

В. П. СУХАНОВ

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

Одобрено Ученым советом
Государственного комитета СССР
по профессионально-
техническому образованию
в качестве учебника
для средних профессионально-
технических училищ



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1979

ББК 35.514
С89

Суханов В. П.

С89 Переработка нефти: Учебник для средних проф.-техн. учеб. заведений. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. школа, 1979. — 335 с., ил. — (Профтехобразование. Нефт. и газовая пром-сть).

В пер.: 90 к.

Учебник содержит сведения об основах технологии переработки нефти: подготовке к переработке и первичной переработке, термokatалитических процессах, очистке селективными растворителями для получения масел и парафинов и др. При описании процессов переработки нефти даются их технологические схемы, характеристика получаемых продуктов, параметры технологических процессов, сведения об аппаратах и оборудовании. Во втором издании учебника уделено внимание новым каталитическим процессам и вопросам охраны окружающей среды.

С $\frac{30801-286}{052(01)-79}$ 76-79

2803020300

ББК 35.514
6П7.43



Издательство «Высшая школа», 1979

ВВЕДЕНИЕ

Нефть — добываемая из недр земли горючая маслянистая жидкость красно-коричневого, иногда почти черного цвета; является сложной смесью углеводородов с примесью их кислород-, серо-, азотсодержащих и иных производных. В течение многих столетий нефть использовали в качестве лечебного средства, топлива и осветительного материала.

В 1745 г. в России был построен первый нефтеперегонный завод. Более широкое промышленное значение нефть приобрела в начале XIX в., когда в 1823 г. крепостные крестьяне братья Дубинины построили в Моздоке завод для превращения «черной» нефти в «белую» путем перегонки. Получаемый при этом дистиллят (фотоген) был впоследствии назван керосином.

Развитие нефтеперерабатывающей промышленности было тесно связано с появлением новых машин, механизмов и двигателей, а также с потребностями быта. Так, главной целью нефтепереработки было получение из нефти осветительного керосина, заменившего лучину и плошки с животным жиром. Бензин и мазут не находили применения и являлись обременительными отходами производства. В 1876 г. по методу, разработанному Д. И. Менделеевым, в Балахне впервые в мире было организовано промышленное производство смазочных масел из мазута. Нефтяные масла стали вытеснять животные и растительные жиры во многих отраслях техники. После изобретения В. Г. Шуховым форсунки ранее сжигавшийся в ямах мазут стали применять как ценное топливо в различных отраслях промышленности и судоходства.

Изобретение в последней четверти XIX в. двигателя внутреннего сгорания и применение его практически во всех отраслях промышленности способствовали новому качественному скачку в развитии нефтепереработки. Грандиозное развитие автомобильной и авиационной промышленности поставило проблему нефтеснабжения в ряд важнейших мировых экономических и политических проблем. Бензин, ранее не находивший применения, стал одним из важнейших продуктов, увеличение производства которого требова-

ло роста добычи нефти и совершенствования технологии ее переработки. В дальнейшем, с появлением двигателя внутреннего сгорания с воспламенением от сжатия (дизеля), появилась необходимость и в дизельном топливе, занимающем промежуточное положение между керосином и мазутом. Увеличение скорости движения самолетов и необходимость преодоления звукового барьера выявили потребность в реактивном двигателе. Для него стали вырабатывать новое топливо — реактивный, или авиационный, керосин с повышенной химической стабильностью.]

Одновременно с улучшением качества и производством новых видов топлива развивалось и совершенствовалось производство смазочных и других нефтепродуктов, необходимых для нужд промышленности и обеспечения нормальной работы новых, более напряженно работающих машин и двигателей.

В последние десятилетия перед нефтяной промышленностью стала новая грандиозная задача: обеспечить сырьем и промежуточными продуктами быстро развивающиеся химическую и нефтехимическую промышленности. Сырьем для них служат природные и попутные газы, индивидуальные углеводороды, жидкие нефтяные фракции, ароматические углеводороды, сырье для сажи, синтетические жирные кислоты, спирты и многие другие продукты. Такое бурное развитие отрасли стало возможным только благодаря использованию достижений научно-технического прогресса. Особенно большую роль сыграло широкое внедрение каталитических процессов (каталитического крекинга, каталитического риформинга, изомеризации, гидрогенизационной очистки нефтяных дистиллятов, получаемых из сернистых и высокосернистых нефтей), а также селективной очистки избирательными растворителями (в производстве масел и парафинов).

