов являются типовыми, стандартными. Например, типовые центробежные насосы имеют подачу (производительность) от 1,5 до 2500 м³/ч, напор – от 10 до 250 м столба перекачиваемой жидкости. Жидкость может быть нейтральной или агрессивной плотностью до 1850 кг/м³ и иметь до 15 об. % твердых частиц диаметром до 5 мм. Насосы для ГПЗ, НПЗ и НХЗ должны обладать абсолютной герметичностью, высокой надежностью и максимальным межремонтным сроком работы. Обычно одна ступень нагнетания (одно рабочее колесо) создает давление до 1,5–2,5 МПа, поэтому многоступенчатые центробежные насосы (рис. 3.4) могут иметь 4–12 и более колес для создания давления нагнетания до 32 МПа и более. Мощность центробежного насоса может достигать 30 МВт (фирма «Dresser Pacific») и более.

Осевые насосы имеют гораздо большую подачу (вплоть до 200 тыс. м³/ч). Скорость вращения вала насоса бывает от 1500–3000 до 6000–7000 об/мин. Уникальные центробежные насосы имеют скорость вращения вала 9600 и даже 23 700 об/мин (с мультипликатором).

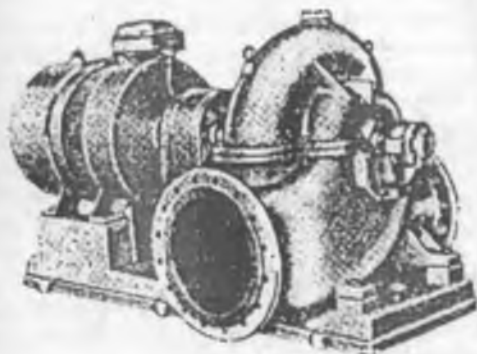
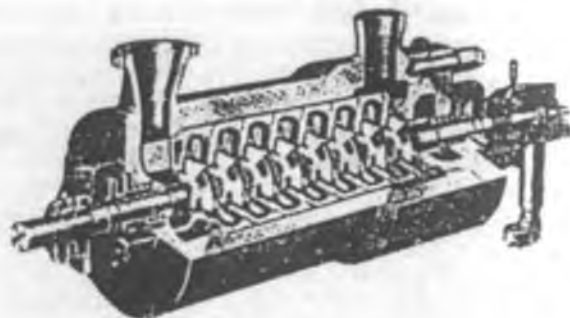


Рис. 3.3. Центробежный одноступенчатый насос (фирма «Алькостром»)



Гелико-осевые многофазные насосы фирмы «Sulzer» могут нагнетать жидкие фракции с содержанием газа до 92 об. %. Многофазные насосы имеют мощность от 0,35 до 6 МВт при скорости вращения 3000–6600 об/мин, расход общий объемный на приеме 150–4000 м³/ч. Такие необычные многоступенчатые насосы применяются для перекачки двухфазных систем чаще на нефтепромыслах для совместной транспортировки нефти и газа.

Ведущие американские фирмы-изготовители насосов — «Dresser Pacific», «Worthington», «Goulds», «Ingersoll-Rand» и др.

3.4.3. Массообменные аппараты

Массообменная аппаратура предназначена для осуществления многочисленных массообменных процессов, основными из которых являются ректификация, абсорбция и экстракция [1, 2, 13, 17, 19, 32, 40, 63, 68]. Из всех процессов ректификации, применяемых в химической технологии, более 80% приходится на нефтегазопереработку. От эффективности работы ректификационных и абсорбционных колонн во многом зависят качество вырабатываемой продукции и технико-экономические показатели эксплуатации установок и завода в целом. Ректификационные и абсорбционные колонны — это крупногабаритные вертикальные цилиндрические аппараты диаметром до 4 м и более при высоте до 40–70 м и более.

Возрастающие требования к надежности и эффективности работы массообменных аппаратов, к снижению их металлоемкости и габаритов заставляют постоянно совершенствовать конструкции *контактных устройств*. Назначение контактного устройства — это организация непосредственного контактирования массообменивающихся фаз *пар-жидкость* при ректификации, *газ-жидкость* при абсорбции и *жидкость-жидкость* при экстракции.

Массообменные аппараты отличаются друг от друга многообразием рабочих давлений и температур, физическими свойствами потоков, количественными соотношениями этих потоков. По высоте аппарата все эти параметры также *изменяются*. Поэтому не может быть одной *универсальной* конструкции контактного устройства, применяемой для *всех* массообменных аппаратов. Запатентовано в мире более 100 разных конструкций контактных устройств, а массово эксплуатируются около 30 конструкций, причем в отечественной промышленности, очевидно, до 10–15. Но нет и плохих контактных устройств (ведь иначе для чего их было создавать), а есть устаревшие конструкции или не по назначению используемые.

Массовое промышленное применение нашли *барботажные тарелки* (рис. 3.6, 3.7). В них энергия поднимающегося пара (газа) используется для *барботирования* (образования, контактирования) мелких пузырьков пара (газа) через слой жидкости на тарелке. Среди них широко применяются *клапанно-барботажные тарелки* различных конструкций диаметром 2–9 м, имеющие низкую металлоемкость и высокий диапазон устойчивой работы при изменении па-

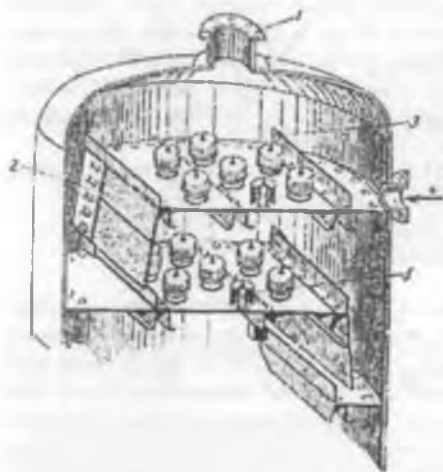


Рис. 3.6. Общий вид верхних колпачковых тарелок ректификационной колонны: 1 – патрубок для выхода паров; 2 – выходная перегородка; 3 – входная перегородка; 4 – патрубок для ввода орошения; 5 – колпачок

ровой (газовой) нагрузки (может достигать 9). Меньше применяются ситчатые, решетчатые, дырчатые, струйно-направленные, вихревые и другие тарелки.

Клапанные тарелки остаются самым распространенным типом ректификационных и абсорбционных тарелок на ГПЗ, НПЗ и НХЗ. Клапанные тарелки – это семейство тарелок с различающейся конструкцией и размерами клапанов у разных американских фирм-изготовителей: «Nutter Engineering», «Glitsch», «Koch Engineering» и др. В 1950-х годах фирма «Nutter» начала промышленное применение клапанных тарелок, хотя первые тарелки клапанного типа были разработаны и запатентованы в США в 1920-е годы. Форма клапана может быть самой разной: L-образной пластинчатой (фирма «Nutter»), дисковой (фирма «Koch»), балластной (фирма «Glitsch») и др. Наиболее распространены клапанные тарелки фирмы «Glitsch Trays» (рис. 3.8) разных мо-

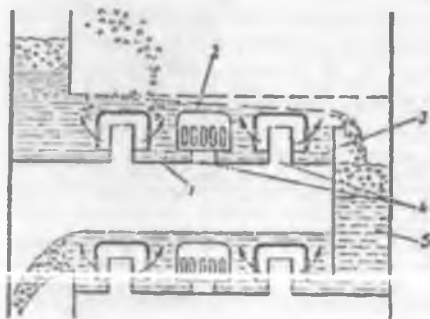


Рис. 3.7. Схема работы колпачковых тарелок: 1 – тарелка; 2 – колпачок; 3 – сливная перегородка; 4 – патрубок для прохода паров; 5 – сливной карман

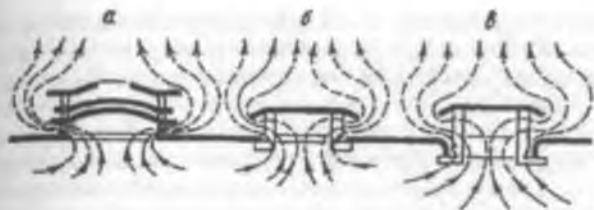


Рис. 3.8. Схема работы клапанов тарелок фирмы «Глитч»: а – тип А-1; б – тип V-1; в – тип V-4

делей (их более 6, в том числе и балластная). При больших количествах стекаемой по тарелкам жидкости и низких газовых (паровых) нагрузках (случай десорберов, абсорбционно-отпарных колонн, дезанизаторов и др.) применяют многосливные тарелки типа «MD» (Multiple Downcomer Tray) фирмы «Union Carbide», уменьшающие почти вдвое расстояние между тарелками и улучшающие гидравлические характеристики тарелки (многочисленные узкие сливы рассчитаны на жидкостную нагрузку $10-20 \text{ м}^3/(\text{м} \cdot \text{ч})$, что уменьшает градиент уровня жидкости на тарелке, исключает присмывные сливные устройства, так как сливы заканчиваются между тарелками, и др. [13].

На барботажных тарелках провального типа рабочая поверхность тарелки перфорирована отверстиями разной формы и размера (круглые диаметром 5–15 мм, щели или прорезы $10 \times 150 \text{ мм}$ и др.). Жидкость стекает по тарелкам с верха аппарата к его низу через отверстия в тарелке. Через эти же отверстия поднимается снизу вверх поток пара (газа), в отверстиях тарелки паровой (газовый) поток делится на множество струек, которые пронизывают слой жидкости на тарелке, турбулизируют его, создают большую поверхность контакта (массообмена) жидкости и струек, интенсивную и, наконец, тщательную сепарацию пара (газа) от жидкости, т. е. исключают унос капель жидкости потоком пара (газа) на лежащую выше тарелку. Всего этого можно достичь для определенного и обычно жесткого соотношения размеров перфорации тарелки и расходов жидкости и пара (газа). Поэтому провальные тарелки, самые простые и дешевые из всех других типов тарелок, имеют один общий и существенный недостаток – узкий диапазон их устойчивой работы.

Часто к конструкции тарелки предъявляется требование – эффективно работать на разных соотношениях расходов жидкости и пара (газа), проходящих тарелку. Для тарелок больших диаметров необходимо также обеспечить наименьшую разность уровней слоя жидкости по всей их рабочей поверхности. Поэтому большинство типов тарелок имеют переливные устройства специальной конструкции. Например, на поверхности клапанной тарелки обычно предусмотрена зона для размещения переливного устройства, чтобы сливать жидкость на нижерасположенную тарелку, а также зона для присма

Тарелки в зависимости от жидкостной нагрузки бывают *одно-, двух- и четырехпоточные*. При выборе количества потоков и сливных устройств исходят из максимальной жидкостной нагрузки на 1 м периметра слива 65–90 м³/(м·ч). Рабочая поверхность тарелки перфорирована круглыми отверстиями диаметром 30–50 мм, в каждом из которых устанавливается клапан. Простейшая форма клапана представляет собой плоский круглый диск, который имеет для фиксации в отверстии тарелки *три вертикальные* и несколько отогнутые *ограничители-ножки*, две из которых большей длины, чем третья. При разном расходе потока пара (газа) на диск клапана действует разная вертикальная сила, поэтому сначала поднимается под углом над полотном тарелки сторона клапана с меньшей и более легкой ножкой, при этом обеспечивается меньшее свободное сечение тарелки для прохода пара (газа). При увели-

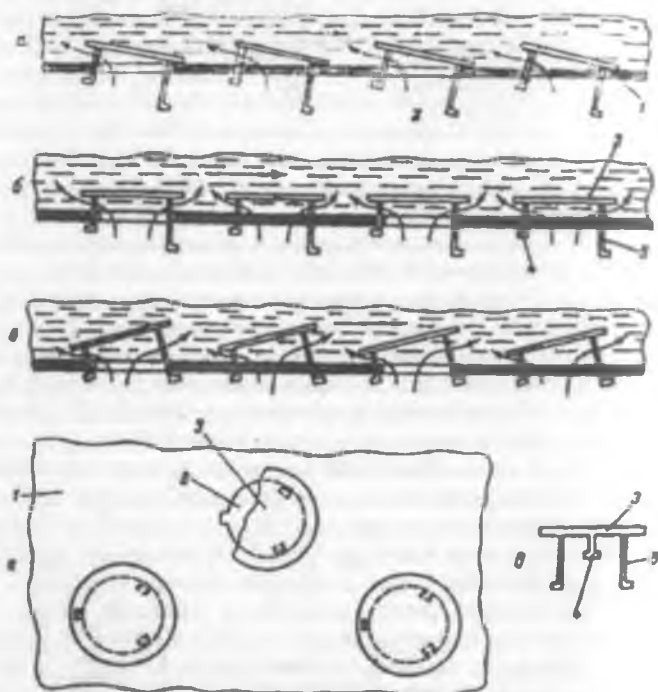


Рис. 3.9. Схема работы клапанной перекрестно-прямоточной тарелки: а, б, в – вид сечения сбоку при малой (противоток), средней (перекрестный ток) и повышенной (прямоток) нагрузках тарелки по парам соответственно; г – вид клапана сверху; д – вид клапана со стороны короткой ножки (1 – полотно тарелки, 2 – отверстия для клапанов, 3 – ограничители-ножки (стрелками показаны направления движения жидкости и паров))

в этом же расходе потока пара (газа) возросшая вертикальная сила поднимает клапан до его горизонтального положения над тарелкой, свободное сечение для прохода пара (газа) становится еще больше. Наконец, при максимальном расходе пара (газа) вертикальная сила этого потока поднимает под углом в другую сторону наиболее тяжелую часть клапана, при этом все три ножки упираются снизу в полотно тарелки, а свободное сечение для прохода пара (газа) становится максимальным.

Такая конструкция автоматически регулирует свободное сечение тарелки для прохода пара (газа), при этом жидкость с тарелки не сливается через отверстия для установки клапанов (рис. 3.9). Этим достигается широкий интервал *диапазона устойчивой работы тарелки*. Все изменения и особенности разных конструкций клапанных тарелок (также и других типов тарелок) предназначены для достижения одних целей: максимальной эффективности массообмена за счет высокой турбулизации фаз, минимальной разницы уровней слоя жидкости на всей поверхности тарелки, минимального уноса капель жидкости с тарелки и широкого диапазона устойчивой работы тарелки.

Стремление повысить допустимую скорость газа (до 10 раз) и эффективность массообмена (до 2,5 раз) заставило создать так называемые *прямоточные контактные устройства* самой разной конструкции. Прямоточное движение двух фаз в зоне контакта позволяет значительно турбулизировать газожидкостную систему за счет центробежного вращения потоков и увеличить поверхность массообмена. Такие прямоточные устройства требуют тщательной сепарации фаз после их контакта. Прямоточные скоростные контактные устройства могут быть перспективными для массообменных аппаратов, работающих *под давлением*, однако и сегодня они применяются ограниченно.

Насадки составляют отдельный класс контактных устройств, они позволяют реализовать *развитую пленочную поверхность* для контакта паровой (газовой) и жидкой фаз. Применяют десятки различных насыпных *нерегулярных* насадок: кольца Рашига, Палля, Лессинга, Хай-Пак, седла «Инталокс»,

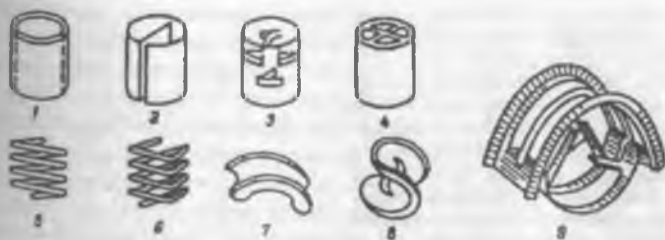


Рис. 3.10. Элементы нерегулярных насадок: 1-4 — кольца Рашига, Лессинга, Палля и кольца с крестообразными перегородками; 5, 6 — круглые и трехгранные кольца; 7 — гофрированный лист; 8 — насадка «Инталокс»

«Супер Инталокс», «Инталокс Керамик», «Инталокс Металл», «Торус», «Супер Торус», «Левапак», Берля и др. (рис. 3.10) и регулярных насадок с упорядоченной ориентацией составляющих элементов из гофрированной металлической проволоки сетки диаметром 0,10–0,16 мм или из взаимно пересекающихся и чередующихся перфорированных тонкостенных пластин («Импульс Пэкинга», «Гудлоу», «Зульцер», «Спрейпау», «Стедман», «Рэли Пау», «Х-насадка», «Глитч-грид», «Перформ-грид» и др.) для насадочных ректификационных и абсорбционных колонн.

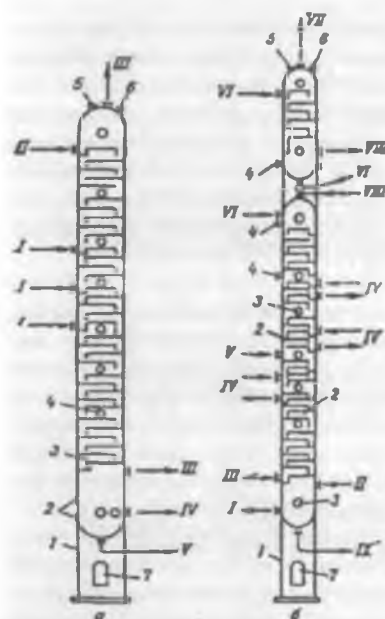


Рис. 3.11. Стабилизатор (а) и фракционирующий абсорбер (б): а – стабилизатор: 1 – корпус; 2 – бобышки для регулятора уровня; 3 – фракционирующие тарелки; 4 – люк; 5 – патрубок для предохранительного клапана; 6 – воздушник; 7 – люк-лаз. Потoki: I – сырье; II – орошение; III – пары; IV – циркулирующая жидкость; V – стабильный бензин; б – фракционирующий абсорбер: 1 – корпус; 2 – тарелки; 3 – люки; 4 – бобышки для приборов контроля; 5 – патрубок предохранительного клапана; 6 – воздушник; 7 – люк-лаз. Потoki: I – циркулирующая жидкость; II – пар; III – газ; IV – циркуляционное орошение; V – сырье; VI – абсорбент; VII – сухой газ; VIII – насыщенный газ; IX – сырье стабилизатора

Известными изготовителями насадок являются фирмы «Raschig» (Германия): «Raschig Rings», «Pall Rings», «Super Torus Saddles» и др.; «Norton» (США): «Hy-Pak», «Super Intalox», «Intalox Metal» и др.; «Sulzer» (Германия): сетчатая насадка «Зульцер», «Х-насадка» и др.; «Koch» (США): «Flexipac», сегментная сетчатая насадка «Mellepak» и др.; «Croll-Reynolds» (США): спиральная насадка «Spiral-Pac» и др.; «Metex Process Equipment» (США): «Glitsch» и др. Регулярная насадка изготавливается из металла, сплавов алюминия, никеля, цветных металлов, полимеров, керамики, фарфора.

Современные насадки широко применяются и для колонн диаметром до 5–7 вплоть до 12 м. Основное достоинство насадок – низкое гидравлическое сопротивление при высокой эффективности массообмена. Свободный объем разных насадок может быть от 60 до 97 %, удельная поверхность от 60 до 1000 м²/м³ в зависимости от конструкции, определяющего размера элемента, материала и др. Максимальные жидкостные нагрузки в насадке (до 320 м³/м² · ч) сравнимы с нагрузками в тарельчатых конструкциях специального назначения. Разные типы контактных устройств отличаются друг от друга и основны-

тельностью по жидкости и пару (газу), гидравлическим сопротивлением и диапазоном их устойчивой работы. Эффективность массообмена, достигаемая на большинстве разных типов тарелок, примерно одинакова и изменяется от 30 до 60 % в зависимости от свойств разделяемых сред, рабочих условий и гидравлических характеристик тарелок, при этом эффективность абсорбционных тарелок обычно заметно ниже эффективности ректификационных тарелок того же типа. На стадии проектирования случаются ошибки при выборе типа тарелки для конкретного массообменного аппарата из-за несовершенства методов расчета или из-за ограниченных возможностей производителей производить разные типы тарелок. В разных секциях одного массообменного аппарата, например крупной ректификационной колонны, свойства жидкого и парового потоков и их количества могут настолько меняться, что это требует применения разных типов тарелок по секциям одной и той же колонны.

Многочисленные результаты научных разработок и промышленных испытаний гидромеханических и массообменных характеристик современных и новых контактных устройств обычно остаются в собственности многих десятков фирм, которые активно финансируют эти исследования. Проведение таких исследований с учетом множества факторов требует больших капитальных затрат и времени, испытания контактных устройств массообменных аппаратов должны проводиться на экспериментальном оборудовании промышленного масштаба на реальных флюидах, полученные результаты и методики расчета совершенных конструкций тарелок обычно не публикуются.

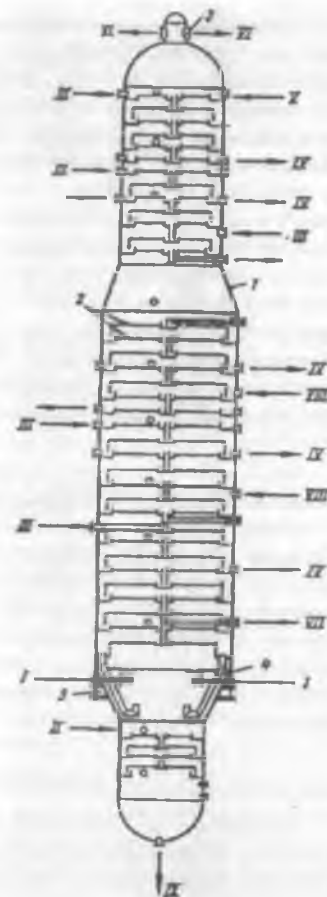


Рис. 3.12. Вакуумная ректификационная колонна: 1 – корпус колонны; 2 – тарелка; 3 – паропровод; 4 – сливные трубы; 5 – опоры. Потoki: I – сырье; II – технологический пар; III – циркуляционное орошение; IV – боковые продукты; V – пары из отпарной колонны; VI – продукты разложения; VII – затемненный продукт; VIII – пары фракции н.к. < 350 °С; IX – гудрон (производительность 3 млн т/год; D = 6000/8000/3000 мм; H = 31 500 мм, число тарелок 40 шт.)

«Супер Инталокс», «Инталокс Керамик», «Инталокс Металл», «Торус», «Супер Торус», «Левапак», Берля и др. (рис. 3.10) и регулярных насадок с упорядоченной ориентацией составляющих элементов из гофрированной металлической проволоки диаметром 0,10–0,16 мм или из взаимно пересекающихся и чередующихся перфорированных тонкостенных пластин («Импульс Пэкинг», «Гудлоу», «Зульцер», «Спрейпак», «Стедман», «Рэли Пако», «Х-насадка», «Глитч-грид», «Перформ-грид» и др.) для насадочных ректификационных и абсорбционных колонн.

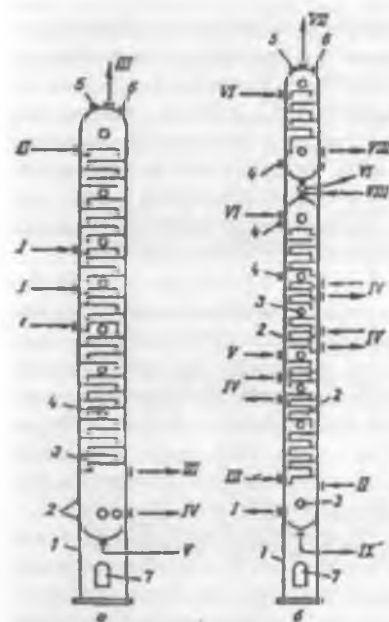


Рис. 3.11. Стабилизатор (а) и фракционирующая абсорбция (б): а — стабилизатор: 1 — корпус; 2 — бобышки для регулятора уровня; 3 — фракционирующие тарелки; 4 — люк; 5 — патрубок для предохранительного клапана; 6 — воздушник; 7 — люк-лаз. Поток: I — сырье; II — орошение; III — пары; IV — циркулирующая жидкость; V — стабилизатор; VI — бензин; VII — сырье; VIII — абсорбент; IX — сухой газ. б — фракционирующая абсорбция: 1 — корпус; 2 — тарелки; 3 — люки; 4 — бобышки для приборов контроля; 5 — патрубок предохранительного клапана; 6 — воздушник; 7 — люк-лаз. Поток: I — сырье; II — пары; III — газ; IV — циркуляционное орошение; V — сырье; VI — абсорбент; VII — сухой газ; VIII — насыщенный газ; IX — сырье стабилизатора.

Известными изготовителями насадок являются фирмы «Raschig» (Германия): «Raschig Rings», «Pall Rings», «Super Torus Saddles» и др.; «Norton» (США): «Hy-Pak», «Super Intalox», «Intalox Metal» и др.; «Sulzer» (Германия): сетчатая насадка «Зульцер», «Х-насадка» и др.; «Koch» (США): «Flexipac», сегментная сетчатая насадка «Mellepac» и др.; «Croll-Reynolds» (США): спиральная насадка «Spiral-Pac» и др.; «Metex Process Equipment» (США); «Glitsch» и др. Регулярная насадка изготавливается из металла, сплавов алюминия, никеля, цветных металлов, полимеров, керамики, фарфора.

Современные насадки широко применяются и для колонн диаметром до 5–7 вплоть до 12 м. Основное достоинство насадок — низкое гидравлическое сопротивление при высокой эффективности массообмена. Свободный объем разных насадок может быть — от 60 до 97 %, удельная поверхность от 60 до 1000 м²/м³ в зависимости от конструкции, определяющего размера элемента, материала и др. Максимальные жидкостные нагрузки в насадке (до 320 м³/м² · ч) сравнимы с нагрузками в тарельчатых конструкциях специального назначения. Разные типы контактных устройств отличаются друг от друга и основными

производительностью по жидкости и пару (газу), гидравлическим сопротивлением и диапазоном их устойчивой работы. Эффективность массообмена, достигаемая на большинстве разных типов тарелок, примерно одинакова и изменяется от 30 до 60 % в зависимости от свойств разделяемых сред, рабочих условий и гидравлических характеристик тарелок, при этом эффективность абсорбционных тарелок обычно заметно ниже эффективности ректификационных тарелок того же типа. На стадии проектирования случаются ошибки при выборе типа тарелки для конкретного массообменного аппарата из-за несовершенства методов расчета или из-за ограниченных возможностей заводоизготовителей производить разные типы тарелок. В разных секциях одного массообменного аппарата, например крупной ректификационной колонны, свойства жидкого и парового потоков и их количества могут настолько меняться, что это требует применения разных типов тарелок по секциям одной и той же колонны.

Многочисленные результаты научных разработок и промышленных испытаний гидромеханических и массообменных характеристик современных и новых контактных устройств обычно остаются в собственности многих десятков фирм, которые активно финансируют эти исследования. Проведение таких исследований с учетом множества факторов требует больших капитальных затрат и времени, испытания контактных устройств массообменных аппаратов должны проводиться на экспериментальном оборудовании промышленного масштаба на реальных фактах, полученные результаты и методики расчета соединений контактных устройств обычно не публикуются.

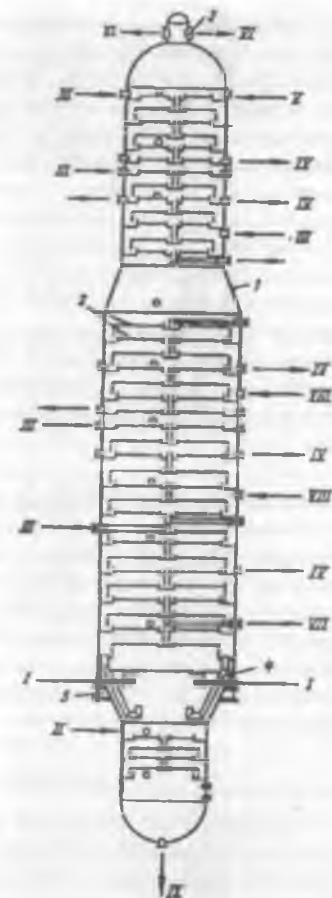


Рис. 3.12. Вакуумная ректификационная колонна: 1 — корпус колонны; 2 — тарелка; 3 — паропропуск; 4 — сжимающие трубы; 5 — опоры. Поток: I — сырье; II — технологический пар; III — циркуляционное орошение; IV — боковые продукты; V — пары из отпарной колонны; VI — продукты разложения; VII — затемненный продукт; VIII — пары фракции н.к. < 350 °C; IX — гудрон (производительность 3 млн т/год: I — 6000/6000/2000 мм; II — 21000 мм, число тарелок 40 шт.).

странстве обычно размещаются поперечные перегородки, имеющие вырезы для прохода потока. Они поддерживают теплообменные трубы и увеличивают скорость движения потока, следовательно, его турбулизацию и эффективность теплообмена.

Корпус и распределительные камеры ТА закрываются плоскими или эллиптическими крышками с помощью фланцевых соединений, аппарат имеет опоры для крепления на фундаменте или на другом ТА. Теплообменные аппараты монтируются чаще в горизонтальном положении, при этом предусматривается возможность чистки (механической, гидравлической и др.) труб, их извлечения и замены, а также извлечения всего трубного пучка и его замены новым пучком. На ТА имеются *штуцеры* для соединения с трубопроводами входных и выходных потоков и необходимые *муфты* для установки приборов контроля и разных датчиков. Поверхность теплообмена зависит от конструкции и назначения типового ТА, но обычно не превышает 1400–5000 м². Условное давление в трубном пространстве типового аппарата может быть до 8–16 МПа, а температура – от минус 30 до 450 °С.

Используются распространенные *теплоносители*: горячая вода (например, при 20 МПа ее температура перегрева около 250 °С), водяной пар разных параметров (низкого и высокого давления, например, при давлении 3 МПа его температура около 200 °С), горячие фракции, органические жидкости (даутерм – смесь дифенила и оксида дифенила до температуры 200 °С, другие – до 320 °С) и дымовые газы.

Применяются разные *хладоагенты*: воздух, вода, рассолы (растворы солей NaCl, CaCl₂). При умеренном охлаждении до температуры минус 30–35 °С используют испаряющиеся сжиженные хладоагенты – аммиак, пропан, фреоны (хладоны). Для глубокого охлаждения (криогенная техника) для получения температур ниже минус 40 °С и вплоть до абсолютного нуля применяют холодильные циклы: этиловый (этановый), азотный, метановый, водородный, гелиевый.

Применение аппаратов воздушного охлаждения (АВО) для холодильников и конденсаторов позволяет существенно экономить *воду* – дефицитный хладоагент на любом заводе в любом регионе. Первые АВО появились в США в 1948 г., а в СССР – в 1959 г. на Московском НПЗ. Дорогие теплообменные трубы АВО длиной от 1,5 до 12 м круглого (с внутренним диаметром 21 мм и более) и эллиптического (с размерами по осям эллипса 55 и 18 или 36 и 14 мм) сечения требуют совершенной технологии по изготовлению их внешнего развитого поперечного оребрения (11–40 ребер толщиной 0,35–0,50 мм на 100 мм длины трубы). Изготавливают монометаллические или биметаллические трубы (латунь–алюминий, сталь–алюминий и др.).

Более 65 % потребляемой пресной воды приходится на долю промышленности, из них в качестве хладоагента – около 30 %. Расход воды на крупном заводе может достигать 10–20 м³/ч. Поэтому одним из путей экономии воды является снижение водопотребления в промышленности. Острый дефицит

воды ощущается последние 30 лет во всех регионах мира. Стоимость теплооборотной системы и канализации на больших заводах может достигать 12–18 % сметной стоимости завода. Прогрессивные АВО повсеместно широко внедрены в промышленность. Например, на НПЗ мощностью 12 млн т нефти в год около 120 АВО сокращают расход оборотной воды на 60 % – до 21 тыс. м³/ч против 53 тыс. м³/ч при водяных холодильниках и конденсаторах (рис. 3.14).

Трубный пучок АВО в виде теплообменных секций, располагаемых горизонтально, наклонно или вертикально, обдувается потоком атмосферного воздуха, нагнетаемым осевым вентилятором с диаметром лопастей до 7 м. Для АВО используются теплообменные трубы с внешним поперечным оребрением, которое увеличивает до 10–25 раз поверхность теплообмена аппарата. Стандартные АВО (холодильники и конденсаторы) предназначены для температуры от минус 40 до 300 °С и выше при давлении до 6,4 МПа, по трубам они могут иметь до 4 ходов. Серийные АВО (холодильники специального назначения) применяются для вязких и высоковязких жидкостей, а также для охлаждения природного газа, их поверхность теплообмена может быть до 20 тыс. м², которая уменьшается при повышенных давлениях (16–32 МПа). Производительность вентиляторов АВО может достигать 1,5 млн м³/ч, скорость вращения вала вентилятора обычно 160–500 об/мин. АВО имеет систему регулирования тепловой мощности изменением скорости вращения вентилятора, угла поворота его лопастей, внутренней рециркуляцией воздуха, впрыском очищенной воды в воздух для его охлаждения за счет испарения капель воды, прикрытием жалюзийных решеток на выходе воздуха из АВО, остановкой одного из нескольких вентиляторов и др.

Недостатками АВО являются громоздкие габариты, наличие динамических узлов (вентилятор, редуктор, электропривод), ограничение по разности температур продукта на выходе из АВО и воздуха на входе АВО не менее

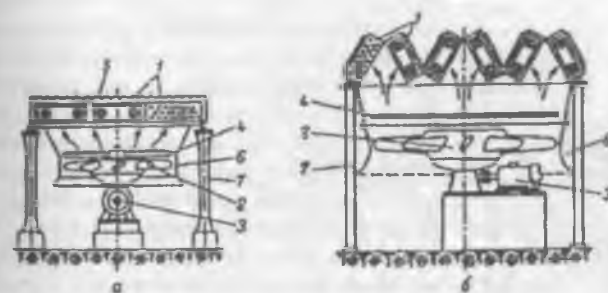


Рис. 3.14. Аппараты воздушного охлаждения: с горизонтальным (а) и с зигзагообразным расположением пучков труб (б): 1 – трубчатые секции; 2 – рабочее пространство; 3 – вентилятор; 4 – жалюзийная решетка; 5 – направляющие кожухи; 7 – опоры

12–15 °С. Однако применение АВО является обычно технико-экономически выгодным: даже только стандартные АВО успешно заменяют 60–80 % всего теплообменного оборудования.

Проблемы энергосбережения требуют новых подходов к экономии энергии, тепла и холода, т. е. к экономичному использованию топливно-энергетических ресурсов (ТЭР). Около 60–80 % теплового баланса технологической установки (завода) повторно используется за счет теплообменных систем. Но этого явно недостаточно, так как много необходимого тепла восполняется за счет теплоносителей путем подвода тепла извне. Совершенная регенерация (рекуперация) тепла заметно усложняет общую технологическую схему, однако *такова тенденция* в современной энергопотребляемой технике.

Интенсификация тепловых процессов достигается различными методами (способами): *тщательной очисткой* теплообменивающих сред от загрязнений и продуктов коррозии; *уменьшением диаметра и толщины стенок* теплообменных труб с распространенного размера 25×2,5 мм до 13×1,5, 10×1 и даже 6×0,5 мм; *увеличением скоростей движения* жидкости до 3–4 против

обычных 0,8–1,5 м/с; использованием в трубах разнообразных *турбулизаторов* (вставки, спирали, интенсификаторы проволочные и др.); применением в испарителях *пористых металлических покрытий* – *инициаторов* очагов кипения жидкости и др.

Интенсивное загрязнение теплообменных труб приводит к уменьшению на 20–50 % поверхности теплообмена или заставляет в 2–3 раза увеличивать проектную поверхность ТА, например, слой загрязнения толщиной 1,5 мм может снизить общий коэффициент теплопередачи ТА на 45 %. До 32 % отказов в работе установок первичной переработки нефти ЭЛОУ-АВТ происходит по причине загрязнения теплообменных труб. Для борьбы с загрязнениями от солей, накипи, продуктов коррозии и других применяют *магнитный* способ (в кольцевом магнитном поле); *ультразвуковой* способ (упругими колебаниями ультразвуковой частоты с помощью магнитострикционного преобразователя, который приваривается к трубной решетке или крышке ТА); используют *фторопластовые* покрытия внутренней поверхности труб (при толщине покрытия около 45 мкм вода не допускает загрязнений внутри труб при скоростях 1,5 и 3 м/с соответственно с покрытием и без него); *стеклоэмалевые* покрытия; волновые трубы с по-

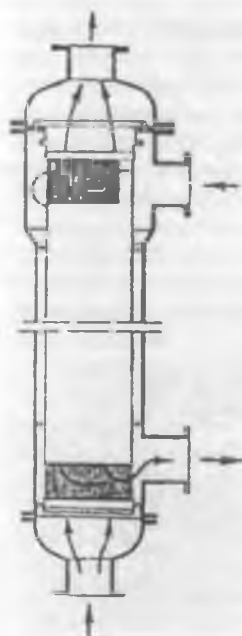


Рис. 3.15. Кожухотрубчатый теплообменник с трубами

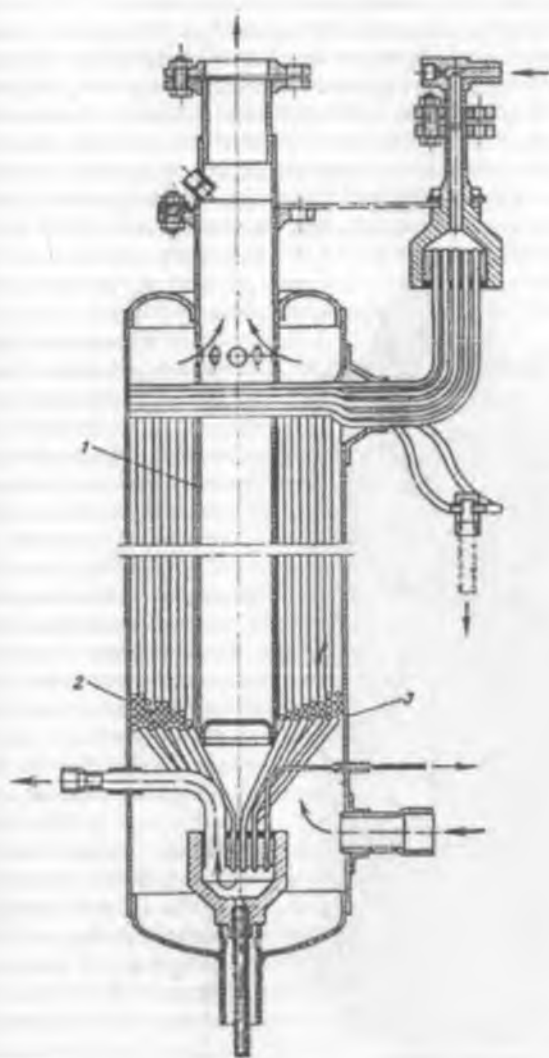


Рис. 3.16. Кожухотрубчатый витой теплообменник:
1 — сердечник; 2 — трубный пучок; 3 — кожух

перечными кольцевыми канавками, которые разрушают ламинарный пристенный слой и уменьшают рост слоя загрязнения.

Одним из направлений интенсификации теплообмена является применение труб малого диаметра. Так, фирма «Rosenblads» (Швеция) использует кожухотрубчатые ТА с трубами малого диаметра 10×1 мм (рис. 3.15). В этом случае ТА представляет собой цельносварную конструкцию, которая занимает всего лишь $1/16$ часть объема обычного ТА с трубами диаметром 25 мм при одинаковой поверхности теплообмена. Используются повышенные скорости движения жидкостей (2,0–2,5 м/с), препятствующие образованию загрязнений. Некоторые параметры таких ТА – давление до 9,8 МПа, температура до

800 °С, поверхность теплообмена до 1000 м^2 , расходы потоков до $5000 \text{ м}^3/\text{ч}$ [13].

В криогенных процессах (сжижение природного газа, получение чистого водорода и гелия и др.) обычно используют витые кожухотрубчатые ТА (рис. 3.16). Применяются стальные, медные и алюминиевые трубы малого диаметра (6, 10 и 13 мм), например медная труба $6 \times 0,5$ мм. Практически чистые среды, высокие скорости и максимальная турбулизация потоков позволяют получить в единице объема ТА полезную тепловую поверхность, в 3–4 раза большую, чем в ТА с прямыми трубами. Витой ТА имеет трубный пучок из блока навитых в несколько рядов на центральный сердечник (бобину) труб, концы которых жестко закреплены сваркой или пайкой в коллекторах (трубных решетках). Небольшой диаметр труб позволяет реализовать огромные теплообменные поверхности в одном аппарате (до 18 тыс. м^2 и более) для заводов сжижения природного газа. Например, один витой ТА с поверхностью 12,5 тыс. м^2 имеет массу 110 т и общую длину труб 350 км.

Компания «Air Products» изготовила более 40 крупнейших криоген



Рис. 3.16. Теплообменный кожухотрубчатый витой испаритель-конденсатор СПГ

ных многопоточных теплообменников для установок получения сжиженного природного газа (СПГ) из витых алюминиевых труб малого диаметра общей длиной для одного аппарата более 1000 км, среди которых эксплуатируются вертикальные витые теплообменные аппараты диаметром 4,6 м, высотой 55–60 м и массой до 450–500 т (рис. 3.17). Такие витые ТА являются достижением современного машиностроения и аппаратостроения. Для небольших установок СПГ применяют также и пластинчатые теплообменные аппараты.

Замечательным результатом совершенствования классического кожухотрубчатого ТА считается создание *ламельных* ТА (рис. 3.18). В них поверхность теплообмена выполняется из профилированных стальных полос, сваренных в виде пластинчатых труб (ламелей) и собранных в трубный пучок. Один поток движется внутри ламелей, а другой – в межтрубном пространстве между трубами и цилиндрическим корпусом аппарата. Плоские трубы, например, имеют размеры 28 и 4 мм, соответствующие эквивалентному диаметру 7 мм, или 56 и 8 мм с эквивалентным диаметром 14 мм круглой трубы. Толщина стенок ламелей обычно 1,5–2,0 мм и соизмерима с расстоянием между соседними ламелями. Концы плоских труб привариваются к трубным решеткам. Высокая турбулизация потоков обеспечивает поверхность теплообмена в 3–5 раза большую по сравнению с обычными ТА. Ламельные ТА изготавливаются серийно во многих странах. Например, один из ламельных ТА фирмы «Alfa-Laval» (Швеция) имеет следующие параметры: давление до 3,4 МПа, температуру до 600 °С, поверхность теплообмена до 800 м², расход потоков 2000–3500 м³/ч, причем в других ТА рабочее давление может быть больше (до 4,9–6,4 МПа) [13].

Для интенсификации процессов испарения (кипения) и работы конденсаторов-испарителей применяют другие способы. Фирма «Union Carbide» (США) разработала теплообменные трубы с *внутренним или внешним пористым покрытием* («Хай-Флакс»). Пористое покрытие изготавливается в виде пористой *металлической матрицы* (слоя), сцепленной с поверхностью металлических труб. Материал покрытия – никель, медь и др. Толщина пористого спеченного слоя 0,25–0,50 мм с объемом пустот 50–65 %. Количество пор и полостей действуют в каче-

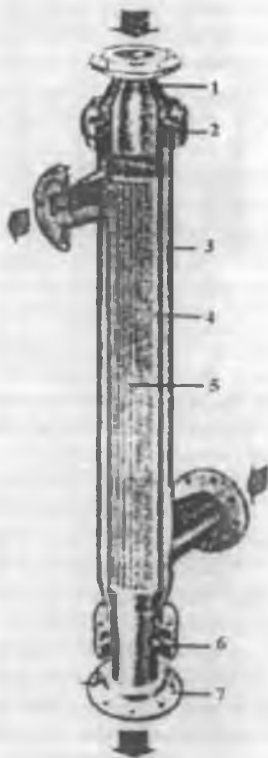


Рис. 3.18. Ламельный теплообменник

стве активных центров образования микропузырьков пара испаряющейся жидкости. Испарение жидкости возникает *внутри* пористого слоя, что в 3–8 раз увеличивает коэффициент теплопередачи при испарении легких углеводородов и криогенных жидкостей по сравнению с обычными трубами без пористых покрытий [13].

3.4.5. Трубчатые печи

Трубчатые печи — один из наиболее *сложных и дорогостоящих* видов технологического оборудования [1, 2, 13, 19, 69, 71]. Трубчатые печи (ТП) всегда применяются для обеспечения многообразных процессов, протекающих при температуре 250–1000 °С и более. По назначению ТП классифицируют как *нагреватели* (подогреватели) и *испарители* жидких потоков; высокотемпературные нагреватели и *перегреватели* паровых (газовых) потоков; *реакторы* (термический крекинг, пиролиз бензина, конверсия метана и др.). По конструкции ТП могут быть коробчатого типа, вертикальные, цилиндрические, многокамерные, пиролизные, печи-конверторы с катализатором в трубах и др. ТП имеют обычно камеры радиации и конвекции (камер может быть несколько, их размеры и взаимное расположение самые разнообразны).

В *радиантной камере* (топке) сжигается *топливо жидкое* (мазут) и/или *газообразное* (углеводородные газы) с помощью мазутных форсунок или газомазутных и газовых *горелок* различных конструкций. Образующиеся дымовые газы с начальной температурой 1600–1800 °С передают тепло размещенному в топке *трубному змеевику* (радиантным трубам), по которому движется нагреваемое сырье печи.