Таким образом, нефтеперерабатывающая промышленность за 156 лет прошла путь от получения только одного нефтепродукта — керосина до производства многих сотен нефтепродуктов и превратилась в сложную отрасль народного хозяйства с нефтехимическими процессами, где тесно переплетаются нефтяная и химическая технологии.] По уровню добычи нефти СССР занимает первое место в мире. В 1975 г. в стране был добыт 491 млн. т нефти. В «Основных направлениях развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы» предусмотрено довести в 1980 г. добычу нефти, включая газовый конденсат, до 640 млн. т, добычу газа — до 400—435 млрд. м³, увеличить объем первичной переработки нефти на 25—30%, обеспечить совершенствование технологии нефтепереработки, внедрение новых технологических процессов, эффективных катализаторов, прогрессивного оборудования; обеспечить глубокую переработку нефти и повышение доли вторичных процессов; увеличить производство высокооктановых бензинов, малосернистых дизельных и авиационных топлив, ароматических углеводородов, высококачественных смазочных масел; организовать крупнотоннажное производство жидких парафинов для нужд микробиологической промышленности и производства синтетических моющих

средств; расширить выпуск и ассортимент нефтехимического сырья; перейти на строительство в основном комбинированных и укрупненных технологических установок, обеспечить приближение производств по переработке нефти к районам массового потребления нефтепродуктов; повысить производительность труда в нефтеперерабатывающей промышленности на 39—41%*.

В текущей пятилетке прирост добычи нефти и газа должен все в большей мере использоваться для удовлетворения растущих потребностей страны в моторных топливах, смазочных материалах, специальных нефтепродуктах и получения сырья для нефтехимии. Следовательно, долю нефтепродуктов (котельного топлива и др.), сжигаемых в котлах, особенно на тепловых электростанциях, нужно непрерывно снижать. Поэтому роль вторичных процессов, обеспечивающих глубокую переработку нефти и улучшение качества вырабатываемых продуктов, будет возрастать не только в ближайшие, но и в последующие годы.

[Сырьем для нефтехимической промышленности являются попутные газы добычи нефти, из которых выделяют углеводороды от этана C_2 до пентанов C_5 , и природные газы, получаемые на газовых и газоконденсатных месторождениях, из которых также выделяют углеводороды C_2 — C_5 . Переработка газового сырья с получением широкой фракции, а иногда и выделением индивидуальных углеводородов, осуществляется на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ).]

Процессы первичной переработки нефти обеспечивают получение смеси легких углеводородов C_3 — C_4 , прямогонных бензиновых и более тяжелых топливных фракций, а вторичные процессы — получение ароматических углеводородов, сжиженных газов (смеси углеводородов C_3 — C_4 , непредельных газов деструктивных процессов и т. д.). В отдельных случаях для нефтехимических и микробиологических процессов используют парафины, сырье для получения технического углерода, синтетического каучука и пр.]

Выбор основных технологических процессов для нефтехимических синтезов и размещение предприятий нефтехимической промышленности в значительной мере определяются ресурсами и экономическими показателями добычи и переработки углеводородного сырья. Ресурсы углеводородного сырья для нефтехимии определяются техническими направлениями, принятыми в схемах разработки нефтяных месторождений, методами подготовки, транспортировки и хранения нефти, масштабами и технологией переработки газа на газоперерабатывающих заводах.

Основными современными и перспективными видами сырья для нефтехимической промышленности являются этилен и ароматические углеводороды. Проблема производства этилена является ключевой для всей нефтехимической промышленности. Основным процессом его получения является пиролиз. В странах, не обладающих

* См.: Основные направления развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 годы. М., Политиздат, 1976, с. 25.

собственными нефтяными и газовыми ресурсами, пиролизу подвергают бензин, получаемый на НПЗ, перерабатывающих импортную нефть. В США, обладающих и нефтяными, и газовыми ресурсами, пиролизу в основном подвергают газовое сырье.

Для развития нефтехимии в СССР большое значение будет иметь комплексная переработка попутного нефтяного газа и пластового газа газоконденсатных месторождений.]

Глава I

СОСТАВ, СВОЙСТВА И КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ

§ 1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

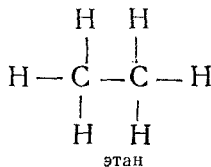
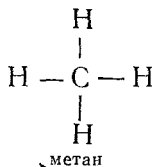
Нефть представляет собой смесь большого числа различных химических соединений углеводородов и их серо-, азот-, кислород-, металлосодержащих и других производных.