Радиантные трубы располагаются в один или два ряда практически на всей свободной от топливных горелок поверхности стен, потолка и пода топки, а также посередине топки для облучения теплом с двух сторон. Радиантные трубы чаще всего размещаются горизонтально, хотя применяют также и сварные вертикальные змеевики. Радиантный змеевик выполняется обычно многопоточным в виде нескольких параллельных потоков. В трубчатых печах-конверторах (реакторах) метана используют одноходовые вертикальные радиантные трубы, в которые засыпают железохромовый катализатор в виде колец диаметром 15 мм (наружный), 7 мм (внутренний) и высотой 12 мм.

В радиантной камере тепло передается в основном *радиацией* как от дымовых газов, так и от нагретых до температуры 800–1200 °С *футерованных стен* топки, выложенных из огнеупорного материала (шамотный кирпич, жаростойкий бетон и др.), и от нагретых поверхностей *панельных горелок* беспламенного сжигания топлива (рис. 3.19). Движущиеся горячие дымовые газы омывают радиантные трубы и передают им тепло также и конвекцией. Радиантным трубам передается около 70–85 % полезного тепла ТП. Дымовые газы температурой 600–900 °С покидают топку и направляются в конвекционную камеру, где установлен змеевик, по которому движется сырье из плотной

В конвекционной камере тепло передается в основном конвекцией, но частично и радиацией, так как на входе в конвекционную камеру дымовые газы имеют еще высокую температуру. На выходе из конвекционной камеры дымовые газы раньше имели температуру 200–300 °С, но в новых ТП она гораздо ниже. Снижение этой температуры повышает тепловой коэффициент полезного действия печи, но увеличивает ее габариты.

В конвекционной камере устанавливаются также теплообменные трубчатые устройства – перегреватели водяного пара, воздухоподогреватели и т. п. для снижения температуры уходящих из печи дымовых газов. Дымовые газы в целях энергосбережения должны отдать возможно большее количество тепла непосредственно в ТП или перед их поступлением в дымовую трубу. Поэтому на различных установках применяют разные схемы утилизации тепла дымовых газов с использованием котлов-утилизаторов, парогенераторов, воздухоподогревателей и другого оборудования. Минимальная температура дымовых газов на выходе из ТП лимитируется

температурой конденсации водяных паров, содержащихся в дымовых газах, и образованием сернокислотных капельных соединений (из-за присутствия серы в топливе, особенно жидком), которые вызывают повышенную коррозию оборудования. Например, на комбинированной установке ЛК-бу дымовые газы температурой 400–500 °С от 10 трубчатых печей с общей тепловой нагрузкой около 215 МВт объединены в две группы с выводом дымовых газов по двум газоходам в одну дымовую трубу. На каждом газоходе установлено по одному котлу-утилизатору для выработки водяного пара давлением 1,2 и 3,7 МПа. Однако температура дымовых газов после котла-утилизатора обычно более 300 °С, поэтому такие горячие дымовые газы надо еще охлаждать до 210–220 °С на дополнительных теплообменных поверхностях.

Нагретое сырье движется по трубному змеевику последовательно сначала по конвекционным и затем по радиантным трубам, т. е. от зоны более

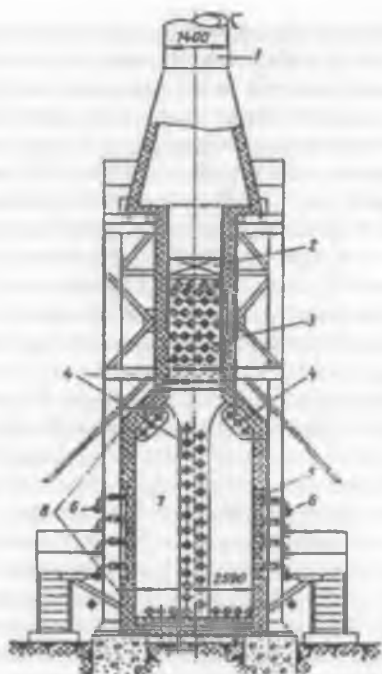


Рис. 3.19. Печь беспламенного горения: 1 – дымовая труба; 2 – пароперегревательная секция; 3 – конвекционная камера; 4 – радиантная камера; 5 – панельные горелки; 6 – форсунки; 7 – топочное пространство; 8 – обмуровка

низких температур к зонам более высоких температур. В ТП жидкое сырье может быть только *нагрето*, в других случаях нефть может быть и *частично испарена*, при этом парожидкая смесь разделяется вне ТП, например в питательной секции или под нижней тарелкой ректификационной колонны. Жидкое сырье — бензиновая фракция может быть *полностью испарена*, и образовавшиеся пары вместе с циркулирующим водородом направляются в первый реактор каталитического риформинга. Парообразные продукты риформинга после каждого реактора только лишь подогреваются в многокамерной ТП.

В трубчатой печи-реакторе термического крекинга жидкое сырье нагревается, испаряется и перегревается до температуры реакции 470–510 °С. В части радиантного змеевика — реакционных трубах в течение нескольких минут протекает *реакция* крекинга, которая заканчивается в реакционной выносной камере. При коксовании тяжелых нефтяных фракций реакция крекинга начинается в реакционных трубах ТП, но большая часть времени реакции (10–15 ч) протекает в выносных реакторах — необогреваемых камерах замедленного коксования. В пиролизных печах при температуре 650–900 °С жидкое сырье нагревается и испаряется, пар (или газовое сырье) *перегрывается* до температуры реакции пиролиза. Пиролиз полностью протекает в реакционной зоне трубного змеевика ТП в течение нескольких долей секунды, а продукты реакции выводятся в заочно-испарительный аппарат для их мгновенного охлаждения с целью прекращения побочных нежелательных реакций.

Производительность ТП по нагреваемому сырью изменяется в широких пределах — от 10 до 200–340 т/ч. Полная *тепловая нагрузка* (мощность, теплопроизводительность) ТП бывает в интервале от 10 до 200 МВт и более для одной печи и до 200–400 МВт и более для всех печей одной технологической установки. *Полезная* тепловая нагрузка меньше *полной* на величину к. п. д. печи, который может достигать 80–85 % (против 63–75 % в 1970-х годах) для современных ТП и даже быть равным 90–93 % для наиболее совершенных современных пиролизных ТП. При к. п. д., равном 90 %, температура дымовых газов на выходе из печи составляет обычно примерно 170 °С. Дальнейшее понижение температуры дымовых газов на каждые 20 °С может дать прирост к. п. д. на следующий 1 % при коэффициенте избытка воздуха 1,2 (воздух подается в горелки для сжигания топлива). Но при таких низких температурах *возможна сернокислотная конденсация из дымовых газов*, которая увеличивает коррозионное разрушение оборудования или требует использования более дорогих материалов для воздухоподогревателей и дымового тракта. В зависимости от содержания серы в топливе для горелок и его цены, от степени утилизации тепла в ТП через нагрев воздуха для сжигания топлива, от снижения теплопотерь корпусом печи в окружающую среду *всегда необходимо технико-экономическое обоснование желаемого к. п. д. каждой ТП*.

Печные трубы соединяются в трубный змеевик с помощью сварных *коленчатых U-образной формы* (неразъемное соединение) или *объемных соединений* (разъемное соединение для чистки и замены горизонтальных труб). Длина

печных труб диаметром 102–325 мм и толщиной стенки 8–22 мм обычно от 3 до 18 м (через каждые 3 м). Трубный змеевик по стоимости достигает до 80–90 % от сметной стоимости ТП. Печные трубы горячекатаные бесшовные изготавливаются из дорогих жаропрочных и коррозионно-стойких сталей; особенно дороги трубы для высокотемпературных печей пиролиза углеводородов и каталитической конверсии метана. Максимальная температура стенки радиантных (реакционных) труб таких печей достигает 990–1060 и даже 1200 °С. Применяют также *пиролизные трубы* и малых диаметров (51–89 мм). Печные трубы из новых марок жаропрочных сталей (25–35 % хрома и 20–30 % никеля) изготавливают наиболее прогрессивным методом центробежного литья. *Центробежно-литые* трубы-заготовки диаметром не меньше 76 мм и длиной до 4 м сваривают в трубы большой длины с применением сложной технологии сварки.

Разработан также процесс производства жаропрочных печных труб методом *горячего прессования* диаметром 50–250 мм, толщиной до 25 мм и длиной до 15 м. Такие трубы, например, из сплава Инколой-802 (аналог – сталь Х25Н135) в 2–6 раз долговечнее центробежно-литых труб из стали типа НК-40 (аналог – сталь 45Х25Н20) в одинаковых рабочих условиях. Межремонтный пробег пиролизных печей до очередной чистки труб от кокса *может возрасти до 63 сут* вместо прежних 20 сут, простой печи при выжиге кокса может сократиться с 42–72 до 18–24 ч. Срок службы труб из сплава Инколой-802 – более 3 лет, а в аналогичных рабочих условиях трубы из стали типа НК-40 служат около 1,5 года. Нежелательным явлением эксплуатации всех печных труб является *образование на их внутренней поверхности слоя кокса*, особенно интенсивное *коксообразование* происходит в пиролизных печах и печах термического крекинга. Для очистки печных труб от кокса используют различные методы: *паровоздушный выжиг* кокса при температурах до 800 °С в сварных змеевиках или *гидравлическую и механическую чистку* внутренних стенок труб через открываемые ретурбенды с помощью специальных внутренних устройств (гидрорезаков или бойков-шарошек, вращающихся от привода с пневматической турбинкой).

Для размещения печных труб используются трубные решетки, подвески, кронштейны из жаропрочного чугуна и стали. Огнеупорная футеровка печи предназначена для защиты ее каркаса от воздействия высоких температур, внутренняя футеровка и наружная теплоизоляция снижают потери тепла в окружающую среду. Система снабжения ТП жидким и/или газовым топливом включает оборудование для подготовки, хранения, нагрева и подачи топлива. Для сжигания топлива применяются горелки и форсунки, разнообразие конструкций и тепловой производительности. В факельных форсунках для сжигания мазута производят распыление мазута водяным паром в пределах 0,3–0,8 кг пара на 1 кг мазута. В комбинированных газомазутных форсунках *можно одновременно использовать оба вида топлива*, длина факела около



3–4 м. Эксплуатируются также комбинированные горелки: инжекционная, плоскофакельная и др. Для трубчатых печей также созданы разнообразные панельные горелки беспламенного горения топлива.

Газовая горелка имеет прямоугольный каркас размером 500×500 или 605×605 мм с трубками (ниппелями), на которые насаживаются керамические призмы из смеси шамота со специальной глиной, выдерживающие температуру до 1700 °С. Керамические туннели составляют блок панельной горелки, монтируемой заподлицо с внутренней огнеупорной кладкой ТП. Горелка имеет распределительную камеру, в которой смешиваются топливный газ и подогретый воздух. Газовоздушная смесь в горячих керамических туннелях нагревается до температуры самовоспламенения и сгорает внутри туннелей (пламя есть, но оно короткое). Раскаленные туннели, обращенные торцами в топку печи, и прозрачный газовый факел дымовых газов равномерно излучают радиацией лучистую энергию на поверхность радиантных труб.

Панельные горелки, установленные в несколько рядов, образуют часть боковых стен топки. В зависимости от тепловой производительности горелки на 1 м² излучающей поверхности приходится от 400 до 1250 туннелей. В ТП панельные горелки находятся на расстоянии 0,9–1,2 м от радиантных труб (что значительно меньше, чем для факельных горелок), температура излучающей поверхности керамических туннелей достигает 1000–1200 °С. Если расстояние от панельных горелок до радиантных труб, установленных в три ряда, еще уменьшить, то ширина топки становится настолько небольшой, что печь называют условно безопасной (хотя топка есть, но ее ширина предельно мала). Используют и другие конструкции газовых горелок, отличающиеся высокой степенью (полнотой) сжигания газа при низких расходах воздуха (1,06–1,10), возможностью концентрировать лучистый тепловой поток на определенных участках радиантного змеевика (например, радиационные чашеобразные горелки, акустические горелки, беспламенные щелевые, вверные и др.)

Конструкции ТП прошли долгий путь своего развития и усовершенствования. В настоящее время применяют высокоэффективные ТП с узкими радиантными камерами, предпочтительно используют *газовые* горелки. Конвекционная камера располагается вверху, внизу, в центре, сбоку по отношению к радиантной камере, которых может быть одна, две-четыре и более. Коробчатые печи большой единичной тепловой мощности (100 МВт и более) эксплуатируются наравне с цилиндрическими ТП однокамерными небольшой тепловой мощности (0,5–14 МВт) (рис. 3.20) и многокамерными мощностью до 62 МВт, с многокамерными (3–4 радиантные камеры) вертикальными ТП установок каталитической реформинга и гидроочистки с вертикальными сварными радиантными змеевиками тепловой мощностью до 46 МВт. Использование по возможности жаропрочного бетона в печи сокращает сроки строительства, уменьшает затраты металла, при этом достигается общая экономия стоимости печей до 30 %.

В конце 1980-х годов на НПЗ и НХЗ в СССР эксплуатировалось более 3000 ТП, ежегодно строилось 70–100 новых, заменялось около 70 трубных змеевиков, устанавливалось около 10 000 горелок всех типов, при этом эксплуатировались как нестандартные крупные ТП, так и стандартные ТП девяти типовых конструкций 56 типоразмеров. Внедрялись ТП бестопочного типа с щелевыми беспламенными горелками для обеспечения к. п. д. печи до 90 %, использовалось продольное оребрение радиантных труб внутреннее (высотой 15 мм для вертикальных реакционных труб, заполненных катализатором) и наружное для увеличения равномерности распределения тепла по поверхности радиантных труб от 0,7 до 0,9, применялись горелки с принудительной подачей воздуха температурой до 220 °С. Различные конструкции воздухоподогревателей статических встроенных и выносных, а также динамических регенеративных с вращающимся ротором с насадкой из тонких рифленных стальных листов, которые попеременно проходят зону горячих дымовых газов и зону холодного воздуха, испытывались и применялись в промышленных ТП. Использовалась интеграция и комбинирование конвекционных камер нескольких ТП и другие возможные способы оптимизации теплоиспользования в ТП. Технически давно можно создать экологически чистую ТП с к. п. д. на уровне 95 % без выброса дымовых газов в атмосферу, но это решение экономически пока мало выгодно.

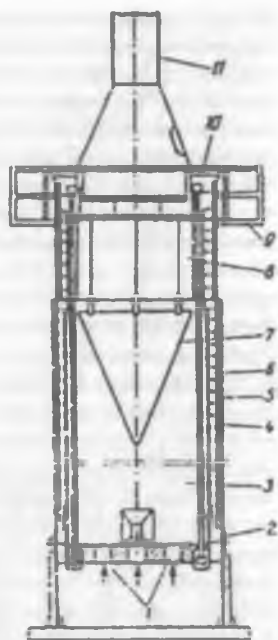


Рис. 3.20. Вертикальная цилиндрическая печь: 1 – горелки; 2 – смотровые окна; 3 – радиантная секция; 4 – кожух печи; 5 – изоляция; 6 – футеровка; 7 – излучающий конус; 8 – конвекционная секция; 9 – площадка для обслуживания; 10 – камеры стыкового крепления; 11 – дымовая труба

3.4.6. Сосуды высокого давления

В ряде важных современных производств используются высокие рабочие давление и температура: синтез аммиака 20–60 МПа и 420–500 °С, синтез метанола 20–30 МПа и 350–400 °С, синтез карбамида 15–20 МПа и 150–180 °С, полимеризация этилена в реакторах с мешалкой 150 МПа и более 180–240 °С, гидрокрекинг и гидроочистка нефтяных фракций 3–32 МПа и 250–420 °С и др. [63, 72, 73]. В химической, нефтегазоперерабатывающей

судам и аппаратам условно разделены на две группы: сосуды и аппараты сварные из углеродистых, легированных и двухслойных сталей, работающие под вакуумом, без давления или под наливом и под избыточным давлением до 10 МПа [73]; сосуды и аппараты кованые и кованосварные высокого давления (от 10 до 100 МПа) [72]. Такое разделение конструкций связано с особенностями технологии изготовления корпусов сосудов и аппаратов. При изготовлении корпуса из листовой стали путем вальцовки и сварки обечасок или штамповки элементов (днищ, полуобечасок) и их сварки основным ограничением является максимальная стандартная толщина листа: листовой прокат обычно имеет толщину до 50–60 мм для толстолистовой коррозионно-стойкой, жаростойкой и жаропрочной сталей и двухслойной коррозионно-стойкой стали и до 160 мм для листовой горячекатанной стали.

В зависимости от назначения и особенностей изготовления используют сосуды высокого давления (СВД) с монолитной стенкой (кованые, кованосварные, штампосварные) и многослойные (с концентрически расположенными слоями, рулонированные, спирально-рулонные, витые), при этом требуемая толщина стенки сосуда может быть до 0,3 м. Кованые СВД имеют монолитный корпус, изготовленный из одной поковки. Это определяет небольшие размеры СВД: внутренний диаметр не более 0,6–0,8 м и длина до 6 м. Их применяют чаще всего при давлении выше 32 МПа и высокой температуре в малотоннажных производствах. Преимуществом таких СВД является отсутствие сварных швов, требующих периодического дефектоскопического контроля и снижающих надежность СВД. Основным недостаток кованого СВД – низкий коэффициент использования металла поковки, т. е. отношения массы готового изделия к массе поковки (высокая металлоемкость изготовления). Кованосварные СВД имеют корпус из нескольких механически обработанных кованых частей, соединенных между собой кольцевыми сварными швами. Внутренний диаметр такого СВД чаще 0,6–0,8 м и реже до 1,4–1,6 м. Кованосварные элементы (крышки, днища, горловины, фланцы) сложных аппаратов высокого давления (АВД) изготавливают диаметром до 2,4 м.

Штампосварные и вальцованосварные СВД состоят из нескольких штампованных или вальцованных обечасок или полуобечасок, соединенных продольными и кольцевыми сварными швами. Такие СВД более экономичны по сравнению с коваными и кованосварными, их можно изготавливать диаметром до 5 м. Поскольку вальцевание или штамповка толстостенных элементов (при отношении толщины стенки листа к диаметру обечайки больше 0,1) затруднены, такие сосуды применяют в основном при давлении не более 20 МПа. Существенный недостаток, снижающий надежность сосудов, – наличие продольных сварных швов.

Многослойные СВД с концентрически расположенными слоями выполняют из нескольких обечасок, состоящих из относительно большого числа слоев. Обечайки сварены между собой и с концевыми элементами (днища, фланцы, горловины) корпуса кольцевыми швами. Концевые элементы изготавливают

ся из поковок или штамповок. Диффундирующие через стенку центральной внутренней обечайки газы удаляются через дренажные (контрольные) отверстия, просверленные в многослойной стенке до центральной обечайки. Преимущества этих СВД – возможность изготовления крупных аппаратов, низкие металлоемкость и стоимость, а основным недостатком являются высокая трудоемкость изготовления, большое число сварных швов, в том числе особенно нежелательных продольных швов. Производство СВД такой конструкции налажено в ряде ведущих стран мира; возможности отечественного машиностроительного оборудования для изготовления обечаек многослойных СВД практически не ограничены.

Наиболее прогрессивная конструкция *рулонированного* СВД была освоена в СССР, при этом корпус имеет одну или несколько многослойных рулонированных обечаек, сваренных между собой и с концевыми элементами корпуса кольцевыми швами (рис. 3.21). Концевые элементы изготавливают из

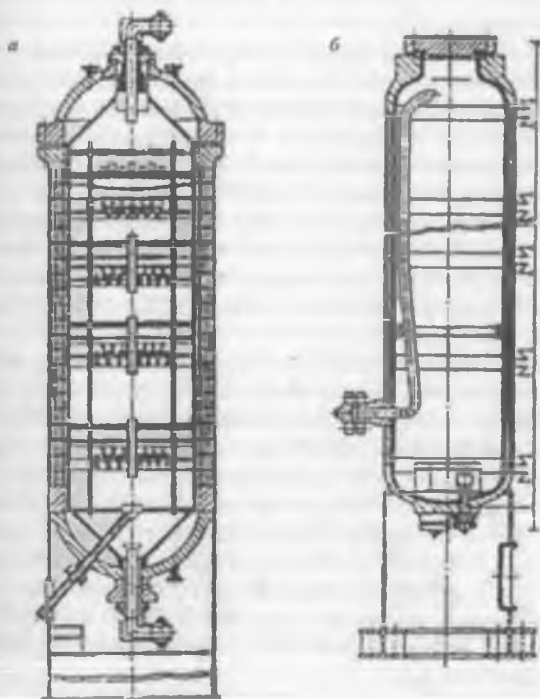


Рис. 3.21. Сосуды высокого давления:
а – реактор гидрохинона; б – колонна синтеза мочевины

поковок или штамповок. На центральную внутреннюю обечайку наматывается рулонная листовая полоса по спирали Архимеда до необходимой толщины стенки корпуса. Один конец полосы приваривается к центральной обечайке, а другой конец — к последнему внешнему слою корпуса. Обечайку наматывают на валковой машине специализированной линии сборки рулонированных обечайек. Такие СВД имеют в 1,6 раза меньшую трудоемкость изготовления, в 2 раза меньшую себестоимость в сравнении с ковано-сварными СВД.

Именно создание рулонированных СВД позволило в короткие сроки организовать в СССР изготовление крупногабаритных АД для агрегатов синтеза аммиака единичной мощности 1360 т/сут. Например, АД для синтеза аммиака при давлении 32 МПа имеет внутренний диаметр 2,4 м, высоту 32 м, толщину стенки корпуса 0,25 м и массу 550 т. Реакторы гидрокрекинга и гидроочистки тяжелых нефтяных фракций могут иметь диаметр 2–5 м, высоту от 10–24 до 40 м, толщину стенки корпуса 0,12–0,25 м и массу до 800 т и более (масса самого большого реактора гидрокрекинга 1438 т, он был спроектирован, изготовлен и поставлен японской фирмой «Kobe Steel» на НПЗ в штате Техас, США, в 2000 г.).

Спирально-рулонный СВД — сосуд, на внутреннюю цилиндрическую обечайку которого навивается по спирали с углом к оси сосуда одна или несколько листовых полос. Каждый последующий слой навивается в противоположную сторону по отношению к предыдущему слою, все кромки полос свариваются между собой, сортамент и марки материала те же, что и для рулонированного СВД. Одним из вариантов многослойной конструкции является *витой СВД*, на внутреннюю центральную обечайку которого навивается узкая стальная высокопрочная калиброванная *профильная лента*. Корпус собирают на специальном механизированном навивочном стенде, для увеличения плотности навивки профильную ленту нагревают, осевые силы передаются за счет сцепления слоев по выступам лент.

СВД можно использовать в качестве пустотелых баллонов, резервуаров, емкостей, сепараторов и др., а также в качестве корпуса для аппаратов высокого давления, внутри которых расположены реакционные, теплообменные и другие устройства. При использовании одинаковых марок сталей прочность многослойных СВД несколько выше прочности монолитного СВД вследствие применения тонкого листа с более высокими механическими свойствами. К *концевым элементам* относят фланцы, днища, горловины, крышки плоские и выпуклые, которыми заканчивается цилиндрическая часть корпуса сосуда. АД имеет *затвор* — совокупность конструктивных элементов, предназначенных для открывания и закрывания сосуда и обеспечивающих герметичность места стыка с помощью уплотнительных элементов (колец и прокладок), шпилек и гаек.

Проектные и проверочные расчеты СВД и всех его элементов выполняются по сложным методикам расчета на прочность с учетом температурных полей и термоупругих напряжений с помощью разработанных для ЭВМ про-

грам.ч. СВД представляют собой уникальные крупногабаритные конструкции с толщиной стенки корпуса до 0,3 м и высотой до 20–30 м и более, количество слоев толщиной 4–7 мм в многослойном корпусе может быть от 7 до 60, длина шпикел для фланцевых затворов достигает 1 м и более с резьбой до М200×6, где 200 мм – наружный диаметр резьбы. При изготовлении СВД применяются совершенные технологии электрошлаковой сварки и термической обработки сварных соединений, а также комплексный неразрушающий контроль качества изготовления СВД и его элементов.

3.4.7. Технологические трубопроводы и арматура

На предприятиях химической промышленности технологические трубопроводы (ТТ) являются неотъемлемой частью технологического оборудования [63, 69]. ТТ делятся на внутрицеховые (на территории технологической установки) и междцеховые. Распространены наземные трубопроводы на низких опорах, на эстакадах, в лотках и т. д. в отличие от подземных коммуникаций. Технологический трубопровод включает в себя трубы, детали (фитинги) труб и арматуру. Стандартный условный диаметр может быть от 3 до 4000 мм, стандартное условное давление – от 0,1 до 100 МПа. ТТ классифицируются на пять групп (А–Д) в зависимости от свойств транспортируемой среды и на пять категорий (I–V) в зависимости от рабочих давления и температуры среды. Например, группа А – это токсичные газы и жидкости, группа Б – горючие и активные газы, легковоспламеняющиеся и горючие жидкости, категория I для температур 350–700 °С. Для каждой группы и категории установлены определенные нормы проектирования, монтажа, эксплуатации и ремонта ТТ.

Широко применяются стальные сварные и бесшовные трубы горячекатаные, холоднокатаные и холоднотянутые. Изготавливают трубы из углеродистых сталей, низколегированных, легированных, высоколегированных, кислотоустойчивых и жаропрочных сталей. Трубы изготавливают также из меди, латуни, свинца, керамики, стекла, фарфора, пластмасс (винипласт, полиэтилен, полипропилен, фаялит и др.). Все более широко применяют титановые трубы. Внутреннюю поверхность стальных труб защищают полиэтиленом, винипластом, эмалью, стеклом, резиной (гуммирование). К соединительным деталям трубопроводов относят привариваемые колена, переходники, тройники, также используют фланцевые соединения с приварными и резьбовыми фланцами (для высокого давления). ТТ подвержены температурным деформациям, поэтому для их компенсации предусматриваются П-образные, линзовые, сальниковые компенсаторы.

ТТ укладываются на опоры, подвески, скобы, хамуты (подвижные и неподвижные). Междцеховые трубопроводы объединяются и монтируются на эстакадах – металлоконструкциях или железобетонных опорах. Арматурой ТТ, равно как и машин, аппаратов, емкостей и другого оборудования, являются заслонки, краны, вентили, задвижки, клапаны и др. При этом 80 % арма-

туры – запорная для перекрытия потока среды, регулирующая – для изменения расхода потока, защитная (аварийного действия) – для автоматического отключения ТТ или их участков, а также оборудования, фазоразделительная – для удаления конденсата из паро- и газопроводов (конденсатоотводчики), специальная – обратные клапаны, огнепреградители, предохранительные клапаны, регуляторы давления (дрессели), расходомеры, датчики и др.

Арматура включает три основных элемента: корпус, привод и рабочий орган (запорный, регулирующий и др.), состоящий из седла и перемещающегося или поворачивающегося относительно него затвора (золотника). Корпус арматуры присоединяется к трубопроводу (аппарату) с помощью чаще фланцевого, муфтового (на резьбе) соединений или реже сварки (неразъемное соединение). Герметизация сопряжения рабочего органа с корпусом арматуры обеспечивается сальниковым устройством, сильфоном, мембраной и др. Привод рабочего органа может быть ручным, электрическим, гидро- и пневматическим, комбинированным и др.

Запорная арматура объединяет краны, вентили, задвижки и заслонки. Кран имеет затвор в форме тела вращения (пробка – цилиндр и усеченный конус или шар-сфера). Затвор, имеющий отверстие разной формы, поворачивается вокруг своей оси и открывает или закрывает проход для потока. Вентили имеют затвор в виде плоского или конического диска (золотника), который перемещается возвратно-поступательно вместе со шпинделем привода относительно седла, поток под давлением поступает под золотник. В задвижке затвор в виде диска или клина перемещается вдоль уплотнительных поверхностей корпуса перпендикулярно оси потока, шпиндель может быть выдвижным или неподвижным. Для открытия или закрытия задвижек необходимо большое число оборотов шпинделя, поэтому задвижки большого диаметра обычно имеют электропривод. У заслонок затвор выполнен в виде диска, поворачивающегося на перпендикулярной потоку оси. Их используют обычно при больших диаметрах трубопровода при малом давлении потока и при низких требованиях к герметичности перекрытия потока.

Регулирующая арматура – это прежде всего регулирующие клапаны и вентили, смешительные клапаны, редукционные клапаны (дрессели) и регуляторы уровня. В системах автоматического регулирования клапаны управляют (изменяют) расходом потока в соответствии с поступающей командой (электрической или пневматической). Затворы в регулирующей арматуре выполняются в виде поднимающегося конического штока (иглы) или поворачивающегося вокруг своей продольной оси шарового или сегментного клапана.

Объем работ по монтажу ТТ в общем объеме монтажных работ при сооружении промышленных объектов весьма значителен и достигает в химической промышленности 30–40 %, а на нефтеперерабатывающих заводах – до 55–60 %.

За последние десятилетия трубопроводная арматура претерпела существенные изменения в конструкции, применяемых материалах корпуса, при-

вода и уплотнительных устройств, эксплуатационном техническом обслуживании и в выполняемых функциях (например, обеспечение технической диагностики, использование встроенного микропроцессора и др.). Современная ответственная трубопроводная арматура отвечает возросшим требованиям охраны окружающей среды, обеспечения безопасности эксплуатации промышленного производства и имеет конструктивные возможности телекоммуникационного соединения с необходимыми устройствами (расходомеры, уровнемеры, датчики, клапаны, позиционеры, контроллеры и др.) регулирования и управления для построения и эксплуатации распределенных (встроенных) управляющих систем (комплексов) для слежения (регистрации, сигнализации) за контрольными параметрами (показателями) работы технологического оборудования, а также для регулирования (управления) и оптимизации этих параметров.

Среди международных лидеров по проектированию и изготовлению трубопроводной арматуры выделяется компания-группа «Dresser Flow Control» (США) с входящими в нее фирмами «Becker Precision Equipment», «Consolidated», «Grove», «Ledeen», «Masoncilan», «Texteam», «Wheatley» и др. Всемирное признание также получила продукция фирм «Fisher Controls» и «Foxboro» (США), «Neles-Jamesbury» (Финляндия), «Sempell» (Германия), «Danfoss» (Дания), «Honeywell Control Systems» (Великобритания) и др.

Наиболее характерные особенности современной трубопроводной арматуры, сопутствующих контрольно-измерительных приборов и управляемых устройств приведем на примере некоторых ее образцов. Например, отдельные параметры распространенной арматуры названных выше фирм для магистральных нефте- и газопроводов, морских платформ и подводных установок, трубопроводов в добыче, хранении и переработке нефти и газа, для низкотемпературных (криогенных) производств, для энергетических установок (в том числе и для АЭС), а также для сред с высоким содержанием сероводорода таковы: задвижки полнопроходные шибровые литые или сварные на диаметр условный D_y 150–600 (1000) мм и давление условное P_y до 25 МПа; краны шаровые D_y 50–1500 мм и P_y до 25 МПа; краны пробковые D_y 50–600 мм и P_y до 25 МПа; затворы дисковые D_y 150–2600 мм и P_y до 1,6 МПа, а также D_y 100–600 мм и P_y до 10 МПа; заслонки поворотные D_y 80–1000 мм и P_y до 25 МПа; регуляторы давления D_y 6–100 мм и P_y до 40 МПа, при этом температура потока от минус 60 до 200 °С, температура окружающей среды от минус 60 до 50 °С.

Для низкотемпературных установок арматура специального исполнения выдерживает температуру потока минус 140 – минус 200 °С и ниже даже до минус 270 °С; специальная арматура может выдерживать рабочую температуру до 600 и даже 800 °С. Наибольший прогресс наблюдается в конструкциях регулирующих клапанов. Например, универсальный автоматический регулирующий клапан «Camflex» фирмы «Masoncilan» представляет концепцию, внедрение которой позволило совершить радикальные изменения в промыш-

ленности. Эксцентрически поворачивающийся сегментный затвор позволяет сочетать преимущества вращательного движения с лучшими свойствами традиционных подъемных плунжерных регулирующих клапанов. Сегментный затвор, обеспечивающий герметичное перекрытие прохода клапана, при соприкосновении плунжера-затвора с седлом корпуса *удаляет* (шабрирующий эффект) с *уплотнительных поверхностей* образующиеся механические твердые частицы (песок, кокс и др.), слой кристаллизующегося или полимризующегося вещества, а также волокнистого материала (например, целлюлозная масса до 8–19 %) из проходящих загрязненных потоков. Возможно применение клапана для температур потока от минус 200 до 400 °C.

Современные регулирующие клапаны и относящиеся к ним контрольно-измерительные приборы всегда имеют сертификацию ISO 9000, что гарантирует герметичность клапана по классам IV (0,01 % от пропускной способности), V и даже VI по стандарту ANSI B16.104 (Американский национальный институт стандартов); наличие *дублирующих* (двойных) *сальников* уплотнения плунжера для полного исключения утечки рабочего потока в окружающую среду; эффективность *антишумовых затворов* и *устройств* для уменьшения кавитации и вибрации; *широкий диапазон регулирования потока* (100:1 или 150:1); применение *дорогих материалов* при эксплуатации в агрессивных, высокотемпературных или низкотемпературных потоках (в том числе с большим содержанием сероводорода) и в агрессивной окружающей среде, а также для уменьшения эрозии корпуса и затвора при работе на средах, содержащих твердые включения.

Для регулирующих клапанов микрорасхода с настраиваемой пропускной способностью серии «Varipak» фирмы «Masoncilan» диапазон регулирования может быть 200:1 и 500:1 для D_y 15–25 мм и P_y до 25–42 МПа, а температура потока – от минус 200 (270) до 350 °C. Регулирующие многоступенчатые антикавитационные клапаны высокого давления с затвором лабиринтного типа «Masoncilan» уменьшают эрозию внутри корпуса и шум при дросселировании жидкостей высокого давления, а затвор типа «VRT» (Variable Resistance Trim) имеет набор пластин с отверстиями, смещенными друг относительно друга. Число отверстий в пластинах увеличивается по ходу потока, что приводит к плавному высокоточному регулированию расхода потока без кавитации, при этом D_y 25–150 мм и P_y до 10–42 МПа, а диапазон регулирования 50:1 для D_y 25–50 мм и 100:1 для D_y 80–150 мм.

С 1986 г. фирма «Neles-Jamesbury» успешно применяет принцип «Q-Trim» (Quiet – успокоитель, Trim – регулятор) – поворотный самоочищающийся сегментный клапан (затвор) с успокоителем в виде набора пластин с отверстиями для многоступенчатого плавного снижения давления потока, при этом с поворотом сегментного затвора поворачиваются на такой же угол успокоительные пластины (в этом особенность патента фирмы). Принцип «Q-Trim» уменьшает эрозию на 90 %) и возможность серьезного повреждения клапана и тру-

бопровода, а также существенно *снижает шум* (на 20–30 дБ). Срабатывание клапана происходит быстрее (например, производственный цикл уменьшается на 3 мин), увеличивается диапазон регулирования даже на малых расходах потока, т. е. при малых углах открытия затвора клапана, повышается пропускная способность клапана, расширяются эксплуатационные возможности одного и того же типа (модели) клапана, уменьшается количество типоразмеров клапанов на одной технологической установке, упрощается техническое обслуживание и ремонт таких клапанов.

Размеры клапана обычно *в 2–3 раза меньше* по сравнению с традиционными плунжерными подъемными клапанами, уменьшается также масса клапана, количество опор и др. Срок службы клапана *увеличивается в 4–5 раз* за счет снижения эрозии, применения износостойких материалов, упрощения конструкции деталей и узлов клапана и повышения надежности их эксплуатации и др. Клапаны не требуют технического обслуживания *в течение 3 и более лет*, они могут быть изготовлены также *в огнестойком исполнении* в соответствии со стандартами по пожаропрочности API 607 (США) или BS 6755 (Европейский союз). Этим качеством редко обладают даже современные моделируемые регулируемые клапаны, хотя данный фактор завоевывает все большее внимание наиболее современных НПЗ, НХЗ и энергетических объектов в мире.

Применяются также *конструкции со сферическим клапаном «Q-Ball»*, которые долгое время работают без технического обслуживания. Клапаны аварийного действия (АД) с возможностью их проверки на линии отличаются *высокой надежностью* на быстрое срабатывание (нормально открыто или нормально закрыто) в аварийной ситуации (например, возникшая неисправность на линии, пожар и др.). Такие клапаны применяются для местного использования, а также для автоматического использования с пульта управления технологической установки (цеха). Клапаны АД отличаются повышенной герметичностью, высокой износостойкостью, пожаропрочностью и огнестойкостью (клапана и его привода). Проверка системы клапанов может проводится регулярно по сигналу из диспетчерской или *в режиме самодиагностики*.

Например, клапаны аварийного сброса газового потока на факел или прямого выброса в атмосферу нормально закрыты около 99 % времени эксплуатации. Протечки газового потока при этом представляют или потери дорогого продукта, или выбросы вредных (и даже ядовитых) потоков, что недопустимо. При внезапном срабатывании (открытии) клапана АД высвобождается большая энергия, порождающая шум, кавитацию и вибрацию, чему клапан должен противостоять. Поворотные заслонки с плоским диском эллиптической формы обеспечивают также высокую герметичность как при регулировании, так и при полном перекрытии (отсечка) потока с D_y 125–1200 мм и P_y до 2,5 МПа. Мембранные приводы с возвратной пружинной для управления

ме отсечки потока даже при минимальном давлении питания привода. Для

управления клапаном агентом питания может быть не только воздух давлением до 0,7 МПа, но и газ, вода, нефть, нефтепродукт или другая среда, совместимая с материалом привода.

Современные конструкции специальных устройств, устанавливаемых на трубопроводах и связанных обычно с регулируемым клапаном, также сильно изменились. Например, ультразвуковой расходомер жидкости комплектуется акустическим денсиметром для измерения плотности и вычислительным устройством для определения объемного и массового расхода и массы жидкого потока, в том числе с нарастающим значением. При этом обеспечивается архивирование данных в течение года, местные и дистанционные измерения, передача показаний дистанционно и подключение к компьютеру, повышенная точность (0,15–0,35 %), взрывозащищенное исполнение для использования во взрывоопасных зонах.

Датчик-контроллер уровня фирмы «Masonelan» действует по принципу буюк–торсионная трубка, при котором уровень жидкости изменяет массу буйка и поворот стержня в магнитном поле с изменением электрического тока в измерительном контуре. Аналоговый сигнал преобразуется в исключающий ошибки цифровой, который может быть обработан встроенным микроконтроллером. Цифровой датчик или контроллер уровня обеспечен телекоммуникацией выходного сигнала, он сочетает простоту калибровки и регулировки с высокими техническими характеристиками. Оператор имеет дистанционную или местную связь с устройством, что позволяет выполнять его калибровку, настройку сигнализации и другие действия, не покидая операторского помещения. Контроллер уровня способен посылать управляющий телекоммуникационный сигнал регулирующему клапану для автоматического управления уровнем жидкости в любом аппарате или другом оборудовании. Интеллектуальные функции устройства: самонастройка сглаживающего эффекта при быстрых колебаниях уровня жидкости, настраиваемая сигнализация низкого и высокого уровня жидкости; настраиваемый «отказобезопасный» выходной сигнал; непрерывная самодиагностика для датчика уровня; непрерывная запись получаемых данных; цифровая компенсация температуры окружающей среды; сохранение последних данных настройки и калибровки в энергонезависимой памяти даже в случае отказа подачи электропитания; сохранение и демонстрация случившихся неполадок; имитация выходного сигнала для проверки контура. Устройство может эксплуатироваться при температуре окружающей среды от минус 40 до 80 °С и для температуры рабочей среды от минус 210 до 450 °С, а также для диапазона плотности жидкости от 0,2 до 1,4. Электронная головка устройства может быть изготовлена в искробезопасном и взрывозащищенном исполнении, а также с необходимой пылевлагозащитой.

Современные конструкции регулирующих клапанов и другой арматуры позволяют использовать их в качестве привода для поддержания высокого уровня (снижение колебательности, высокая точность, быстродействие, ши-

рокий диапазон, обработка и сохранение данных, самодиагностика), а также для новых возможностей и функций с включением их в контуры контроля, регулирования и управления с помощью микропроцессора-контроллера в распределенных системах автоматического управления технологическими процессами. Такие интеллектуальные самоуправляемые и самодиагностирующие системы используют цифровые контроллеры, которые еще более повышают надежность и безопасность технологических процессов.

3.4.8. Конструирование безопасного оборудования

Конструирование и проектирование безопасного оборудования для химических и нефтехимических производств, равно как и для энергетических производств и другой ответственной техники, осуществляются государственными отраслевыми проектными организациями (институтами, компаниями, фирмами и т. п.) [1, 5, 39, 63, 69, 73, 74]. Среди проектных и научно-исследовательских институтов отрасли один назначается (является) *главным* по разработке отдельных технологических процессов или отдельного оборудования. Современные заводы – весьма сложные и дорогостоящие комплексы разнообразных производств и обслуживающих их объектов.

В проектировании нового завода, а также в расширении и реконструкции действующего завода всегда участвуют несколько государственных проектных институтов. Один из них назначается *генеральным проектировщиком* завода, а остальные являются *субподрядчиками*, которые *только по заданиям* генерального проектировщика выполняют проекты отдельных объектов завода или разрабатывают отдельные части проекта. Генеральный проектировщик и субподрядные проектные институты в лице своих руководителей и непосредственных исполнителей несут *ответственность административную и уголовную* за проектные ошибки, за некачественное, нестандартное исполнение проектной документации, повлекшие аварии, жертвы и материальный ущерб во время эксплуатации промышленных производств. При поставках (продаже) продукции, оборудования или комплектных технологических установок на экспорт требуется *международная сертификация не только продукции, но и проектной организации и предприятия-изготовителя* в целях доказательства партнеру-покупателю *соответствия* продукции международным требованиям на качество продукции, *патентную чистоту* разработки и другим требованиям международных стандартов (МС) и, в частности, ИСО серии 9000.

В основе разработки новой техники, ее изготовления, эксплуатации и ремонта лежит стандартизация и ее разновидности – унификация и типизация. *Стандартизация* устанавливает комплекс норм, правил и требований к объекту стандартизации. *Объектами стандартизации* являются продукция, нормы, правила, требования, *методы расчета*, термины обозначения и т. п., имеющие многократное применение в науке, технике, промышленности, строи-

тельстве, на транспорте и в других сферах жизнедеятельности общества, а также в международной торговле. Показатели, нормы, характеристики, требования, устанавливаемые стандартами, должны соответствовать передовому отечественному и мировому уровню науки, техники, производства и учитывать рекомендации международной организации по стандартизации ИСО (ISO).

Унификация призвана сокращать разнообразие элементов без сокращения многообразия вновь создаваемых систем. При унификации уменьшают число изготавливаемых *типоразмеров* изделий одинакового функционального назначения, сокращают разнообразие размеров (диаметры отверстий, размеры резьб и др.), сужают перечень используемых марок материалов в изделии, разновидностей проката и др. *Типизация* предполагает разработку типовых решений, конструкций, проектов, процессов и т. п. и их многократное использование, например типовой проект технологической установки, агрегата, машины, оборудования и др.

В 1925 г. в СССР были введены общесоюзные стандарты (ОСТ). ГОСТ – государственный стандарт для всей территории страны и всех отраслей. Первый ГОСТ введен в 1968 г. К началу 1985 г. в СССР действовало уже более 26 000 ГОСТов. История международной стандартизации начинается с учреждения в 1906 г. Международной электротехнической комиссии (МЭК). Россия вступила в МЭК в 1914 г., а СССР – в 1921 г. МЭК охватывает электротехническую и радиоэлектронную отрасли промышленности и частично приборостроение, а ИСО (ISO) – все прочие области, в частности машиностроение. *ИСО была создана в 1947 г.*, до нее была аналогичная международная ассоциация по стандартизации (ИСА) с 1926 г. до 1941 г. СССР вошел в ИСО с начала ее работы. Сейчас ИСО объединяет более 100 стран, которые производят более 90 % мировой промышленной продукции. В Уставе ИСО записано: «Целью организации является содействие развитию стандартизации в мировом масштабе для облегчения международного товарообмена и взаимопомощи, а также для расширения сотрудничества в области интеллектуальной, технической и экономической деятельности». *ГОСТы всегда использовали терминологию и рекомендации ИСО.*

В комплекс нормативно-технических документов (НТД) входят стандарты государственные (ГОСТ), стандарты отраслевые (ОСТ), технические условия (ТУ) на отраслевые требования к конкретным типам, маркам, артикулам продукции, а также стандарты предприятий (СТП). Комплекс государственных стандартов по единым правилам и положениям о порядке выполнения, оформления и обращения конструкторской документации объединен в Единую систему конструкторской документации. Действуют Единая система технологической документации, Единая система технологической подготовки производства и ряд других государственных систем стандартов. В комплекс НТД входят также руководящие документы (РД), утверждаемые обычным Государственным стандартом страны. К РД относятся методические указания, правила, инструкции и др. *Все НТД унифицированы по структуре, содержанию, оформлению.* Тенденция развития нормативного обеспечения состоит в усилении роли НТД

предприятия, обеспечивающей адаптацию НТД на продукцию к специфике современного рынка и возможностям предприятий. Требования ГОСТов становятся *нижним допустимым уровнем требований* к качеству и надежности, вносимых в НТД предприятий. Вторая тенденция связана с использованием зарубежного опыта и *нового подхода* к контролю и обеспечению качества, который в наибольшей степени *отражен* в международных стандартах МС ИСО серии 9000 – Система менеджмента качества (Quality Management Systems), версии 1987, 1994, 2000, 2005, 2008 гг. [67, т. 7].