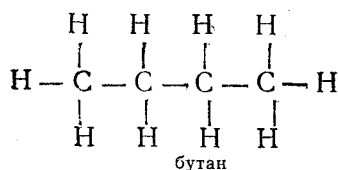
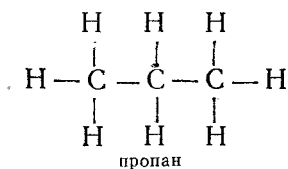
В нефтях СССР содержится (в % масс. на нефть): 82,6—87,1 углерода, 11,1—15,0 водорода, от следов до 0,9 кислорода, 3,5 серы и 0,4 азота. В некоторых нефтях содержание кислорода, серы и азота достигает соответственно 2,1; 8 и 0,93%. Кроме того, в нефтях, особенно большой плотности, содержатся соединения с тяжелыми металлами (Fe, Ni, V и др.).

Определить индивидуальный химический состав нефти практически невозможно, поэтому ограничиваются определением группового химического состава, т. е. отдельных групп и рядов углеводородов. Для газов и более легких нефтяных фракций удается определять индивидуальный химический состав.

Основным компонентом нефти являются углеводороды, которые различаются содержанием углерода и водорода в молекуле, а также ее строением. Углеводороды нефти относятся к следующим группам, или рядам: парафиновые (насыщенные, алканы), нафтеновые (цикланы), ароматические (арены). В нефтях обычно преобладают парафиновые и нафтеновые углеводороды. В процессе переработки нефти образуются также олефиновые и диолефиновые (непредельные, ненасыщенные) углеводороды. Преобладание той или иной группы углеводородов в природной нефти или нефтепродуктах, а также присутствие в них серо-, азот- и кислородсодержащих соединений придает этим продуктам специфические свойства.

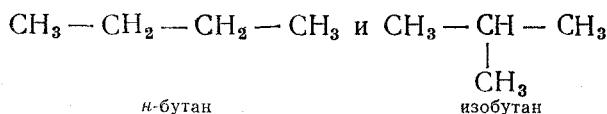
Парафиновые углеводороды (алканы). Их общая формула C_nH_{2n+2} (где n — число атомов углерода). Каждый последующий углеводород получен из предыдущего заменой крайнего в цепи атома водорода метильной группой CH_3 :





В обычных условиях углеводороды от CH_4 до C_4H_{10} — газы, от C_5H_{12} до $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ — жидкости (они входят в состав бензиновых, керосиновых и дизельных фракций), а углеводороды от $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ и выше (парафины) — твердые вещества.

Начиная с четвертого члена ряда — бутана C_4H_{10} — возможно существование двух различно построенных соединений (изомеров):



Для каждого последующего члена ряда количество изомеров все более возрастает. Так, для углеводородов состава $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ возможны 802 изомера, состава $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ — 1858 и т. д. Все это показывает сложность химического состава нефти. Углеводороды строения характеризуются разветвленной структурой и резко отличаются от соответствующих углеводородов нормального

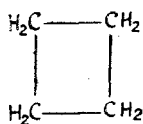
(линейного) строения по химическим и физическим свойствам. Это различие увеличивается еще больше, если количество атомов углерода различается даже на единицу. Например, гептан ($\text{n-C}_7\text{H}_{16}$) нормального строения имеет октановое число, равное нулю, а изоктан (изо- C_8H_{18}) — 100.

Нафтеновые углеводороды (цикланы). Общая формула C_nH_{2n} . Были открыты знаменитым русским химиком В. В. Марковниковым при изучении им кавказских нефтей.

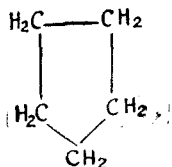
По химическим свойствам нафтеновые углеводороды близки к парафиновым, но в отличие от них имеют циклическое строение, например:



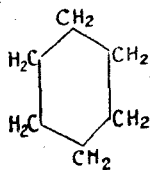
В. В. Марковников



циклобутан



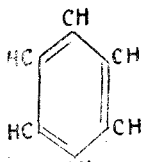
циклопентан



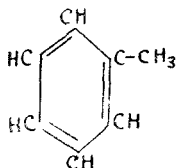
циклогексан

Для качества нефтей и нефтепродуктов особенно велико значение производных циклопентана и циклогексана.

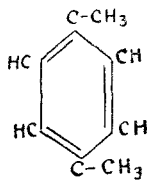
Ароматические углеводороды (арены). Арены ряда бензола имеют общую формулу C_nH_{2n-6} , например:



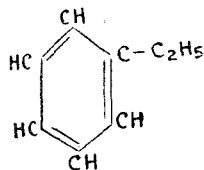
бензол
 C_6H_6



толуол
 C_7H_8



параксилол
(один из изомеров
ксилола)
 C_8H_{10}



этилбензол
 C_8H_{10}

Циклическое строение ароматических углеводородов в отличие от нафтеновых характеризуется наличием двойных связей в бензольном кольце (см. бензол). Если в этом кольце один или несколько атомов водорода замещены метильной ($-CH_3$) или этильной ($-C_2H_5$) группой, то образуются другие ароматические углеводороды — толуол, ксилолы и этилбензол. Они являются ценным сырьем для химической промышленности и производства высокооктановых бензинов.

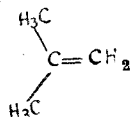
Олефиновые (непредельные, ненасыщенные) углеводороды. Углеводороды ряда этилена имеют общую формулу C_nH_{2n} , характеризуются наличием в молекуле двойной связи (этилен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 , бутилены C_4H_8 , амилены C_5H_{10} и т. д.) и бывают нормального и изостроения, например:



этилен

пропилен

бутен-1



изобутилен

В нефтях они не содержатся, но составляют значительную часть продуктов, получаемых при термических и некоторых каталитических процессах переработки нефти. Эти углеводороды обладают большой реакционной способностью и являются сырьем для

производства таких важных продуктов, как полиэтилен, полипропилен, окиси этилена и пропилена и их производные.

Кроме олефиновых при переработке нефти образуются и более непредельные углеводороды, например диолефины, имеющие по две двойные связи. Такие углеводороды крайне нестабильны и поэтому в нефтепродуктах содержаться не должны. Но их (бутадиен C_4H_6 и изопрены C_5H_8) специально получают из нефтяного сырья для производства синтетических каучуков и других продуктов.

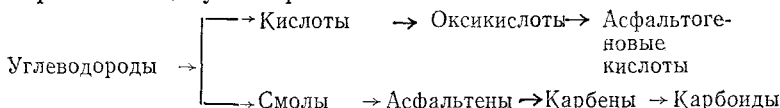
Кислородсодержащие соединения. К ним относятся нафтеновые кислоты, фенолы и смолисто-асфальтеновые соединения.

Нафтеновые кислоты — это соединения, содержащие карбоксильную группу —COOH. Плотность их составляет 0,96—1,05 г/см³, общая формула $C_nH_{2n-2}O_2$. Нафтеновые кислоты представляют собой маслянистые жидкости с резким запахом. Содержатся они в керосиновых, дизельных и легких масляных дистиллятах нефти, коррозионно-агрессивны; из нефтяных фракций их удаляют выщелачиванием. Нафтеновые кислоты и их соли широко применяют в промышленности в качестве компонентов консистентных смазок, для пропитки тканей и обуви и др.

Фенолы содержатся только в некоторых нефтях и выделяются вместе с нафтеновыми кислотами при выщелачивании дистиллятов.

Смолисто-асфальтеновые соединения присутствуют в довольно значительных количествах (от следов до 25% и более). Это сложные высокомолекулярные вещества, содержащие кроме углерода (82—87,4%) и водорода (10,3—12,5%) кислород (до 2,5%), серу (0,8—7%) и азот (до 1%). Низкомолекулярные смолистые соединения частично перегоняются с нефтяными дистиллятами, а наиболее высокомолекулярные концентрируются в мазуте и особенно в гудроне — остатках от перегонки нефти. Присутствие смол в нефтепродуктах придает им темный цвет, способствует коксо- и нагарообразованию в цилиндрах двигателей. В светлых нефтепродуктах и маслах наличие смолисто-асфальтеновых соединений вредно, но в таких продуктах, как битум, кокс, изоляционные и пропиточные материалы, они являются необходимыми компонентами.

Обычно смолисто-асфальтеновые соединения подразделяют на: нейтральные смолы, растворимые в легком бензине; асфальтены (продукты полимеризации нейтральных смол и оксикислот), не растворимые в легком бензине, но растворимые в бензоле, хлороформе и сероуглероде; асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, имеющие кислый характер, не растворимые в легком бензине, но растворимые в спирте. Исследованиями Н. И. Черножукова и С. Э. Крейна показано, что нефтяные углеводороды окисляются одновременно в двух направлениях:



Все три вида смольно-асфальтеновых соединений представляют собой высокомолекулярные кислород-, а иногда и серосодержащие

соединения ненасыщенного характера, при обычной температуре очень густые и тягучие или твердые, плотностью выше $1,0 \text{ см}^3$. Содержание смолисто-асфальтеновых соединений в нефти тем больше, чем выше ее плотность и содержание в ней серы.

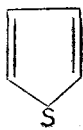
О кислородсодержащих соединениях нефти можно судить по содержанию силикагелевых (адсорбционных) смол. Они включают практически все кислородсодержащие вещества, а также некоторое количество серо- и азотсодержащих соединений. Силикагелевых смол в нефти тем больше, чем выше ее плотность. В нефтях СССР их бывает 20—25%. При первичной перегонке нефти около 25% содержащихся в ней силикагелевых смол переходит в дистилляты, а остальная часть — в остатки.