Сущность этого подхода состоит в том, что поставщик (продавец) гарантирует *высокое качество* продукции *не только за счет ее испытаний и контроля*, но и *демонстрацией* потребителю (покупателю) *всей организации работ* по управлению и обеспечению качества. Система МС ИСО серии 9000 включает следующие базовые стандарты: ИСО 9000 (основные принципы и словарь) – своего рода справочник по назначению и области применения этих стандартов, ИСО 9001 – требования к проектированию и поставке продукции, ИСО 9002 – требования к контролю технологических процессов, ИСО 9003 – требования к выявлению любых несоответствий продукции при контроле продукции и ее испытаниях, ИСО 9004 – руководящие указания по улучшению качества. Основные области применения систем качества по МС ИСО серии 9000 следующие: в контрактных ситуациях – для оценки способности предприятия-поставщика обеспечить качество продукции в соответствии с требованиями контракта; на совместных предприятиях (СП) – для обеспечения единства взглядов сторон на все виды работ по качеству; на предприятиях, планирующих экспортные поставки, – для оценки готовности к таким поставкам; при международной сертификации – как неперемное условие выдачи сертификата на соответствие продукции международным требованиям.

Качество продукции – это комплекс показателей, характеризующих важнейшие технико-экономические характеристики продукции (масса, размеры, свойства, мощность, производительность, безотказность, долговечность, ремонтнопригодность, сохраняемость, срок службы, безопасность, надежность, контролеспригодность, стоимость, патентная чистота, технический уровень продукции, металлоемкость, расход энергии, экологичность и др.). Зарубежный опыт показывает, что для обеспечения высокого качества и надежности продукции недостаточно только повышать эффективность методов и средств контроля качества. Оказывается, необходимо применять определенные методы *еще на стадии разработки* самого изделия, чтобы его высокое качество было *заведомо обеспечено* при изготовлении и эксплуатации, т. е. методы *перехода на бездефектное изготовление* изделия и надежную, безопасную и безотказную его эксплуатацию.

Также проводится *экологическая сертификация* промышленных предприятий, производящих продукцию, соответствующую международным стандартам ИСО серии 14000 (1996, 2004 гг.). Эти стандарты

требуют, в частности, создания и использования систем *экологического менеджмента* (Environmental Management Systems). Проблемам повышения энергоэффективности и энергосбережения предприятий посвящается международный стандарт ИСО 50001:2010, который требует создания и использования систем *энергоменеджмента* (Energy Management Systems). Основная задача этого стандарта – обеспечение постоянного *поиска источников энергосбережения, энергодиагностика* на действующих предприятиях и на ее основе обязательное, плановое внедрение технических и экономических средств дополнительной экономии энергии при производстве продукции. Международная сертификация производства и его продукции – это не мода или прихоть международного сообщества, а практически единственная возможность производителей быть на мировом рынке любых товаров (продукции) и услуг.

С 1999 г. действует также международная сертификация по обеспечению охраны здоровья и безопасности персонала (Occupational Health and Safety Management Systems) – международный стандарт OHSAS 18001:2007. Межправительственное подразделение (программа) Организации Объединенных Наций по промышленному развитию (UNIDO) совместно с Экологической программой ООН (UNEP) начали в 1994 г. реализацию Программы чистого производства (Cleaner Production Concept) по *внедрению более чистого производства*, по развитию культуры промышленного менеджмента и выработки конкретных решений для устранения недостатков в *экологической эффективности* промышленных предприятий (Environmental Efficiency) в отличие от привычного термина экономической эффективности (Economic Efficiency).

Таким образом, *качество и безопасность оборудования* на стадии его конструирования и проектирования закладываются и *гарантируются* обязательным использованием действующих стандартов на конструкции оборудования и всех его элементов, на применяемые материалы для их изготовления, методы расчета всех элементов оборудования, технологию изготовления, хранения и транспортировку, монтажные и пусковые (наладочные) работы, эксплуатацию и техническое обслуживание и ремонтные работы. Стандарт – *гарант* качества и безопасности оборудования и предприятия в целом.

В настоящее время для ведения химико-технологических процессов применяют преимущественно стальные сварные аппараты и сосуды высокого давления (СВД), на проектирование, изготовление, освидетельствование (испытание) и эксплуатацию которых распространяются требования ряда стандартов и Правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, Госгортехнадзора страны, в которых указываются для разных групп аппаратов по классам опасности рекомендуемые конструкционные материалы для изготовления всех элементов аппарата и трубопроводов (обечайки, днища, крышки, решетки, трубы, фланцы, крепежные детали, сварочные материалы, прокладочные и набивочные материалы и др.).

Используются *стандартные методы* проектных и проверочных *механических расчетов* на прочность и устойчивость от внутреннего избыточ-

ного или наружного давлений и от внешних нагрузок (силы тяжести, ветровых, сейсмических и др.) всех элементов аппарата с целью определения геометрических размеров (диаметр, толщина стенки и т. п.) элементов аппарата [72–74]. Прочностные расчеты выполняются с учетом упругих и пластических деформаций и при необходимости с проверкой усталостной прочности (циклической долговечности) при многократной статической нагрузке (при числе циклов нагружения до 1000, более 1000 и до 500 000 за весь срок эксплуатации аппарата). Длительность температурного воздействия (200–500 °С и выше) на металл сосудов высокого давления может достигать 100 000 ч и более. В ГОСТах приводятся требования по выбору расчетного давления, расчетной температуры, допускаемых напряжений разных сталей, коэффициентов запасов прочности материалов и сварных швов, прибавок на коррозию и эрозию и др. Прочностным расчетам предшествуют *технологические расчеты* материальных балансов (по всем компонентам смеси и по всем потокам) аппарата, а также расчеты тепловые и гидравлические. Технологические и механические расчеты взаимосвязаны, поэтому обычно приходится выполнять *много вариантов этих расчетов*, ответственные расчеты осуществляются *только с применением совершенных программ на ЭВМ*.

Для изготовления оборудования применяют *углеродистые стали* (ВСт3, сталь 20 и др.), *низколегированные стали* повышенной прочности (16ГС, 09Г2С, 10Г2 и др.), *высоколегированные аустенитные стали*: нержавеющие (08Х13, 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т и др.), жаростойкие (12Х17, 12Х18Н10Т и др.), жаропрочные (20Х13, 20Х23Н18 и др.), а также стали двухслойные с плакирующим слоем толщиной 2–4 мм из высоколегированных сталей, где буквы Г, С, Х, Н, М, Т обозначают соответственно легирующие элементы: марганец, кремний, хром, никель, молибден, титан, а цифра после буквы – содержание элемента в процентах; отсутствие цифры после элемента означает его содержание менее 1,5 %; первые две цифры до первой буквы указывают содержание углерода в сотых долях процента. Высоколегированные стали применяются для рабочих температур от минус 253 до 600 и даже до 1100 °С без ограничений по рабочему давлению. Для изготовления отдельных элементов аппаратов используют титан, тантал, ниобий, цирконий, титановые и бериллиевые сплавы. Медь, латунь, алюминий и его сплавы являются также основными конструкционными материалами для изготовления аппаратуры для работы при отрицательных температурах до 253 °С. Для изготовления некоторых химических аппаратов для целого ряда коррозионных сред иногда применяют *неметаллические материалы*, такие как пластмассы: винипласт, фторопласт, фалит и др., стеклопластики, углеродистые материалы, керамика, фарфор, композиционные материалы и др. Для борьбы с коррозией химическое оборудование может защищаться различными внутренними *покрытиями* (эмаль, полимеры, резины и др.) и *футеровкой*, наружной окраской и изоляцией [63, 69, 72, 73].

Обечайки, днища (эллиптические, полушаровые, сферические, конические), крышки отъемные, люки, штуцеры, рубашки, фланцевые соединения, прокладочные материалы и другие элементы аппаратуры стандартизованы, их расчет также выполняется согласно стандартным методикам. Прочность и герметичность (плотность) аппаратов, работающих под давлением, гарантируются прочностными расчетами и периодическими освидетельствованиями — испытаниями гидравлическими или пневматическими по плану согласно требованиям нормативной документации. Во время работы аппаратуры проводятся плановый внешний осмотр и контроль ответственных элементов оборудования (сварные швы, фланцевые и другие соединения, сальниковые, торцовые и другие уплотнения машин, арматуры и т. п.). Во время плановых остановок оборудования для технического обслуживания, текущего, среднего и капитального ремонтов проводятся осмотр и контроль (внешний и внутренний) всех деталей и узлов оборудования.

Для предупреждения взрыва необходимо исключить одновременное действие двух факторов: образования взрывоопасной среды и возникновения источника инициирования взрыва (достаточно высокой температуры, искрения электрооборудования и электроустройств, статического электричества, открытого пламени, искры при соударении металлов и др.). При этом рассматривается возможность возникновения взрывоопасных условий как внутри оборудования, так и в окружающей аппараты среде. Предупреждение возможности взрыва внутри аппаратов достигается путем поддержания рабочей среды вне области концентрационных и температурных пределов воспламенения согласно ГОСТу. Взрывозащита аппаратов обеспечивается также установкой на них стандартных предохранительных устройств (клапанов, мембран, автоматических систем подавления взрывов).

Показатели пожаро- и взрывоопасности горючих газов, жидкостей и некоторых твердых веществ, наиболее часто встречающихся в производствах химической и нефтехимической промышленности, приводятся в нормативной документации по четырем классам опасности. Классификация помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности в зависимости от характеристик перерабатываемых веществ и материалов также строго нормализована на пять категорий помещений. Правила устройства электроустановок выделяют шесть классов взрывоопасных зон, для каждой из которых применяются электрооборудование в специальном стандартном исполнении, причем используется международная маркировка взрывозащищенного электрооборудования. Должна также обеспечиваться взрывозащита без внешних искрящих элементов всех электроаппаратов и приборов (освещение, телефон, контрольно-измерительные приборы, датчики, коммутации кабелей и др.).

Защита аппаратов от превышения давления надежно осуществляется с помощью различных предохранительных устройств (ПУ), работающих по принципу сброса из аппарата излишнего количества среды. Источником аварийного роста давления в аппаратах могут являться внезапные и не преду-

смотренные рабочим процессом случаи: приток в аппарат рабочей среды (пар, газ, жидкость) при закрытом выходе из него, чрезмерный нагрев среды в аппарате за счет внезапной интенсификации реакции, взрыв среды в аппарате. Причинами же таких явлений бывают, например, ошибки персонала, отказ запорно-регулирующей арматуры, отказ системы автоматического управления, разрушение внутренних устройств аппарата (трубы, змеевики, охлаждающие рубашки и др.), замерзание хладагента — охлаждающей воды, выход из-под контроля химических реакций с большим выделением тепла и др.

Выбор ПУ осуществляется именно на такие экстремальные условия, расчет ПУ выполняется строго по стандартному методу Правил Госгортехнадзора. ПУ подразделяются на две основные группы: многократно используемые устройства — предохранительные клапаны (ПК) разной конструкции с самодействующим чаще тарированным пружинным замыкающим элементом, время их открытия обычно 0,008—0,040 с; одноразового действия — предохранительные мембраны (ПМ), имеющие специально ослабленные элементы с точно рассчитанным порогом разрушения по давлению. ПУ должны устанавливаться с таким расчетом, чтобы в первую очередь из аппаратов удалялась парогазовая фаза. На вертикальных аппаратах ПУ устанавливаются на штуцерах верхнего днища или в местах наибольшего скопления паров и газов. Однако в некоторых ректификационных колоннах с числом тарелок более 40 ПУ устанавливаются в нижней (кубовой) части аппарата, так как именно в этой части аппарата давление больше, чем вверху колонны. Для обеспечения требуемой герметичности аппаратов в местах выхода валов перемешивающих устройств (мешалок) наиболее широкое применение нашли торцовые и сальниковые уплотнения.

При проектировании химического оборудования одним из важнейших вопросов является *выбор материалов* для оборудования и его *защита от коррозии* [75, 76]. Продолжительность межремонтных пробегов технологических установок в значительной степени определяется *коррозионной стойкостью* оборудования. В основном из-за коррозии сталей происходят *внеплановые остановки*, аварии и, как следствие, потери сырья, металла и готовой продукции. Так, в США годовые потери только от коррозии оборудования НПЗ составляют около 1 млрд долл., а в химической и нефтехимической промышленности США они превышают 3,5 млрд долл. На химических заводах Японии около 50 % всех аварий происходит из-за коррозионного разрушения металла. В нефтегазовых технологиях 70 % отказов происходит по причине *коррозионных повреждений* [75, 76].

За рубежом межремонтный пробег установок первичной переработки нефти составляет от 3 до 5 лет, в СССР он был равен 11—12 мес и только в некоторых случаях — 24 мес. В результате коррозионных повреждений производилось обычно более 20 внеплановых остановочных ремонтов установок первичной переработки нефти в течение года. В нефтяных топливах и маслах *раскислитель* составляет до 90 % механических примесей, которая является

абразивом, вызывающим усиленный износ двигателей внутреннего сгорания и других машин. Ежегодные потери на трение и износ в США превышают 100 млрд долл., а в ФРГ – 17 млрд долл. Износ – одна из главных причин отказов динамического оборудования и необходимости его ремонта. До 80–90 % трибологических (трущихся) сопряжений (пар) динамического оборудования выходят из строя вследствие их износа [25].

Стоимость технического обслуживания и ремонта различной техники за весь срок ее службы может быть в 3–10 раз больше стоимости изготовления этой техники. Поэтому именно на *стадии проектирования* обоснованный выбор материала статического и динамического оборудования, а также конструкций и материала трибологических (трущихся) сопряжений может снизить громадные потери от коррозии и износа. Соответствующее техническое обслуживание техники с применением диагностических средств также может способствовать снижению таких потерь. В передовых странах давно перешли на *эксплуатацию нефтегазоперерабатывающего оборудования непрерывно в течение до трех лет без остановки на ремонт*. Этому способствовали как *усовершенствование конструкций* оборудования, использование дорогих высококачественных материалов, так и *качественное техническое обслуживание* оборудования на основе *заблаговременного выявления предвестников отказов* [67]. Предвестники отказов – это различной природы *физические эффекты* (тепловые, вибрационные, акустические и др., микрочастицы износа материалов трущихся пар в анализируемом масле и т. д.), которые с высокой вероятностью наступают за определенное время еще до появления самих отказов. Предвестники отказов выявляются с помощью совершенных средств *технической диагностики*.

3.4.9. Коррозия

Коррозия – самопроизвольное разрушение твердых тел (металлов), вызванное химическими и электрохимическими процессами, развивающимися с поверхности тела при его взаимодействии с внешней коррозионной средой. Сложность технических проблем по коррозии нефтегазоперерабатывающего оборудования рассмотрим кратко по группам основных коррозионных процессов [32, 72, 75, 76]. Коррозионному разрушению подвержены также бетон, строительный камень, дерево, некоторые пластмассы, резины и др. В результате коррозии ежегодно в мире теряется около 10 % общего количества выплавляемых черных металлов (чугуны и стали). **Коррозионная стойкость** материалов и сама коррозия определяются **скоростью коррозии**, т. е. массой материала, превращенной в продукты коррозии с единицы поверхности в единицу времени, либо толщиной разрушенного слоя в миллиметрах в год.

Простейший тип коррозии – **общая (равномерная) коррозия** (в том числе *атмосферная коррозия*) как равномерное поверхностное растворение, уменьшающее толщину материала, но не влияющее обычно на его физико-хими-

ческие и механические свойства. Таковым является *ржавление* с образованием ржавчины – поверхностного слоя частично гидратированных оксидов железа и некоторых его сплавов в результате коррозии, вызванной действием кислорода и влаги (воды). При *точечной (локальной, местной) коррозии* степень неравномерности велика: на большинстве почти неповрежденной поверхности с большой скоростью развиваются глубокие точечные поражения, приводящие иногда к сквозной перфорации стенок оборудования. Коррозия металлов может происходить и в виде появляющихся узких глубоких канавок вдоль сварных швов – *ножевая (локальная, местная) коррозия*.

Часто коррозионное разрушение образуется на границе зерен металла. Тогда связь между зернами ослабевает, резко ухудшаются локальные механические свойства металла, что приводит к растрескиванию слоя материала, особенно если материал находится в *напряженном состоянии*. *Динамические (циклические) нагрузки* также порождают сложные формы коррозии: *коррозионно-усталостную*, *кавитационную* и др. В отдельных случаях коррозионная среда заметно изменяет состав и свойства материалов, что чаще всего случается для органических конструкционных и прокладочно-уплотнительных материалов (пластмасс, резин и др.), но иногда наблюдается и для сталей, например при коррозии, осложненной наводороживанием, поглощением или потерей углерода, азотированием и др.

Действие одинаковой коррозионной среды может быть различным в зависимости от температуры и давления в аппарате, скорости потока, конструктивных особенностей оборудования (наличие застойных зон, узких щелей и зазоров, концентраторов напряжений, участков эрозийного износа и др.). Нефти и газовые конденсаты разных месторождений могут существенно различаться не только по химическому и фракционному составу, но и по *коррозионной агрессивности*, т. е. по содержанию серы, сероводорода, меркаптанов (тиолов), нафтеновых кислот, смол, асфальтенов, хлорорганических соединений, различных солей (хлоридов, карбонатов, сульфатов, сульфидов) и др. Такое же различие имеется и для углеводородных газов, добываемых на разных газовых и газоконденсатных месторождениях, а также для газов, получаемых в результате заводских процессов переработки нефти и газа.

Хлориды натрия, кальция и магния, присутствующие в пластовой воде при добыче нефти, вызывают *общую и локальную коррозию* оборудования *электрообессоливающих установок (ЭЛОУ)*. Даже их небольшое остаточное содержание в обессоленной нефти способствует образованию в процессе переработки нефтяных фракций еще более сильного коррозионного агента – хлороводорода HCl. Выделение HCl происходит и из нафтеновых кислот, а также из хлорорганических соединений смолисто-асфальтеновых веществ. Хлориды и хлороводород вызывают общую и локальную (точечную) коррозию углеродистых и хромистых сталей. Хлориды опасны также и для аустенитных сталей (с большим содержанием хрома, никеля и марганца): они вызывают *точечную коррозию (питтинг)* и *коррозионное растрескивание*.

Серосодержащие соединения нефти и газа определяют главную причину сильного коррозионного разрушения оборудования. В нефти фактически примерно в 10–12 раз больше серосодержащих соединений по сравнению с результатами первичного химического анализа. Свободная сера появляется в бензиновых фракциях высокосернистых нефтей и в продуктах крекинга, поскольку она содержится в некоторых нефтях, но при температурах до 120 °С свободная сера не разрушает черные металлы. Наиболее агрессивными коррозионными агентами на всех стадиях первичной и вторичной переработки нефти являются сероводород H_2S и меркаптаны (тиолы). Во время переработки нефти и газового конденсата при температуре выше 200 °С начинается выделение H_2S . Так, например, при температурах переработки выше 350–400 °С агрессивность многих нефтей заметно увеличивается, что не является только влиянием высокой температуры, а происходит из-за дополнительного образования H_2S при термическом и каталитическом крекинге, каталитическом риформинге и гидрокрекинге из-за термической и каталитической деструкции тиолов, сульфидов, дисульфидов. Первоначальное содержание меркаптанов в нефти и газовом конденсате также невелико, но они могут дополнительно образовываться из серосодержащих соединений в процессах вторичной переработки нефтяных и газовых фракций.

Содержание диоксида углерода CO_2 в пластовой воде может быть до 50–400 мг/л, из-за чего коррозионная агрессивность нефтяных эмульсий может повышаться вдвое с появлением точечной коррозии, а в присутствии H_2S – наводороживания металла. При сжигании сернистых топлив (мазута и газа) происходит образование агрессивных оксидов серы SO_2 и SO_3 и сернистой кислоты H_2SO_4 , а соединения тяжелых металлов, особенно ванадия, в зольных отложениях приводят к сильной коррозии печных труб. Небольшие количества азотсодержащих соединений в нефти при вторичных процессах каталитического крекинга, гидроочистки и гидрокрекинга гидрируются с образованием аммиака NH_3 , аминов и др. Механические примеси (частицы глины и горных пород, осадочных пород, катализатора, накали, кокса, продуктов коррозии и др.) содействуют эрозионному разрушению оборудования при движении загрязненных потоков с большой скоростью, а также появлению локальной коррозии под слоем отложений механических примесей.

Коррозионная устойчивость (КУ) металлов и **коррозионная активность (КА)** сред приблизительно могут быть оценены глубиной **коррозионного проникновения (КП)** в миллиметрах в год. Например, при КП, равном 0,001 мм/год, считают характеристику устойчивости металла КУ полностью устойчивой, а КА отсутствует. Для КП в пределах 0,01–0,05 мм/год КУ считается устойчивой и КА – средней; при КП, равном 0,1–0,5 мм/год, КУ считается пониженно устойчивой и КА – повышенной и т. д. до КП до 10 мм/год, когда КУ неустойчивая и КА очень высокая. Одновременно присутствие в жидкой фазе сероводорода H_2S и хлороводорода HCl (или хлоридов) приводит к сильной коррозии материала оборудования ЭЛОУ (до 8 мм/год) с проявлением серово-

дородного коррозионного растрескивания (СКР) или коррозионного расслоения металла. В то же время хорошо обезвоженная и обессоленная нефть при температуре ниже 260 °С практически не оказывает воздействия на металл, скорость коррозии углеродистой стали не превышает 0,05 мм/год. Однако в присутствии сероводорода в аналогичных условиях скорость коррозии может возрасти до 1 мм/год, а при наличии кислорода – до 0,3 мм/год, в то время как при одновременном присутствии сероводорода и кислорода скорость коррозии достигает 5–10 мм/год. Наличие в пластовой воде сульфидов железа также провоцирует коррозию до 2–5 мм/год.