Серосодержащие соединения. Содержание серы в нефтях Советского Союза колеблется от следов до 8%. Большая ее часть в нефтях и нефтепродуктах находится в связанном состоянии, т. е. в виде сероорганических соединений. В нефтепродуктах встречаются серосодержащие соединения следующих типов: меркаптаны RSH (где R — углеводородный радикал), сульфиды RS , дисульфиды RS—SR , тиофен $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ и его производные, иногда сероводород и элементарная сера. Сероводород и меркаптаны, обладающие кислотными свойствами, а также элементарная сера образуют группу активных серосодержащих соединений, вызывающих наиболее сильную коррозию аппаратуры, оборудования и трубопроводов.

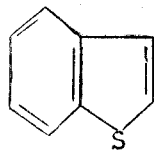
Ко второй группе относятся нейтральные на холоду, но термически малоустойчивые сульфиды и дисульфиды — при $130\text{—}160^\circ\text{C}$ они начинают распадаться (с разрывом связей C—S) с образованием углеводородов, меркаптанов и сероводорода. К третьей группе относятся тиофан, тиофен и их производные, например бензтиофен:



$\text{C}_4\text{H}_6\text{S}$
тиофан



$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$
тиофен



$\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$
бензтиофен

Они, как и ароматические углеводороды, малореакционноспособны и сравнительно устойчивы при высоких температурах.

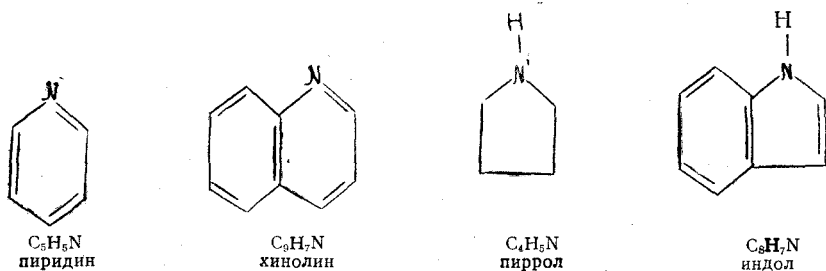
Высокомолекулярные серосодержащие соединения малостабильны и в сравнительно мягких условиях подвержены окислению, а продукты окисления способствуют увеличению содержания смол в нефтепродуктах. В среде водорода они восстанавливаются до соответствующих углеводородов и сероводорода. На этом основаны процессы гидроочистки нефти и нефтепродуктов.

При прямой перегонке нефти без разложения содержание серы возрастает от легких фракций к тяжелым. Больше всего концентрируется ее в остатке перегонки. В процессах же, проходящих при

более высоких температурах и давлениях, так называемых деструктивных, происходит разложение не только высокомолекулярных углеводородов, но и сероорганических соединений. При этом из них образуются сероводород и меркаптаны, которые не только вызывают коррозию, но и могут служить причиной отравления. Коррозия значительно усиливается при наличии водяных паров и соляной кислоты, образующейся вследствие разложения хлоридов кальция и магния, содержащихся в необессоленных нефтях.

Для уменьшения коррозии и улучшения условий труда нефть перед перегонкой необходимо обессоливать и обезвоживать. Содержание же сернистых соединений в нефтепродуктах можно уменьшить, применяя различные методы очистки, в основном гидроочистку.

Азотсодержащие соединения. В нефтях Советского Союза их содержание колеблется от следов до 0,93%. В большинстве случаев оно не превышает 0,3% и бывает тем выше, чем выше плотность нефти. Азотсодержащие соединения подразделяют на основные, содержащие ядра пиридина или хинолина, и нейтральные, содержащие гомологи пиррола и индола:



При переработке нефти азотсодержащие соединения распределяются по ее фракциям так же, как серосодержащие, т. е. увеличиваются от легких фракций к тяжелым. Наибольшее количество их (65—75%) концентрируется в остатках.

Особое место среди азотсодержащих соединений занимают порфирины. В нефтях они находятся как в свободном состоянии (четыре пиррольных кольца), так и в виде комплексов, содержащих азоторганические соединения и органические производные ванадия и никеля. Несмотря на значительную термическую стабильность азотистых соединений в процессах переработки нефти, особенно термокаталитических, образуется аммиак, что указывает на частичное их разложение. При некоторых процессах очистки, например гидроочистке, из нефтепродуктов удаляется значительное количество серосодержащих соединений (в виде сероводорода) и частично азотсодержащих (в виде аммиака) и кислородсодержащих (в виде водяных паров).