В случаях подготовки нефтей со свободным сероводородом или другими серосодержащими соединениями с низким уровнем термостабильности (около 130 °С), а также с концентрацией солей до 1800 мг/л рекомендуется для электродегидраторов защитное покрытие в виде торкрет-бетонной футеровки на 200 мм ниже уровня нижнего электрода. Такие же аппараты диаметром от 1200 мм при температуре среды ниже 100 °С можно защищать внутри многослойным эпоксидным покрытием, иногда рекомендуют применять фторопласто-эпоксидные покрытия в 6–8 слоев. В отдельных случаях применяют ингибиторы (замедлители) коррозии в количестве обычно не более 1 % от рабочей среды.

За последние десятилетия заметно распространилась **электрохимическая сероводородная коррозия (ЭСК)** нефтегазоперерабатывающего оборудования, которая осложняется особенно опасными коррозионно-механическими повреждениями – **коррозионным растрескиванием и коррозионным расслоением** материала аппаратуры и трубопроводов. Как правило, разрушение протекает в системе двух несмешивающихся жидких фаз – углеводородной и водной. В сероводородных влажных растворах протекают сложные электрохимические (катодные и анодные) реакции, при этом присутствие CO_2 усиливает разрушение металлов, создавая дополнительное общее коррозионное разъедание не только углеродистых и низколегированных сталей, но и высоколегированных хромистых и хромоникелевых сталей. Сероводород активизирует проникновение водорода в металл (явление наводороживания), которое, в свою очередь, способствует появлению водородной хрупкости металла (микротрещины, пузыри, расслоение, растрескивание). Коррозионное воздействие на металл увеличивается для напряженного состояния материала оборудования и трубопроводов при работе под давлением. Образование пузырей (отдулин) отмечалось с высотой отслоя от 1 до 50 мм. Диаметры пузырей могут быть от мало заметных визуально до 250 мм и более, иногда около краев пузырей имеются трещины шириной 1–3 мм.

Для длительной эксплуатации ответственных узлов оборудования применяют дорогие материалы: стали марки 10X17H13M3T, монель-металл (НМЖМц 28-0,5-1,5), никомоники – жаропрочные стали на основе никели (ХН78Т, ХН80Т), хастеллой В (Н70М27Ф) и хастеллой С (04Х15Н55М6В), стеллиты (30–31% хрома, 2–13 % вольфрама, 0,35–2,50 % углерода, остальное – ко-

балът), экономично использовать также соответствующие *биметаллические материалы*. Для снижения коррозионной агрессивности следует тщательно проводить осушку (обезвоживание) и очистку нефтегазопродуктов от сероводорода и применять ингибиторы коррозии.

Для обнаружения расслоений используют различные *неразрушающиеся методы контроля*: радиографию, ультразвуковую дефектоскопию, акустическую эмиссию. Эти методы помогают выявить дефекты на любой глубине в толще стенки оборудования. За рубежом для поиска коррозионных дефектов используют также методы дефектоскопии совместно с обработкой вычислительных данных, полученных *математическим моделированием на ЭВМ*. Практические новые данные о наличии и размерах коррозионных дефектов сравнивают с хранящейся информацией в банке данных ЭВМ. Систематическая обработка информации позволяет выявить динамику (тренд) коррозионных дефектов и разрушений. На экранах дисплеев толщина стенки аппарата или трубопровода воспроизводится в виде ряда контурных линий, что дает возможность точно определять любой дефект. При этом дефекты, размеры которых в данный момент не превышают критических, тщательно оцениваются и регистрируются в памяти ЭВМ (мониторинг) для последующего определения характера их дальнейшего развития. Используют специальное *сканирующее ультразвуковое устройство*, стационарно закрепленное на действующем оборудовании, которое позволяет определить точные размеры водородных расслоений. Предлагаемая методика позволяет находить положение контура дефекта с точностью до 0,1 мм. С целью обнаружения сероводородного растрескивания используется даже *томограф*, который быстро дает *трехмерное изображение трещин на ЭВМ* [68]. Таковы некоторые элементы *коррозионного мониторинга* для ответственного оборудования.

В среде электролита и в присутствии коррозионно-активных агентов (хлоридов, сероводорода, цианидов) наблюдается коррозионное повреждение хромоникелевых и хромоникельмолибденовых сталей из-за глубокой *точечной коррозии (питтинг)* и *коррозионного растрескивания*. Этому на НПЗ подвержено в основном конденсационно-холодильное оборудование установок атмосферной ректификации нефти и вакуумной ректификации мазута (АВТ), гидроочистки и гидрокрекинга. Методы защиты сводятся только к применению коррозионно-стойких сплавов с еще большим содержанием хрома и молибдена или титана. При проектировании установок следует заранее предусматривать мероприятия, которые будут исключать наличие агрессивных агентов в период пуска, остановки, подготовки и проведения ремонтных работ. Различают два типа *коррозионного растрескивания* (КР) нержавеющей сталей: *хлоридное (ХКР)* и *сероводородное (СКР)*. Начинается ХКР с точечной коррозии, которая дает начало коррозионным трещинам, а основной стадией ХКР является локальное анодное растворение. СКР протекает как по механизму водородного охрупчивания, так и по механизму локального

одного растворения, а трещины могут развиваться и по границам зерен (межкристаллитно), и по зернам (транскристаллитно).

Межкристаллитной коррозии (МКК) подвержены коррозионно-стойкие стали, например хромоникелевые, хромоникельмолибденовые, хромоникельмарганцовистые, хромистые нержавеющие стали и высоколегированные никелевые сплавы. Склонность к МКК появляется при нарушении однородности химического состава материала под воздействием высоких (450–850 °C) температур при изготовлении и эксплуатации оборудования, при этом вопросы неразрушающих методов контроля на МКК трудно разрешимы. Наиболее распространенным способом борьбы с возможной МКК металла является снижение в нем содержания углерода и введение стабилизирующих добавок титана и ниобия.

Щелочное коррозионное растрескивание (ЩКР) оборудования (щелочная хрупкость сталей) проявляется как результат защелачивания сырья (например, с помощью карбоната натрия Na_2CO_3 , гидроксида натрия NaOH и их смесей) или при использовании в аппарате щелочных растворов для иных технологических целей. Растрескивание появляется только при высоких концентрациях щелочи и высоких рабочих температурах. Для появления ЩКР необходимо присутствие фазовой воды, т. е. наличие электролитических сред. Появляющиеся трещины обычно имеют межкристаллитное залегание, трещины могут быть многочисленны и разветвлены, а в результате образуется хрупкое разрушение. Склонность к ЩКР тем больше, чем более крупнозернистое строение имеет сталь. Увеличение никеля в стали обычно повышает ее стойкость к ЩКР, поэтому для изготовления оборудования рекомендуются высоколегированные стали, медно-никелевые сплавы, никель и никель-хромистые сплавы, а также покрытия на основе этих материалов.

При высоких температурах и давлениях в присутствии оксида углерода CO **карбонильная коррозия** ведет к образованию глубоких язв на поверхности металла, поэтому применимы только высоколегированные стали, которые также облицовывают медью, алюминием, алюминиевой бронзой и серебром.

При высоких температурах и давлениях в присутствии водорода **водородная коррозия** проявляется в быстром насыщении сталей водородом за счет его адсорбции на поверхность металла и дальнейшей диффузии водорода внутрь металла. Диффузия водорода в металлах обычно самая сильная в сравнении с другими газами (кислород, азот и др.). Водородная коррозия вызывает обезуглероживание сталей и их межкристаллитное растрескивание, в результате образуются вздутия (пузырьки) на поверхности стали и снижаются механические свойства, особенно пластичность, из-за водородной хрупкости.

Защита оборудования от коррозии с помощью ингибиторов широко распространена. Ингибиторы замедляют коррозию, иногда образуют защитную пленку, в системах обратного водоснабжения уменьшают солеотложения и биообрастания. Применяются органические азотсодержащие ингиби-

торы: отечественные ИКБ-2-2, ИКБ-4В, ИКБ-8, ВНХ-1 и др., зарубежные «Налко 161Е», «Налко 165АС», «Налкамин», «Контол», «Прохинор», «Додиген» и др. Среди неорганических ингибиторов распространены хроматы ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.), нитриты (NaNO_2 , KNO_2 и др.), фосфаты натрия, силикаты натрия и др.

Нейтрализующие агенты (аммиак, морфолин, органические амины и др.) позволяют защищать от коррозии конденсационно-холодильное оборудование ректификационных колонн. Самым распространенным нейтрализующим агентом остается аммиак, поскольку он обладает сильным защитным эффектом и низкой стоимостью. Его применяют в виде 1–3 %-ного водного раствора, из которого в аппарате вода испаряется, а газообразный аммиак вступает с хлороводородом в реакцию в паровой фазе и также способствует растворению и выводу из аппарата хлорида и сульфида аммония.

Катализаторы (например, цеолитосодержащие катализаторы каталитического крекинга) кроме своего прямого назначения вызывают разложение серо-, азот-, кислород- и хлорсодержащих соединений с образованием H_2S , NH_3 , HCl , цианидов и воды.

Эрозийная коррозия – это износ под действием потоков коррозионной среды, содержащей включения разной природы, например, в газовых потоках – твердые или капельные, а в жидких потоках – твердые и газообразные. Эрозийной коррозии подвержен материал трубопроводов (особенно в изгибах), насосов, мешалок, теплообменников и др. Эрозийный износ вызывает катализаторная пыль, продукты коррозии, которые агломерируются в более крупные частицы.

Кавитационная эрозия наблюдается при эксплуатации насосов, гидротурбин, клапанов, запорных устройств в трубопроводах и другого гидравлического оборудования. Кавитационное разрушение (за счет образования в области низкого давления пузырьков и их исчезновения – схлопывания в области высокого давления, сопровождающихся гидроударами) обусловлено главным образом выкрошиванием мелких частиц, которому предшествует прогрессирующее разрыхление материала, приводящее к образованию микротрещин. Иногда скорость кавитационного разрушения может в тысячи и даже в сотни тысяч раз превосходить скорость коррозионного разрушения материала в одной и той же агрессивной среде.

Для реакторов гидрокрекинга, в которых имеется сильная **высокотемпературная коррозия** стали под воздействием сероводорода и водорода, широко применяются для их изготовления стали для атомных реакторов: 15Х2МФА-А, 10ХМ1А-А и 10Х2ГНМА-А. Также с целью защиты от водородной и сероводородной коррозии внутреннюю поверхность реакторов **наплавляют** аустенитным металлом – ленточным электродом св.-07Х25Н13 или св.-04Х20Н10Г2Б слоем наплавки не менее 7 мм. Однако высокая концентрация водорода в зоне наплавки приводит иногда к отслоению наплавленного металла и выходу аппарата из строя, при отсутствии же наплавки коррозия до-

стигает величины несколько миллиметров в год, а также возможно трещинообразование наводороженного металла.

При сжигании котельных топлив — мазутов (их зольность достигает 0,04–0,14 %) возникают трудноразрешимые коррозионные проблемы. Например, при сжигании сернистого мазута в газообразных продуктах сгорания появляется сернистый ангидрид SO_2 , который с водяными парами образует серную кислоту H_2SO_4 . Зола при сжигании создает трудноудаляемые отложения, содержащие кислые агрессивные соли, которые приводят к коррозии. Наличие в золе значительных количеств ванадия вызывает сильнейшую высокотемпературную ванадиевую коррозию металла.

Коррозия при трении (трибокоррозия) является результатом одновременного действия химических и механических явлений (факторов). Она возникает на *трущихся* или *вибрирующих* поверхностях при воздействии воздуха и агрессивных газов и жидкостей. Особый вид такой коррозии — *фреттинг-коррозия*, при которой возникают повреждения на соприкасающихся номинально неподвижных поверхностях, совершающих периодические относительные микросмещения. Фреттинг-коррозии подвержены соприкасающиеся детали аппаратов и оборудования, испытывающие вибрацию или переменные нагрузки: болтовые и заклепочные соединения, шпонки, гибкие муфты, подшипники и др.

Защита оборудования от коррозии возможна также и *неметаллическими химически стойкими материалами*, такими как защитные покрытия футеровочные, гуммировочные, эмалевые, лакокрасочные и др. Иногда внутри аппарата применяют обкладку листовыми полимерными материалами (пластиком, фторопластом и др.), покрытия из химически стойких бетонов и др.

Широко известны *электрохимические методы защиты* оборудования от коррозии — *анодная защита* от коррозии нержавеющей стали, которые легко пассивируются в агрессивных средах, и *катодная защита* для подземных трубопроводов и гидротехнического оборудования для природной и технической воды и для сточных вод. Анодная защита создает пассивное состояние (пассивацию) металла, при которой на поверхности металла образуется тонкая защитная от коррозии пленка оксидной или солевой природы, а также адсорбционных слоев. Анодная защита возможна в основном от общей коррозии, иногда она оберегает металл и от межкристаллитной коррозии (МКК), и от коррозионного растрескивания (КР). Анодная защита применяется также, например, для теплообменников из нержавеющей стали в емкостях для концентрированной серной кислоты, для крупных хранилищ из углеродистой стали для аммиачной воды и др. Катодной защите подвергают также и химическое оборудование, например выпарные аппараты для высококонцентрированной щелочи со стенками, плакированными никелем, крупные резервуары из углеродистой стали с внутренним покрытием из эпоксидной смолы для хранения обессоленной питательной воды для паровых котлов и др.

Снижение коррозионных потерь достигается только в случаях, когда коррозионная защита тщательно прорабатывается уже при проектировании, а во время эксплуатации составляются *коррозионные карты* по всем опасным процессам и проводится непрерывный *коррозионный мониторинг* оборудования с непрерывающейся разработкой и применением *дополнительных мер защиты* оборудования от коррозии.

Глава 4.

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Для представления масштабов нефтегазовых технологий в мировой технике и экономике приведем следующие факты и экономические показатели.

Крупные нефтегазовые и химические компании при их числе 1–2 % от всех предприятий этих отраслей в мире производят 60–70 % готовой продукции этих отраслей. Они также проводят обширные научные исследования и разработки, затрачивая на них 3–5 % выручки. Громадный научно-технический потенциал позволяет таким компаниям-производителям не только быть инициатором и проводником научно-технического прогресса, но и диктовать свои условия в конкурентной борьбе на рынке технологического оборудования, готовой продукции, других товаров и услуг.

В 2002 г. крупнейшими в мире нефтегазовыми компаниями были «Exxon/Mobil» (США), «British Petroleum» (Великобритания), «Royal Dutch/Shell» (Нидерланды, Великобритания) и «Total Fina Elf» (Франция); их суммарный годовой объем продаж составлял около 680 млрд долл. США. В 2006 г. шесть транснациональных компаний «Royal Dutch/Shell», «Exxon/Mobil», «British Petroleum», «Total Fina Elf», «Conoco Phillips» (США) и «Chevron» (США) владели 25 % мировой нефтепереработки, 54 % нефтепереработки Западной Европы, 48 % нефтепереработки США. Мировая нефтепереработка высокомонополизирована.

В 2000 г. в мире было 25 нефтегазовых компаний с активами более 15 млрд долл. США, в том числе 9 компаний в США. В этом же году суммарный чистый доход 25 крупнейших компаний в мире был равен 139 млрд долл. США.

Нефть является главной статьей российского экспорта. В 2007 г. из России было вывезено около 233 млн т товарной нефти, в 2009 г. стоимость экспортной нефти была 140 млрд долл. США. Это составляло около 46,5 % всего российского экспорта, а экспорт газа в 2009 г. принес 39,4 млрд долл. США, или 13,1 % общего объема экспортной выручки.

Выручка от продажи в мире только нефтехимической продукции была равна около 1,5 трлн долл. США, из которых в США 35 % и в Западной Европе 35 %, а потребление нефтехимической продукции (в долл. США на душу населения) составило в США 1300, в Западной Европе 1000, в странах Восточной Европы и бывшего СССР 160 (данные 2000 г.).

Начавшийся в 2008 г. обширный мировой экономический и финансовый кризис изменил капитализацию крупнейших нефтегазовых компаний, другие же многие компании были даже приобретены новыми владельцами. Последствия мирового финансового кризиса велики, он изменил экономические показатели нефтегазовых компаний, стоимость и эффективность отдельных нефтегазовых технологий. Однако приведенная ниже экономическая информация прошлых лет полезна для понимания взаимосвязей в нефтегазовых технологиях, для прогноза и оценки тенденций дальнейшего развития мировой экономики нефти и газа.

Общий объем первоначальных инвестиций по объявленным проектам нефтяных компаний России составит 50 млрд долл. США, а полная модернизация нефтепереработки России потребует не менее 100 млрд долл. США (в ценах 2007 г.) для того, чтобы в 2017 г. НПЗ России достигли уровня НПЗ Западной Европы 2006 г. (данные ОАО «Лукойл» 2008 г.).

Ориентировочные данные по уровню капитальных затрат на строительство некоторых современных технологических установок НПЗ приведены ниже (здесь и далее приводятся опубликованные приближенные сведения об экономических показателях технологических установок и заводов, распространение этих данных, а также их экстраполяция на оборудование других изготовителей весьма ограничены) [22]:

Установка	Процесс, фирма	Мощность по сырью, м ³ /сут	Давление, МПа	Затраты, млн долл. США
Изомеризация	Ipsorb, Hecorb (IFP)	800–1600	2–5	8–13
	Penex, Molex (UOP)	1600	2–5	24
Каталитический риформинг с непрерывной регенерацией катализатора	CCR (UOP)	3200	0,35	41
	Octanizing (IFP)	4000	0,35	43
Гидроочистка – гидрооблагораживание дизельного топлива	HD-Unibon (UOP)	0,05 % серы		
	AN-Unibon AR-10	0,01 % серы		
	AN-Unibon AR-10/2	0,01 % серы		
	(две ступени)			
		1,5 млн т/год	4,9	33
		1,5 млн т/год	12,7	100
		1,5 млн т/год	8,5	117

Ориентировочная стоимость установки по производству высокоиндексных гидрокрекинговых масел мощностью 350 тыс. т/год составляет порядка 200 млн долл. США [22], стоимость установки каталитического крекинга мощностью 2 млн т/год может превышать 300 млн. долларов [38], установки гидрообессеривания нефтяных остатков мощностью 1,5 млн т/год – 360 млн долл., установки коксования в кипящем слое с последующей газификацией образующегося кокса (процесс «Flexicoking») мощностью 3 млн т/год – 1000 млн долл., стоимость НПЗ в зависимости от его мощности и применяемых технологий – около 2–3 млрд долл. США и более.

Рост прибыли западноевропейских НПЗ в зависимости от загрузки завода приведен ниже (по оценкам «Salomon Brothers») [22]:

Показатель	Годы		
	1995	1997	1999–2000
Загрузка НПЗ, % к мощности	91,4	94,2	98,7–100,0
Прибыльность за счет:			
процессов первичной переработки нефти	0,00	0,30	0,60–0,75
вторичных деструктивных процессов	1,65	1,98	2,80–3,00
процессов каталитического риформинга	0,10	0,12	0,13–0,15
Средняя прибыль НПЗ:			
долл. США/баррель нефти «Brent»	1,75	2,40	3,53–3,90
долл. США/т нефти «Brent»	13,19	18,08	26,60–29,38

Здесь для примера принята североморская нефть «Brent» с относительной плотностью 0,8348 (38 °API) – маркерная нефть для стран Европы на Лондонской международной бирже – ICE (ранее IPE), здесь 1 баррель США (1 bbl) равен 0,159 м³. В 2000 г. 106 НПЗ Западной Европы при средней загрузке 90,8 % переработали 672,2 млн т нефти, тогда, приняв за среднюю прибыль 13 долл. США/т нефти «Brent», получим ориентировочно суммарную прибыль указанных 106 НПЗ на уровне 8,8 млрд долл. США.

Ниже представлена среднемесячная цена нефти «Brent» по котировкам ICE в 2008–2010 гг. для Северо-Запада Европы, долл. США/баррель США:

Год	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
2008	86,64	90,89	97,58	103,05	122,18	133,58	136,44	119,35	108,89	89,16	77,71	66,20
2009	64,35	59,02	61,00	65,86	69,57	77,62	74,42	80,47	75,69	81,52	85,21	83,01
2010	83,37	79,71	83,01	89,49	81,79	79,25	78,04	82,19	79,01	83,15	85,96	94,75

В один из биржевых дней июля 2008 г. был достигнут исторический максимум цены нефти – 145,91 долл./bbl, в 2010 г. средняя цена нефти «Brent» составила 80,13 долл./bbl.

Среднегодовая цена нефти «Brent» по котировкам ICE в 2002–2010 гг. для Северо-Запада Европы, долл. США/т, приведена ниже:

2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
186	215	290	414	498	542	775	553	604

Существенное изменение мировых цен нефти за последние годы вносило нестабильность в развитие всех нефтегазовых технологий в мире. Негативную роль играют и последствия продолжающегося мирового финансово-экономического кризиса, начавшегося в 2008 г.; этот кризис затронул все отрасли мировой экономики.

Стоимость крупного этиленового комплекса для переработки 2860 тыс. т/год сырья – газового конденсата при производительности по продукции 860 тыс. т/год этилена и 860 тыс. т/год пропилена (с возможным регулированием количеств получаемых этилена и пропилена) в составе технологических установок (се-

роочистка сырья – газового конденсата; этиленовая установка; конверсия олефинов – процесс метатезис; фракционирование газов каталитического крекинга; гидрирование пиролизной фракции C_4 ; гидрирование бензина пиролиза; выделение ароматических углеводородов; экстракция бутадиена компаний «BASF» (Германия) и «Fina» (Бельгия) в г. Порт-Артур (штат Техас, США) – около 1 млрд долл. США (данные 2000 г.).

Удельные капитальные вложения на создание современной этиленовой установки, долл. США на 1 т мощности установки по получаемому этилену, составляют 600–800 для сырья – этан, 700–1000 для сырья – пропан, 1000–1300 для сырья – нефть; 1200–1400 для сырья – смесь нефти и газойля.

Стоимость метанольной установки мощностью 2000 т/сут по технологии «ICI» (Великобритания) равна около 300 млн долл. США.

Стоимость установки суспензионной полимеризации при низком давлении для получения полиэтилена мощностью 120 тыс. т/год по технологии фирмы «Mitsui» (Япония) составляет около 80–100 млн долл. США.

Стоимость установки по производству очищенной терефталевой кислоты может быть 250 млн долл. США при мощности установки 200–250 тыс. т/год (фирма «Amoco Chemical») или 330 млн долл. США для установки мощностью 550 тыс. т/год (фирма «Formosa Plastics»).

Стоимость крупнейшего в мире завода минеральных удобрений (Оман, г. Сут) – около 1 млрд долл. США. Завод включает в себя, в частности, головные производства синтеза аммиака (два агрегата мощностью по 576 тыс. т/год) и синтеза карбамида (два агрегата мощностью по 780 тыс. т/год).