Минеральные вещества. Минеральные вещества встречаются в нефтях (если они хорошо освобождены от механических примесей на промыслах) в очень незначительных количествах. После сжигания образцов многих нефтей примерное количество элементов в

их золе (от большего к меньшему) составляет такой ряд: S — O — N — V — P — K — Ni — I — Si — Ca — Fe — Mg — Na — Al — Mn — Pb — As — Cu — Ti — V — Sn — As. Общее количество золы колеблется в различных нефтях от тысячных долей до 0,8%.

§ 2. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Плотность. Плотность нефти и нефтепродуктов может быть относительной и абсолютной. Относительная плотность показывает отношение плотности нефтепродукта при температуре t_2 к плотности дистиллированной воды при температуре t_1 . В Советском Союзе принято определять плотность нефтепродукта при 20° С, а воды — при 4° С. Так как плотность воды при 4° С равна единице, то численные значения относительной и абсолютной плотностей совпадают.

Для определения абсолютной плотности ρ (кг/м³, г/см³) надо массу продукта разделить на его объем, т. е. $\rho = m/v$. Абсолютная плотность нефтей в Советском Союзе колеблется от 0,720 до 0,986 г/см³. Для большинства нефтей она составляет 0,845—0,900 г/см³.

Плотность нефти и нефтепродуктов зависит от содержания и химического состава легких низкокипящих (обладающих низкой плотностью) и тяжелых высококипящих составных частей (фрак-



Д. И. Менделеев

ций). Действительно, одинаково высококипящие парафиновые углеводороды имеют наименьшую плотность, ароматические — наибольшую, а нафтеновые — примерно среднюю. Вот почему плотность является одной из основных характеристик как нефти, так и нефтепродуктов. Ниже приведены примерные значения относительной плотности нефтяных фракций d_4^{20} .

Бензиновая	0,710—0,780
Керосиновая	0,800—0,860
Дизельная	0,840—0,890
Масляные дистилляты	0,870—0,940

С повышением температуры плотность нефтей и нефтепродуктов уменьшается, а объем возрастает, и наоборот. Зависимость плотности от температуры выражается формулой Д. И. Менделеева:

$$d_4^t = d_4^{20} - a(t - 20) \text{ или } d_4^{20} = d_4^t + a(t - 20),$$

где d_4^t — относительная плотность нефтепродукта при температуре t ; d_4^{20} — относительная плотность нефтепродукта при 20°C ; a — температурная поправка к плотности. Значения a приведены ниже:

d_4^{20}	a
0,700—0,710	0,000897
0,750—0,760	0,000831
0,800—0,810	0,000765
0,850—0,860	0,000699
0,900—0,910	0,000633
0,920—0,930	0,000607
0,950—0,960	0,000567
0,980—0,990	0,000528
0,990—1,000	0,000515

Плотность нефтепродуктов определяют при помощи ареометра, гидростатических весов или пикнометра. Ареометр — это стеклянный цилиндрический сосуд с шариком, заполненным ртутью (рис. 1). Нижняя часть ареометра представляет собой термометр, а верхняя, градуированная, служит для замера плотности. Отсчитывают ее по верхнему мениску. Для большей точности применяют ареометры с узкими пределами плотности (для бензинов, керосинов и т. д.).

Более точно плотность определяют при помощи гидростатических весов, которые представляют собой коромысло, установленное посредством конуса 4 (рис. 2) на штативе 2 с основанием 1. Длинная часть коромысла 6 разделена на десять частей (десятая часть находится на конце коромысла — крючке). К концу ее подвешен стеклянный цилиндрический поплавок 7 с термометром, помещенный в ци-

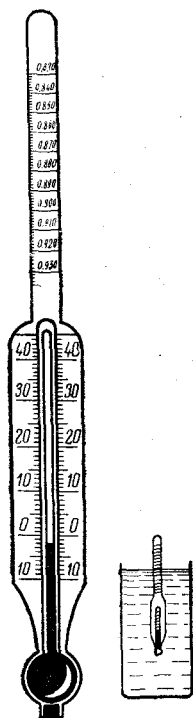


Рис. 1. Ареометр

цилиндр 8. На другой части коромысла находится груз 5, уравновешивающий поплавок. Горизонтальное положение весов регулируется винтом 3. Работа весов основана на законе Архимеда. После погружения поплавка 7 в жидкость весы выходят из равновесия, и плечо с грузом опускается. Для приведения весов в равновесие на деления плеча с поплавком насаживают дужки — разновесы (обычно четыре). Масса самого большого разновеса равна массе дистиллированной воды при 4° С, вытесняемой поплавком