В качестве примера соотношения усредненных цен на сырье, полупродукты и конечную продукцию нефтехимии (данные 1995 г.) можно привести следующие цены, долл. США/т: нефть – 120; этилен – 600, ПЭВП – 925, ЛПЭНП – 1060, ПЭНП – 1040, альфа-олефины – 1200, жирные спирты – 2400, этиленоксид – 1000, этиленгликоль – 700, полиэфир – 720, винилхлорид – 500, поливинилхлорид – 970, винилацетат – 970, поливинилацетат – 3900, поливиниловый спирт – 2800, этилбензол – 600; стирол – 1100, полистирол – 1200; пропилен – 500, пропиленоксид – 1300, полиуретаны – 3000, нитрил акриловой кислоты (НАК) – 1060, адипиновая кислота – 1430, нейлон 66 (полиамид, анид) – 2500, акриловая кислота – 1650, полиакрилаты – 2750; кумол – 440, фенол – 880, фенолформальдегидные смолы – 2600, ацетон – 790, поликарбонаты – 3600; бензол – 320, пластики АБС – 1370, пластики САН – 2360; циклогексан – 400, капролактамы – 2120, нейлон 6 (полиамид, капрон) – 2840; метанол – 250, уксусная кислота – 730, уксусный ангидрид – 950, ацетилцеллюлоза – 4670; пиролизная фракция C_4 – C_5 – 320, н-бутан – 350, бутадиен – 500, бутилены – 400, изопрен – 800, полиизопреновый каучук – 1600, полибутадиеновый каучук – 1700, бутадиен-стирольный каучук – 2050, бутадиен-нитрильный каучук – 2100, хлоропреновый каучук – 2200.

Капиталовложения США только на охрану окружающей среды за 1974–1985 гг. составили 20 млрд долл. [38]; капиталовложений около 13 млрд долл.

Рост прибыли западноевропейских НПЗ в зависимости от загрузки завода приведен ниже (по оценкам «Salomon Brothers») [22]:

Показатель	Годы		
	1995	1997	1999–2000
Загрузка НПЗ, % к мощности	91,4	94,2	98,7–100,0
Прибыльность за счет:			
процессов первичной переработки нефти	0,00	0,30	0,60–0,75
вторичных деструктивных процессов	1,65	1,98	2,80–3,00
процессов каталитического риформинга	0,10	0,12	0,13–0,15
Средняя прибыль НПЗ:			
долл. США/баррель нефти «Brent»	1,75	2,40	3,53–3,90
долл. США/т нефти «Brent»	13,19	18,08	26,60–29,38

Здесь для примера принята североморская нефть «Brent» с относительной плотностью 0,8348 (38 °API) – маркерная нефть для стран Европы на Лондонской международной бирже – ICE (ранее IPE), здесь 1 баррель США (1 bbl) равен 0,159 м³. В 2000 г. 106 НПЗ Западной Европы при средней загрузке 90,8 % переработали 672,2 млн т нефти, тогда, приняв за среднюю прибыль 13 долл. США/т нефти «Brent», получим ориентировочно суммарную прибыль указанных 106 НПЗ на уровне 8,8 млрд долл. США.

Ниже представлена среднемесячная цена нефти «Brent» по котировкам ICE в 2008–2010 гг. для Северо-Запада Европы, долл. США/баррель США:

Год	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
2008	86,64	90,89	97,58	103,05	122,18	133,58	136,44	119,35	108,89	89,16	77,71	66,20
2009	64,35	59,02	61,00	65,86	69,57	77,62	74,42	80,47	75,69	81,52	85,21	83,01
2010	83,37	79,71	83,01	89,49	81,79	79,25	78,04	82,19	79,01	83,15	85,96	94,75

В один из биржевых дней июля 2008 г. был достигнут исторический максимум цены нефти – 145,91 долл./bbl, в 2010 г. средняя цена нефти «Brent» составила 80,13 долл./bbl.

Среднегодовая цена нефти «Brent» по котировкам ICE в 2002–2010 гг. для Северо-Запада Европы, долл. США/т, приведена ниже:

2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
186	215	290	414	498	542	775	553	604

Существенное изменение мировых цен нефти за последние годы вносило нестабильность в развитие всех нефтегазовых технологий в мире. Негативную роль играют и последствия продолжающегося мирового финансово-экономического кризиса, начавшегося в 2008 г.; этот кризис затронул все отрасли мировой экономики.

Стоимость крупного этиленового комплекса для переработки 2860 тыс. т/год сырья – газового конденсата при производительности по продукции 860 тыс. т/год этилена и 860 тыс. т/год пропилена (с возможным регулированием количеств получаемых этилена и пропилена) в составе технологических установок (се-

роочистка сырья – газового конденсата; этиленовая установка; конверсия олефинов – процесс метатезис; фракционирование газов каталитического крекинга; гидрирование пиролизной фракции C_4 ; гидрирование бензина пиролиза; выделение ароматических углеводородов; экстракция бутадиена) компаний «BASF» (Германия) и «Fina» (Бельгия) в г. Порт-Артур (штат Техас, США) – около 1 млрд долл. США (данные 2000 г.).

Удельные капитальные вложения на создание современной этиленовой установки, долл. США на 1 т мощности установки по получаемому этилену, составляют 600–800 для сырья – этан, 700–1000 для сырья – пропан, 1000–1300 для сырья – нефть; 1200–1400 для сырья – смесь нефти и газойля.

Стоимость метанольной установки мощностью 2000 т/сут по технологии «ICI» (Великобритания) равна около 300 млн долл. США.

Стоимость установки суспензионной полимеризации при низком давлении для получения полиэтилена мощностью 120 тыс. т/год по технологии фирмы «Mitsui» (Япония) составляет около 80–100 млн долл. США.

Стоимость установки по производству очищенной терефталевой кислоты может быть 250 млн долл. США при мощности установки 200–250 тыс. т/год (фирма «Amoco Chemical») или 330 млн долл. США для установки мощностью 550 тыс. т/год (фирма «Formosa Plastics»).

Стоимость крупнейшего в мире завода минеральных удобрений (Оман, г. Сут) – около 1 млрд долл. США. Завод включает в себя, в частности, головные производства синтеза аммиака (два агрегата мощностью по 576 тыс. т/год) и синтеза карбамида (два агрегата мощностью по 780 тыс. т/год).

В качестве примера соотношения усредненных цен на сырье, полупродукты и конечную продукцию нефтехимии (данные 1995 г.) можно привести следующие цены, долл. США/т: нефть – 120; этилен – 600, ПЭВП – 925, ЛПЭНП – 1060, ПЭНП – 1040, альфа-олефины – 1200, жирные спирты – 2400, этиленоксид – 1000, этиленгликоль – 700, полиэфиры – 720, винилхлорид – 500, поливинилхлорид – 970, винилацетат – 970, поливинилацетат – 3900, поливиниловый спирт – 2800, этилбензол – 600; стирол – 1100, полистирол – 1200; пропилен – 500, пропиленоксид – 1300, полиуретаны – 3000, нитрил акриловой кислоты (НАК) – 1060, адипиновая кислота – 1430, нейлон 66 (полиамид, амид) – 2500, акриловая кислота – 1650, полиакрилаты – 2750; кумол – 440, фенол – 880, фенолформальдегидные смолы – 2600, ацетон – 790, поликарбонаты – 3600; бензол – 320, пластики АБС – 1370, пластики САН – 2360; циклогексан – 400, капролактамы – 2120, нейлон 6 (полиамид, капрон) – 2840; метанол – 250, уксусная кислота – 730, уксусный ангидрид – 950, ацетилцеллюлоза – 4670; пиролизная фракция C_4 – C_5 – 320, н-бутан – 350, бутадиен – 500, бутилены – 400, изопрен – 800, полиизопреновый каучук – 1600, полибутадиеновый каучук – 1700, бутадиен-стирольный каучук – 2050, бутадиен-нитрильный каучук – 2100, хлоропреновый каучук – 2200.

Капиталовложения США только на охрану окружающей среды за 1974–1985 гг. составили 20 млрд долл. [38]; капиталовложений около 13 млрд долл.

ЛИТЕРАТУРА

1. Атабеков В. Е., Косыков В. К., Ложкин В. М. Нефть и газ: добыча, комплексная переработка и использование. – Минск: Изд. БГТУ, 2003. – 376 с.
2. Мановян А. К. Технология переработки природных энергоносителей: учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.; Мановян А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд. – М.: Химия, 2001. – 568 с.
3. Технология переработки нефти / О. Ф. Глаголева, В. М. Капустин и др. – в 2 ч. – Ч. 1: Первичная переработка нефти. – 2006. – 400 с.; Ч. 2: Деструктивные процессы. – 2008. – 334 с.: учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, КолосС.
4. Химия нефти и газа: учеб. пособие для вузов / А. И. Богомолов, А. А. Гайде, В. В. Громова и др.; под ред. В. А. Проскурикова, А. Е. Драбкина. – 3-е изд. – СПб.: Химия, 1995. – 448 с.
5. Берлин М. А., Гореченков В. Г., Волков Н. П. Переработка нефтяных и природных газов. – М.: Химия, 1981. – 472 с.
6. Бекиров Т. М. Первичная переработка природных газов. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
7. Нефтепромысловое оборудование: справ. / под ред. Е. И. Бухаленко. – 2-е изд. – М.: Недра, 1990. – 559 с.
8. Лутошкин Г. С. Сбор и подготовка нефти, газа и воды. – 2-е изд. – М.: Недра, 1979. – 319 с.
9. Бекиров Т. М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. – М.: Недра, 1980. – 293 с.
10. Рудин И. Г., Арсеньев Г. А., Васильев А. В. Общезаводское хозяйство нефтеперерабатывающего завода. – Л.: Химия, 1978. – 312 с.
11. Размилевич Э. З. Компрессорные установки: справ. издание. – М.: Химия, 1989. – 272 с.
12. Гуревич Д. Ф., Заринский О. Н., Кузьмин Ю. К. Справочник по арматуре для газопроводов. – Л.: Недра, 1988. – 463 с.
13. Берлин М. А., Коробко В. Д. Основное технологическое оборудование зарубежных газоперерабатывающих заводов. – М.: Химия, 1977. – 248 с.
14. Волков М. М., Михеев А. Л., Конев К. А. Справочник работника газовой промышленности. – 2-е изд. – М.: Недра, 1989. – 286 с.
15. Техника и технология транспорта и хранения нефти и газа / под ред. В. Ф. Новоселова. – М.: Недра, 1992. – 320 с.
16. Чулков П. В., Чулков И. П. Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экология: справ. издание. – М.: Политехника, 1996. – 304 с.
17. Александров И. А. Перегонка и ректификация в нефтепереработке. – М.: Химия, 1981. – 352 с.
18. Le Petrole: raffinage et Genie Chimique / sous la direction de P. Wuthier. – Paris: Editions Technip, 1972. – Vol. 1 et 2. – 1710 p.
19. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: справочник / под ред. Е. Н. Судачкова. – 3-е изд. – М.: Химия, 1979. – 568 с.
20. Григорьев Б. А., Бонатов Г. Ф., Герасимов А. А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций. – М.: Изд-во МЭИ, 1999. – 372 с.
21. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости: ассортимент и применение: справочник / под ред. В. М. Школьников. – 2-е изд. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.
22. Соменов В. Е., Садчиков И. А., Шершун В. Г., Кореляков Л. В. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2002. – 292 с.
23. Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем: учеб. для вузов / под ред. М. Ю. Долomatова и Э. Г. Теляшева. – М.: Химия, 2002. – 608 с.
24. Экология нефтегазового комплекса: учеб. пособие: в 2 т. / под общ. ред. А. И. Владимировой и В. В. Ремизова. – М.: Нефть и газ РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2003. – Т. 1. – 416 с.; 2007. – Т. 2. – 531 с.
25. Справочник по триботехнике / под ред. М. Хебам и А. В. Чичинадзе: в 3 т. – М.: Машиностроение, 1989. – Т. 1. – 400 с.; 1990. – Т. 2. – 420 с.; 1992. – Т. 3. – 730 с.
26. Мышкин Н. К., Петроковец М. И. Трибология. Принципы и приложения. – Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2002. – 310 с.
27. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. М. К. Рогов, Р. С. Уильямса и П. Аливантоса: пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
28. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы / Ф. Г. Ловшенко, Ф. И. Пантелеенко, А. В. Рогачев и др. – М.: Энергоатомиздат, Гомель: БелГУТ, 2004. – 519 с.
29. Гильмисария Т. Г., Гиллеттинов Л. П. Сырье для производства углеродных нанотрубок. – М.: Химия, 1975. – 160 с.
30. Грищенко А. И., Александров П. А., Баланин И. А. Физические методы переработки и использования газа. – М.: Недра, 1981. – 224 с.
31. Черный И. Р. Производство сырья для нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1983. – 336 с.
32. Справочник нефтехимика. в 2 т. / под ред. С. К. Огородникова. – Л.: Химия, 1978. – 496 с. и 592 с.
33. Брагинский О. Б. Мировая нефтехимическая промышленность. – М.: Наука, 2003. – 556 с.; Брагинский О. Б. Нефтегазовый комплекс мира. – М.: Нефть и газ, 2006. – 590 с.
34. Яковлев В. И. Технология микробиологического синтеза. – Л.: Химия, 1987. – 272 с.
35. Кемпбел Д. М. Очистка и переработка природных газов / пер. с англ. – М.: Недра, 1977. – 349 с.
36. Дыгтерский Ю. И., Брыков В. П., Каграманов Г. Г. Мембранное разделение газов. – М.: Химия, 1991. – 344 с.
37. Справочник нефтепереработчика / под ред. Г. А. Ластовкина, Е. Д. Радченко и М. Г. Рудина. – Л.: Химия, 1986. – 648 с.
38. Конь М. Я., Зелькинд Е. М., Шершун В. Г. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом. – М.: Химия, 1986. – 184 с.
39. Рудин М. Г., Смирнов Г. Ф. Проектирование нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов. – Л.: Химия, 1984. – 256 с.
40. Александров И. А. Ректификационные и абсорбционные аппараты: методы расчета и основы конструирования. – 3-е изд. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
41. Черножуков Н. И. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов / под ред. А. А. Гуреева. – 6-е изд. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
42. Суханов В. П. Каталитические процессы в нефтепереработке. – 3-е изд. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
43. Гуреев А. А., Жорна Ю. М., Симдович Е. В. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1981. – 224 с.
44. Аспель Н. Б., Демкина Г. Г. Гидроочистка моторных топлив. – Л.: Химия, 1977. – 160 с.
45. Матвиль Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. – Л.: Химия, 1985. – 280 с.
46. Маслагутов Р. М., Морозов Б. Ф., Кутепов Б. И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. – М.: Химия, 1987. – 144 с.

47. Платэ Н. А., Славинский Е. В. Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие для вузов. – М.: Наука, 2002. – 696 с.
48. Тимофеев В. С., Серафимов Л. А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов. – 2-е изд. – М.: Высшая школа, 2003. – 536 с.
49. Семчиков Ю. А. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. – М.: Издательство «Академия», 2003. – 368 с.
50. Козлов Н. С., Егизаров Ю. Г., Куликов В. И. Химия промышленных нефтей Беларуси. – Минск: Наука и техника, 1972. – 240 с.
51. Агабеков В. Е. Химическая промышленность Беларуси. – Минск: Знание, 1987. – 20 с.
52. Машины и аппараты химических производств: учеб. для вузов / И. И. Поникиров, О. А. Перелыгин и др. – М.: Машиностроение, 1989. – 368 с.
53. Кутепов А. М., Бондарева Т. И., Беренгартен М. Г. Общая химическая технология. – 3-е изд. – М.: Академкнига, 2004. – 528 с.
54. Кафаров В. В. Принципы создания безотходных химических производств. – М.: Химия, 1982. – 288 с.
55. Скобко А. И., Молокянов Ю. К., Владимиров А. И., Щелкунов В. А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. – 3-е изд. – М.: Недра, 2000. – 676 с.
56. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник: в 2 т. – 2-е изд. / под ред. В. Г. Айнштейна. – М.: Логос; Высш. шк., 2002. – 912 с. и 872 с.
57. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию / под ред. Ю. И. Дытнерского. – 3-е изд. – М.: Химия, 2008. – 496 с.
58. Маршалл В. Основные опасности химических производств / пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 672 с.
59. Бесчастнов М. В., Соколов В. М., Кац М. И. Аварии в химических производствах и меры их предупреждения. – М.: Химия, 1976. – 368 с.
60. Иванов Е. Н. Противопожарная защита открытых технологических установок. – 2-е изд. – М.: Химия, 1986. – 288 с.
61. Trambouze P., Wauquier S. Developpement des procedes de raffinage et de petrochimie. – Paris: Technip, 1975. – 242 p.
62. Кафаров В. В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – 4-е изд. – М.: Химия, 1985. – 448 с.
63. Альперт Л. З. Основы проектирования химических установок. – М.: Высш. шк., 1989. – 304 с.
64. Керимов З. Г., Багиров С. А. Автоматизированное проектирование конструкций. – М.: Машиностроение, 1985. – 224 с.
65. Seiichi Nakajima. La Maintenance Productive Totale (TPM). Traduction française. – Paris: Afnor, 1989. – 271 p.
66. Бабанский А. В. Системы непрерывного улучшения продуктов и процессов. – Минск: Экоперспектива, 1999. – 237 с.
67. Надежность и эффективность в технике: справочник: в 10 т. – М.: Машиностроение, 1987–1990. – Т. 7: Качество и надежность в производстве. – 1989. – 280 с.; Т. 8: Эксплуатация и ремонт. – 1990. – 320 с.; Т. 9: Техническая диагностика. – 1987. – 352 с.
68. Неразрушающий контроль и диагностика: справочник; под ред. В. В. Клюева. – 2-е изд. – М.: Машиностроение, 2003. – 656 с.
69. Рахмиевич З. З., Радзин И. М., Фармазов С. А. Справочник механика химических и нефтехимических производств. – М.: Химия, 1985. – 592 с.
70. Михайлов А. К., Ворошилов В. П. Компрессорные машины: учебник для вузов. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 288 с.
71. Ентус Н. Р., Шарихин В. В. Трубчатые нечи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
72. Сосуды и трубопроводы высокого давления: справочник / Е. Р. Хисматулин, Е. М. Королев и др. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.

73. Смирнов Г. Г., Толчинский А. Р., Кондратьева Т. Ф. Конструирование безопасных аппаратов для химических и нефтехимических производств: справочник. – Л.: Машиностроение, 1988. – 303 с.

74. Тимошин А. С. Основы конструирования и расчета технологического и природоохранного оборудования: справочник. – 2-е изд. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой: в 3 т. – Т. 1. – 2000. – 852 с.; – Т. 2. – 2002. – 1028 с.; – Т. 3. – 2002. – 968 с.

75. Семенова И. В., Флорянович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002. – 336 с.

76. Коррозионная стойкость оборудования химических производств: нефтеперерабатывающая промышленность: справочник / под ред. Ю. И. Арчакова, А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1990. – 400 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абсорбер фракционирующий 155, 156
Абсорбционно-отпарные колонны 151
Абсорбция 138
низкотемпературная 140, 148, 151
Адсорбция 135
Алкилирование 131, 180, 256, 257
Амины 145
Анилиновая точка 90
Антидетонаторы 88, 184, 185, 187, 231
Аппараты
футированные 242
Арматура
трубопроводная 50
фонтанная 34

Б

Баржа 55
Безотходные производства 265
Белково-витаминный концентрат 135
Бензины
ассортимент 86
газовый 65, 96, 148, 154
гидростабильзированный (пиролиз)
184, 217
синтетический 244
смещение 92
сортность 88
чувствительность 87
Буровая платформа 43

В

Вагоны-цистерны 54
для сжиженных газов 54

Вакуумные
насосы 205
эжекторы 204
Вакуум-фильтры 280
Варианты переработки нефти
топливно-масляно-нефтехимический
178
топливно-масляный 178
топливный 149, 178, 187
химического профиля 185
Варианты соединения ректификацион-
ных колонн 155
Висбрекинг 187, 202, 208
Влагоудержание 48
Водород
изотопы 206
применение 66, 71, 75, 261
Водородсодержащий газ 187, 231, 237
Воздуходувки 227
Воздухонагреватели 227
Вторичная переработка отработанных
масел 122
Вязкость
динамическая 66
кажущаяся 68
кинематическая 66
условная 67

Г

Газ
заводской 78, 139, 156, 157, 179
инертный 12, 45
пиролизный 157, 216, 217, 218
попутный нефтяной 19, 102

попутный нефтяной 62
природный 47, 62, 71, 166, 168
природный гелийсодержащий 161
природный сернистый 145
редкий 12, 45
сжиженный 63, 77, 80, 84, 268
сжиженный, применение 85
сжиженный природный – СПГ 56, 57,
58, 164, 165, 166, 167, 168, 169

Газовый конденсат 18

Гелий

производство 162
сжижение 162
хранение 162, 164

Генная инженерия 136

Гетероатомные соединения 17

Гидравлический разрыв 211

Гидраты газовые 48

Гидродеароматизация 187

Гидродеметаллизация 228, 250

Гидроизомеризация 112, 114, 247, 266

Гидрокрекинг 80, 93, 95, 113, 179, 189,
202, 209, 221, 228, 231, 245, 246,
247, 248, 249, 250, 251, 252, 261,
266, 267, 277

Гидрометаллизация 228

Гидрообессеривание 249

Гидроочистка 17, 18, 80, 93, 95, 111, 179,
184, 185, 188, 217, 221, 228, 229,
231, 234, 235, 236, 238, 240, 243,
245, 248, 249, 250, 251, 252, 262,
265, 266, 267, 271, 276, 279

Гидротурбины 145, 151

Гликоли 48, 144, 147

Глубина переработки нефти 178

Д

Датчики 92

Двигатели внутреннего сгорания 76, 81,
82, 83, 84, 85, 86, 87, 98, 103, 111,
113, 114, 115, 116

газотурбинный авиационный 83

газотурбинный привод компрессоров
84

дизельный 81, 82, 85, 103, 114, 115

дизельный стационарный 25, 83

карбюраторный 81

Двигатели ракетные 84

Деасфальтизация 111, 124, 188, 265, 267,
276, 277, 279

Демеркаптанизация 264, 270

Деметаллизация тяжелых фракций 279

Деметанизация низкотемпературная 157

Депарафинизация 40, 111, 122, 123, 129,
135, 188, 247, 264, 265, 272, 273,
274, 276, 279, 280, 281