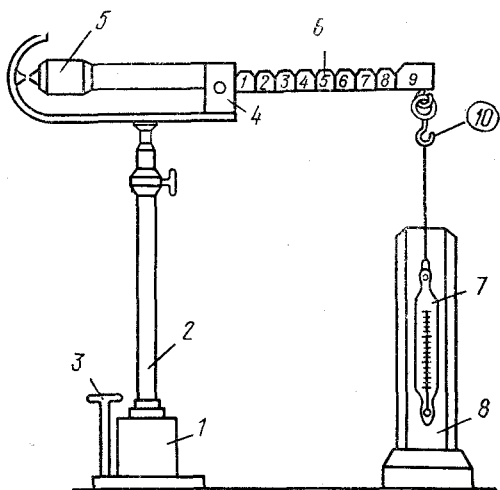


Рис. 2. Гидростатические весы для определения плотности нефтепродуктов

и принимаемой за единицу; масса остальных трех разновесов соответственно в 10, 100 и 1000 раз меньше, чем первого. Предположим, что при определении плотности для уравновешивания весов разновесы размещены так: первый — на седьмом делении, второй — на четвертом, третий — на восьмом и четвертый — на пятом. Следовательно, плотность продукта равна 0,7485 г/см³.

Наиболее точно плотность нефтепродукта можно определить пикнометром. Для этого на аналитических весах взвешивают пустой пикнометр (массой a), пикнометр с водой (массой b) и пикнометр с испытуемым продуктом (массой c). Тогда плотность нефтепродукта равна $(c-a) : (b-a)$. Во всех случаях определения плотности вносят поправки (см. выше) на разницу температур: температуры нефтепродукта приводят к 20, а воды — к 4° С.

Плотность высоковязкого нефтепродукта определяют так. Исследуемый нефтепродукт разбавляют равным объемом керосина известной плотности ρ_k и измеряют плотность смеси $\rho_{см}$. Абсолютную плотность нефтепродукта ρ_n (г/см³) подсчитывают по формуле $\rho_n = 2\rho_{см} - \rho_k$.

В некоторых случаях важно знать плотность смеси нефтепродуктов. Вследствие аддитивности* этого показателя плотность подсчитывают как среднеарифметическую величину по формуле

$$\rho_{cp} = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \dots + \rho_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}$$

* Аддитивность — свойство ряда химических величин, состоящее в том, что значение величин, соответствующее целому объекту, равно сумме значений величин, соответствующих его частям. Например, масса всех веществ всегда равна сумме масс их компонентов.

где $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ — абсолютная плотность компонентов смеси, г/см³; v_1, v_2, \dots, v_n — соответственно объемы этих компонентов (при одинаковых температурах), см³.

Для нахождения относительной плотности паро- и газообразных нефтепродуктов их массу сравнивают с массой того же объема воздуха при нормальных условиях — давлении 101,3 кПа (≈ 760 мм рт. ст.) и температуре 0°С. Плотность воздуха, при этих условиях равную 1,293 кг/м³, принимают равной единице.

Молекулярная масса. Это одна из основных физико-химических характеристик нефтей и получаемых из нее продуктов. Она зависит от их химического и фракционного состава и является среднеарифметическим от молекулярных масс веществ, входящих в состав нефтепродуктов. Для приближенного определения молекулярной массы парафиновых углеводородов пользуются формулой Б. П. Воинова: $M = 60 + 0,3t + 0,001t^2$, где t — средняя температура кипения нефтяной фракции, °С; ее рассчитывают как среднеарифметическое от температур, при которых перегоняются одинаковые объемы жидкости, например 10%-ные фракции.

Связь между молекулярной массой и относительной плотностью нефтяных фракций устанавливается следующей эмпирической формулой: $M = 44,29 d_{15}^{15} / 1,03 - d_{15}^{15}$. Пользуясь этой формулой, можно также (с некоторой погрешностью) определять молекулярную массу углеводородов всех классов.

Для более точного определения молекулярной массы применяют аналитические методы, например криоскопический. Он основан на снижении температуры застывания растворителя (бензола, нафталина и др.) при добавлении к нему испытуемого нефтепродукта. Средняя молекулярная масса примерно равна: для нефтей 210—250, бензиновых фракций 95—130, керосиновых 185—220, дизельных 210—240, мазута 350—400, масляных дистиллятов 300—500. Как видно из этих данных, с повышением температуры кипения фракций повышается и их молекулярная масса. Кроме того, на этот показатель влияет химический состав нефтей и нефтепродуктов.