Десорбция 142, 275

Дезмультизаторы 190

Дезтанзаторы 155

Дизельные топлива

самовоспламеняемость 98

Дистилляция (перегонка) 192

Ж

Жидкости

Жидкости неньютоновские 68, 69

Жидкости ньютоновские 68

З

Завод

газохимический комбинат – ГХК 138

сжижения природного газа 44, 56

Заключно-испарительные агрегаты 216

И

Изнашивание 107

Износ 107

Изомеризация 80, 88, 187, 189, 207, 220,
222, 241, 261, 262

Изомеры 130

Ингибирование газа 48

Ингибиторы 34, 48

Индекс вязкости 67, 68, 111, 113, 119,
120, 121, 247, 266, 268, 275

Испарение частичное (однократное) 72,
258

Испарители 146, 166, 262

конденсаторы 168

с паровым пространством 198

холодильники 162

К

Катализаторы 18, 142, 189, 221, 226, 227, 228, 232, 237, 248, 249, 250, 256, 261, 266
 бифункциональные 261
 жидкие 256, 261
 микросферические 221
 полиметаллические 235, 238
 пылевидные 221
 регенерация 234, 248, 250
 Каталитический крекинг 80, 88, 90, 92, 95, 126, 131, 156, 179, 185, 187, 188, 189, 202, 208, 209, 210, 221, 223, 224, 225, 229, 245, 249, 257, 258, 277
 Каталитический риформинг 80, 88, 90, 92, 130, 179, 185, 187, 189, 201, 207, 213, 220, 230, 231, 234, 235, 240, 243, 245, 247, 249, 250, 251, 256, 263
 Катушки
 синтетические 132, 133
 Керн 28
 Кислота
 азотная 136
 серная 127, 136, 138, 259, 260, 268
 Коксование
 нефтяных фракций 80, 131, 156, 208, 210
 Колонны
 абсорбционно-отпарные 151
 абсорбционные 48
 насадочные 206
 ректификационные 154, 158, 195, 196, 211
 ректификационные простые 154, 207
 ректификационные разрезные 151
 стабилизаторы 47
 тарельчатые 194
 Колонные аппараты
 насадочные 199, 206
 тарельчатые 140, 157, 158, 159, 195, 199, 206
 Компонент
 алкильный 195
 низкокипящий 194

условный 63
 Компрессоры 51, 168, 237, 258, 263, 280
 центробежные 83, 152, 153, 165, 168
 центробежные осевые 168
 центробежные с газотурбинным приводом 51
 Конденсаторы 154, 168, 196, 198, 201, 204, 274, 280
 Конденсационно-вакуумная система 204
 Конденсация
 низкотемпературная 152
 обратная (ретроградная) 193
 частичная (однократная) 72, 164, 168, 196
 Контактные устройства 194, 206
 насадка нерегулярная 206
 тарельчатые 194
 Контактные 257, 269, 275
 Коррозионная активность топлива 89
 Котлы тепловые
 топлива 104
 Котлы-утилизаторы 138, 223
 Коэффициент сжимаемости 72
 Криогенная камера 164
 Криогенные резервуары-хранилища СПГ 167
 Криогенный трубопровод 168
 Кристаллизаторы скребковые 280
 Кристаллизация 240, 264, 277, 279
 Критическое состояние 71

Л

Легковоспламеняющиеся жидкости 75
 Лихтер 55

М

Масла
 нефтяные 110, 112
 синтетические 112, 113, 114, 117
 Масла базовые
 нефтяные 110, 123
 синтетические 112
 Масла моторные
 зарубежные 117
 классификация SAE 116

металлоспектрографический анализ 117
 показатели 115
 требования 117
 Масла товарные
 ассортимент 112
 смешение 112
 Месторождение
 газовое 18
 газоконденсатное 47
 запасы 30
 методы воздействия 32
 морское 28, 42
 разработка 31
 Микробиотехнология 136
 белково-витаминный концентрат 135
 галприн 136
 гидролизаты 135
 кормовой белок 134
 кормовые дрожжи 135
 пилприн 135
 стерилизация оборудования 136
 ферментация 135, 136
 Молекулярная масса средняя 62
 Молекулярные сита 135
 Мониторинг
 сейсмомониторинг 22
 Мономеры 130
 качество 131
 Мощности
 установки ГПЗ и ГХК 139
 установки НПЗ 185

Н

Насадка
 нерегулярная 206
 регулярная 206
 Насосы 268
 Нефть
 обезвоженная и обессоленная 45
 стабильная 45
 Нефтяные коксы 125
 Нефтяные фракции 68, 126, 127, 184, 192, 198, 208, 271
 алкилаты 80, 180, 257, 258, 259
 газойли 134, 184, 210, 223, 245, 247

гечи 277, 281
 гидрогензаты 237
 деасфальтизаты 247, 267, 277
 депарафинаты 274, 277
 дистилляты 197, 245, 249
 изомеризаты 80, 90, 180, 262, 263
 кислый гудрон 269
 петролатумы 277, 281
 прямогонные бензины 80, 213

О

Обезвоживание и обессоливание нефти
 на НПЗ 46
 на промыслах 45
 Оборудование
 буровое 22
 юттибинговое 41
 промышленное 33
 скважинное 32, 35, 36, 40, 41
 теплообменное 165
 устьевое 32
 Оборудование буровое
 буровая лебедка 25
 буровой инструмент 25
 полиспаст 24, 26
 презентор 41
 скважинная арматура 25
 турбобур 23, 28
 электробур 23
 Оборудование эксплуатационных скважин
 газлифтные клапаны 35, 36, 37
 головка скважины 33, 34
 клапаны ингибиторные 36
 клапаны-отсекатели 36
 колонна насосно-компрессорных труб 33
 насос гидропоршневой погружной 39
 пакер 36
 разъединители колонны 36
 скважинные камеры 36
 станок-качалка 38
 телескопическое соединение 36
 штанговый насос 38
 электронасос винтовой погружной 39
 электронный дифференциальный манометр 39

электронасос центробежный погружной 38
Орошение
горячее испаряющееся 196
промежуточное циркуляционное 197
холодное испаряющееся 197
Осушка газов 48
Осушка газов 140, 142
Осушка жидкостей 271
Отстойники 24, 47, 269
Отходы производства 265
Охлаждение
глубокое 164, 167
Очистка
масел контактная отбеливающими
глинами 267
нефтяных фракций 80
сернистокислотная 268, 276
щелочная 257, 259, 264, 278
Очистка в электрическом поле 269
Очистка газов 139, 144, 145, 147

П

Парк резервуарный 50, 53, 57
Перегонка
многократная 193
однократная (частичная) 193
Перегонка (дистилляция) 159, 192, 193
Перколяция 275
Пиролиз 126, 130, 131, 139, 157, 158, 179,
184, 185, 210, 211, 212, 214, 216,
217, 240, 245, 269
Пиролизные печи
межремонтный пробег 215
Пластовая вода 13
Плотность
абсолютная 61
нормальные условия 61, 63, 111, 161
относительная 61, 62, 65, 70, 86
стандартные условия 61
Пневмотранспорт 224, 235, 240, 275
Поглотители
жидкие (абсорбенты) 140, 144
комбинированные 147
Показатели топлив
Показатели топлив бензины 90

бензины зарубежные 91
газотурбинные 103
дизельные 100
котельные 104
печное бытовое 105
реактивные 94
реактивные зарубежные 96
сжатый природный газ 86
сжиженные газы 85
Полимеризация 220
Полиэтилен 132
Пределы взрываемости горючих веществ
75
Присадки 80, 129
к маслам 111
к топливам 80
многокомпонентные 111
многофункциональные 111
модификаторы 80, 111
производство 129
стабилизаторы 80
Продукт товарный (коммерческий) 80
Продукция
газопереработки 78
газопереработки 45, 78
нефтепереработки 77
нефтехимии 132
ожоженные угля 244, 279
Производители нефти 30
Производство
битумов 124
серы и серной кислоты на НПЗ 138
Промысел
обустройство 45
Промысловая подготовка
газа 47
нефти 45, 47, 190
Промысловый пункт сбора и подготовки
нефти и газа 46
Процесс
абсорбционно-ректификационный 157
конденсационно-ректификационный
157
микробиологический 135
основной 60, 66, 68, 189
Парекс-1ДР 135, 180, 207
Парекс-США 240

производственный 79
реакционный каталитический 221
реакционный термический 208
технологический 79, 139
физический 156
химический 60, 156
Процессы
очистки газов 144, 147
реакционные гидрогенизационные 243
Процессы основные
Процессы основные гидромеханиче-
ские 60, 139
массообменные 60, 66, 139, 189
микробиологические 135
тепловые 60, 107, 139
химические 17, 60, 63, 64, 79, 80, 85,
86, 90, 94, 100, 103, 104, 105, 107,
115, 116, 130, 133, 145, 156, 216,
265
Псевдоожженный слой 221

Р

Равновесное состояние 193
Равновесное состояние 65, 72, 73
Равновесные фазы 194
Разделение фракций пиролиза 158
Растворители
избирательные 264
нефрас 127, 128
парные 276
Реакторы 124, 186, 189, 208, 213, 221,
224, 226, 231, 232, 234, 235, 236,
237, 238, 242, 250, 251, 257, 258,
259, 262, 263, 267, 270
лифт-реакторы 221, 223, 226
с движущимся слоем катализатора
225
с движущимся слоем катализатора 238
флюид 221
Реакционные камеры 209
Регенераторы 221, 222, 224, 225, 226, 227,
275
дожиг оксида углерода 226
Регенерация
Регенерация окислительная 238, 250,
263, 274, 275

Резервуары-хранилища для СПГ 169
Ректификационная колонна
простая 195
секции 195
сложная 196, 207
Ректификация
азеотропная 141
вакуумная (водяной пар) 202
мазута 79, 180, 201, 202
нефти 79, 187, 199
нефтяных фракций 80, 201
низкотемпературная 151
сверхтекучая 159
Рекуперационные газовые турбины 227
Ремонт скважин под давлением 40

С

Сепараторы 46, 47, 142, 166, 193, 204,
227, 236, 259, 271
нефти 45
низкотемпературные 151
Серв газовая 136
Сжигание газа на промыслах 46
Сжиженный природный газ – СПГ 44, 56,
57, 58, 165, 166, 167, 168, 169
Сжиженный природный газ – СПГ 56
Синтез
микробиологический 136
Синтетические вещества 60, 132
Синтетические волокна
капрон 130
лавсан 130
Синтетические нефти 279
Синтетический бензин 244
Синтии 244
Скважина
глубокая 28
освоение 25, 32
подземный ремонт 33, 40
разведочная 22
скважинное оборудование 35
техническое обслуживание 32
устьевое оборудование 33, 34
эксплуатация 32
Смесь
Смесь

бинарные 194
 многокомпонентные 60
 сложные 192
 Смешанный хладагент 167
 Смолы и асфальтены 18
 Станция
 компрессорная газовая 50
 насосная нефтяная 50
 регазификации СПГ 56
 Судовые энергетические установки
 топлива 103
 Сырье
 ГПЗ 45
 НПЗ 45

Т

Тарелки
 контактные устройства 140, 154
 Температура
 воспламенения 75
 высышки 74, 75, 94, 100, 101, 103, 104,
 115, 129
 застывания 76, 111, 119
 калпадения 77
 кипения средняя 61
 начала кристаллизации 76, 94
 плавления 76
 помутнения 76
 размягчения 77
 самовоспламенения 76
 точки росы 48
 хрупкости 77
 Теплоемкость 70
 Теплоносители 133
 Теплообмен
 конвекцией 69
 тепловым излучением 69
 теплопроводностью 69
 Теплообменники 140, 145, 151, 236, 263,
 274
 Теплообменные аппараты
 витые 168
 Теплопроводность 69
 Теплота испарения (кипелания) 70
 Теплота сгорания 70, 91
 Терминал 44, 55, 167

Термический крекинг 80, 103, 125, 131,
 156, 180, 185, 189, 208, 212, 220,
 224, 235, 249
 Топливо альтернативное 77
 Топливовоздушная смесь 81, 82, 83, 87,
 89, 97
 Трение 106, 107
 Трибология 106
 Триботехника 106
 Трубопроводы
 магистральные 50, 53
 морские подводные 51
 нефтепродуктопроводы 49
 технологические (диаметр условный)
 50
 Трубчатые печи 126, 151, 194, 198, 200,
 201, 202, 208, 209, 210, 213, 214,
 216, 217, 222, 232, 236, 238, 251,
 263, 274, 275, 278
 испарители 166, 198
 нагреватели 139
 пиролитические 213, 214, 216
 радиантная камера 213, 217
 топлива 104
 трубный змеевик 208
 Трубы 28, 33, 34, 35, 41, 50, 54, 215, 217
 буровые 35
 горячего прессования 215
 теплообменные 168, 257, 280
 центробежнотитые 215
 эксплуатационные скважинные 35
 Турбины
 газовые 102
 паровые 168, 257
 Турбодетандеры 151, 152, 153, 154
 Турбокомпрессоры 51, 153, 218

У

Углеводороды
 парафиновые 15
 Уравнение состояния 73
 Уровень опасности 85
 Установка
 абсорбционно-газофракционирующая
 155
 адсорбционная 142

газоразделения 147, 149
 газифракционирующая 154
 замерная 45
 Клауса 137, 146
 комбинированная производства масел
 и парафинов 188
 комбинированная типовая 186
 мини-НПЗ 188
 Парекс-ГДР 135, 180, 207
 пиролизная 185, 212, 218
 стабилизации нефти 46
 технологическая 45, 57, 79, 80, 83, 105,
 134, 139, 147, 180, 184, 199

Ф

Физические свойства
 газов 66
 углеводородов 65
 Фильтрация топлив и масел 117
 Фильтр-прессы 275, 280
 Фильтры
 газовые 139
 дисковые 275
 ионитные 147
 сепараторы 37, 139
 Флюид 66, 72
 идеальный 72
 реальный 72
 Фракции
 жидкие пиролиза 217
 масляные (очистка) 266
 полупродукты 134
 Фракционный состав 89
 фракции узкие 63
 Фракционный состав
 кривая ИТК 14
 стандартный метод 13

Х

Хемосорбция 144
 Хладагенты 165, 166, 257

Холодильники-конденсаторы 165
 Хранилище
 криогенное 58

Ц

Центрифуги 280
 Цеолиты 135, 142
 Циклоны 224, 227
 Циклы холодильные 149, 151, 157, 162,
 164, 165, 279

Ч

Число
 любометрическое 93
 октановое 87, 90, 91, 179, 184, 209, 217,
 223, 225, 232, 235, 236, 240, 243,
 247, 256, 257, 259, 262
 октановое исследовательский метод
 87
 октановое моторный метод 87
 флегмовое 156
 цетановое 98, 247

Ш

Широкая фракция легких углеводородов
 45, 53, 54, 63, 96, 154

Э

Экстракторы 270
 Экстракция 207, 235, 240
 Электродегидраторы 46, 191
 Электроосадители 270
 Электроразделители 270
 Эмульсия воды в нефти 46
 Энтальпия 70
 Эстакада
 наливная 53
 сливная 53

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Глава 1. Добыча нефти, газового конденсата и газа	6
1.1. Нефть и ее происхождение	7
1.2. Газовый конденсат и углеводородные газы	12
1.3. Состав нефти, газового конденсата и газа	13
1.3.1. Фракционный состав	13
1.3.2. Элементный химический состав	14
1.3.3. Групповой химический состав	15
1.3.4. Газовые конденсаты	18
1.3.5. Природные и попутные нефтяные газы	19
1.4. Поиск и разведка нефтяных и газовых месторождений. Бурение скважин	20
1.4.1. Геологические, геофизические и геохимические методы разведки	20
1.4.2. Буровое оборудование для разведочных и эксплуатационных скважин	22
1.5. Эксплуатация нефтяных и газовых месторождений	29
1.5.1. Конструкция эксплуатационных скважин. Устье и скважинное оборудование для фонтанного способа добычи нефти и газа	33
1.5.2. Оборудование для газлифтного и насосного способов добычи нефти	37
1.5.3. Оборудование для подземного ремонта скважин	40
1.5.4. Морская добыча нефти и газа	42
1.6. Промысловая подготовка нефти и газа к транспорту	45
1.6.1. Подготовка нефти	45
1.6.2. Подготовка газа	47
1.7. Транспорт нефти и газа	49
1.7.1. Трубопроводный транспорт	49
1.7.2. Железнодорожный транспорт	53
1.7.3. Водный транспорт	55
1.7.4. Хранение нефти и газа	57
Глава 2. Переработка и использование нефти и газа	59
2.1. Теплофизические свойства углеводородов и их смесей	60
2.1.1. Температура кипения	60
2.1.2. Плотность	61
2.1.3. Молекулярная масса	64
2.1.4. Давление насыщенного пара	65

2.1.5. Вязкость	66
2.1.6. Тепловые свойства	69
2.1.7. Критические параметры	71
2.1.8. Константы фазового равновесия	72
2.1.9. Характерные температуры	74
2.2. Характеристика товарных нефтепродуктов и газовых фракций	77
2.2.1. Нефтяные топлива	79
2.2.1.1. Принцип работы двигателей внутреннего сгорания	81
2.2.1.2. Газообразные топлива	84
2.2.1.3. Бензины	86
2.2.1.4. Реактивные топлива	92
2.2.1.5. Дизельные топлива	97
2.2.1.6. Газотурбинные топлива	102
2.2.1.7. Топлива для судовых энергетических установок	103
2.2.1.8. Котельные топлива	104
2.2.1.9. Печное бытовое топливо	106
2.2.2. Нефтяные масла	106
2.2.2.1. Трение, износ и смазка	106
2.2.2.2. Моторные масла	112
2.2.2.3. Трансмиссионные масла	119
2.2.2.4. Индустриальные масла	120
2.2.2.5. Турбинные масла	121
2.2.2.6. Компрессорные масла	122
2.2.3. Твердые нефтепродукты	122
2.2.3.1. Парафины, церезины и воски	123
2.2.3.2. Пластичные смазки	124
2.2.3.3. Нефтяные битумы	125
2.2.3.4. Нефтяные коксы	126
2.2.3.5. Технический углерод	127
2.2.4. Продукты специального назначения	127
2.2.4.1. Нефтяные растворители	128
2.2.4.2. Керосины осветительные	129
2.2.4.3. Смазочно-охлаждающие жидкости	129
2.2.4.4. Присадки для нефтяных топлив и масел	129
2.2.4.5. Углеводороды как нефтехимическое сырье	133
2.2.4.6. Нефтяные и газовые фракции — полупродукты	134
2.2.4.7. Углеводородное сырье для микробиологического синтеза	136
2.2.4.8. Газовая сера и серная кислота	139
2.3. Технологические процессы переработки углеводородных газов	139
2.3.1. Очистка газов от механических примесей	140
2.3.2. Сушка газов	140
2.3.2.1. Абсорбционная сушка	141
2.3.2.2. Адсорбционная сушка	144
2.3.3. Очистка газов	145
2.3.3.1. Хемосорбционная аминовая очистка газов	147
2.3.3.2. Очистка газов физическими и комбинированными поглотителями	147
2.3.4. Разделение углеводородных газов	149
2.3.4.1. Разделение природных и нефтяных газов на ГПЗ	154
2.3.4.2. Разделение предельных углеводородов на ГПЗ и НПЗ	154
2.3.4.3. Разделение предельных и непредельных углеводородов на НПЗ и НКЗ	156

2.3.5. Извлечение гелия из природного газа	161
2.3.6. Сжижение природного газа	164
2.3.7. Мембранное разделение смесей веществ	169
2.4. Технологические процессы нефтепереработки	177
2.4.1. Современные схемы переработки нефти	177
2.4.2. Первичная переработка нефти	189
2.4.2.1. Обессоливание и обессоливание нефти	190
2.4.2.2. Фракционирование нефти и мазута	192
2.4.2.3. Ректификация бензиновых и дизельных фракций	207
2.4.3. Вторичная переработка нефтяных и газовых фракций	208
2.4.3.1. Термический крекинг, висбрекинг и коксование	208
2.4.3.2. Пиролиз	211
2.4.3.3. Каталитический крекинг	220
2.4.3.4. Каталитический риформинг	230
2.4.3.5. Гидрокрекинг и гидроочистка	243
2.4.3.6. Алкилирование	256
2.4.3.7. Изомеризация	261
2.4.4. Очистка топливных и масляных фракций	264
2.4.4.1. Кислотная и щелочная очистка	268
2.4.4.2. Демеркалтизация топливных фракций	270
2.4.4.3. Осушка жидких углеводородов	271
2.4.4.4. Депарафинизация топливных фракций	272
2.4.4.5. Адсорбционная очистка масляных фракций	274
2.4.4.6. Деасфальтизация и депарафинизация масляных фракций	276
2.5. Важнейшие технологические процессы получения наиболее значимой продукции химии и нефтехимии	281
2.5.1. Водород	289
2.5.2. Аммиак	293
2.5.3. Азотная кислота	297
2.5.4. Карбамид	298
2.5.5. Метанол	299
2.5.6. Синтетические моторные топлива	301
2.5.7. Пропилен	323
2.5.8. Формальдегид	324
2.5.9. Дихлорэтан	324
2.5.10. Этилбензол	324
2.5.11. Стирол	325
2.5.12. Винилхлорид	326
2.5.13. Бутадиен и изопрен	326
2.6. Высокомолекулярные соединения	327
2.6.1. Полиэтилен	328
2.6.2. Полипропилен	333
2.6.3. Полистирол	335
2.6.4. Поливинилхлорид	336
2.6.5. Полиэфирные, полиамидные и полиакрилонитрильные полимеры	338
2.6.6. Синтетические каучуки	345
2.6.7. Пластмассы и резины	348
2.7. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность Беларуси	352

Глава 3. Машины и аппараты химических производств	356
3.1. Основные положения	357
3.2. Разработка и проектирование	367
3.3. Техническое обслуживание и диагностика	374
3.4. Технологическое оборудование	383
3.4.1. Компрессоры	384
3.4.2. Насосы	389
3.4.3. Массообменные аппараты	391
3.4.4. Теплообменные аппараты	398
3.4.5. Трубочатые печи	406
3.4.6. Сосуды высокого давления	411
3.4.7. Технологические трубопроводы и арматура	415
3.4.8. Конструирование безопасного оборудования	421
3.4.9. Коррозия	428
Глава 4. Экономические показатели нефтегазовых технологий	437
Литература	444
Предметный указатель	448

Научное издание

Агабеков Владимир Енокович
Косяков Вадим Константинович

**НЕФТЬ И ГАЗ:
Технологии и продукты переработки**

Редактор *Г. В. Малахова*
Художественный редактор *А. М. Гасова*
Технический редактор *М. В. Савицкая*
Компьютерная верстка *С. Э. Былино*

Подписано в печать 12.12.2011. Формат 70×100 1/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 37,38. Уч.-изд. л. 33,5. Тираж 350 экз. Заказ 338.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом
«Беларуская навука». ЛИ № 02330/049-405 от 27.03.2009.
Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.