Значениями молекулярной массы широко пользуются при определении парциального давления паров, химического состава узких нефтяных фракций, объема жидких потоков и нефтяных паров, а также других показателей. Например, мольный объем жидкостей находят по формуле $V_m = (m : \rho) (m : M) = M/\rho$. Объем паров определяют по формуле Клапейрона:

$$V_n = \frac{m}{M} \cdot \frac{22,4}{P} \cdot \frac{t + 273}{273},$$

где m — масса нефтепродукта, кг; M — средняя молекулярная масса этого продукта; ρ — абсолютная плотность нефтепродукта, кг/м³; P — давление в системе, Па (кгс/см²)*; t — температура, °С;

* По системе СИ 1 кгс/см² = 98066,5 Па \approx 100 000 Па \approx 0,1 МПа.

при давлениях выше 0,4 МПа (4 кгс/см²) вводят поправку на сжимаемость нефтяных паров.

Температура кипения. Фракционный состав. Температурой кипения считают ту, при которой давление паров жидкости становится равным внешнему давлению; когда эта точка достигнута, парообразование (испарение) происходит не только на поверхности жидкости, но и внутри ее (у дна и стенок нагреваемого сосуда) с образованием там пузырьков пара, что и составляет процесс кипения жидкости. Если пары, образующиеся во время нагревания, не отводятся, то между жидкой и паровой фазами устанавливается равновесие. Пары, находящиеся в равновесии с жидкостью, называются *насыщенными*. Чем выше температура нагрева жидкости, тем сильнее испарение, тем больше паров над поверхностью жидкости и тем выше давление ее насыщенных паров (упругость).

Температура кипения жидкости зависит от внешнего давления. Так, вода при давлении 0,1 МПа (760 мм рт. ст.) кипит при 100° С, а при повышении давления, например, до 0,4 МПа (3040 мм рт. ст.) — только при 144° С. Таким образом, чем выше внешнее давление, тем выше температура кипения, и наоборот, при пониженном внешнем давлении или разрежении (в вакууме) вода кипит при меньшей температуре. Влияние давления сказывается на температуре кипения не только воды, но и других жидкостей. Это явление использовано при вакуумной перегонке мазутов. Говоря о температурных пределах выкипания нефтей и нефтепродуктов, всегда нужно помнить, что это величины условные, действительные только при строгом соблюдении всех условий перегонки. Каждый углеводород имеет свою температуру кипения, причем чем больше в нем атомов углерода, тем выше температура его кипения.

Нефть и нефтепродукты весьма трудно разделить на индивидуальные углеводороды. Обычно разделение осуществляют путем перегонки, получая в результате части, являющиеся менее сложной смесью углеводородов, чем исходный продукт. Такие части называют *фракциями*, для них характерна не одна постоянная температура кипения, а температуры начала (н.к.) и конца (к.к.) кипения, т. е. температурные пределы выкипания. В зависимости от температуры кипения и содержания различных углеводородов нефтепродукт может иметь разные пределы выкипания, т. е. разный *фракционный состав*. Его определяют на стандартном перегонном аппарате (рис. 3). Испытуемый нефтепродукт (100 см³) наливают в колбу 1, в ее горлышко вставляют пробку с термометром 2, ставят колбу на асбестовую прокладку с круглым отверстием и нагревают голым пламенем газовой горелки 5 (или применяют электронагрев). Началом кипения считается падение первой капли конденсата (от охлаждения паров в конденсаторе-холодильнике 3) в приемник 4 емкостью 100 см³. Во время перегонки отмечают температуру, при которой в цилиндре набирается 10, 50 и 90% конденсата. Кроме того, отмечают температуру конца кипения. Иногда определяют и выход конденсата (в %) при определенной температуре.

Все нефтепродукты, получаемые из нефти перегонкой, являются фракциями, выкипающими в определенных температурных пределах. Так, бензиновые фракции выкипают в пределах $35\text{--}205^\circ\text{C}$, керосиновые — $150\text{--}315$, дизельные — $180\text{--}350$, легкие масляные дистилляты — $350\text{--}420$, тяжелые масляные дистилляты — $420\text{--}490$, остаточные масла — выше 490°C . Перегонку нефтепродуктов с температурами кипения до 370°C ведут при атмосферном давлении, а с более высокими температурами кипения — в вакууме либо с применением водяного пара (для предупреждения их разложения). В лабораторных условиях наиболее четко можно разделить нефть на фракции, выкипающие в заданных температурных пределах, в аппаратах со специальными ректификационными устройствами — колоннах, заполненных насадкой. В аппаратах такого типа пары из перегонного куба или колбы поступают в ректификационную колонну, где в условиях многократного контактирования с парами из жидкости испаряются низкокипящие компоненты, а из паров конденсируются высококипящие; такая дистилляция обеспечивает более четкое разделение перегоняемого продукта на фракции. Лабораторные приборы с ректификационными колоннами используют главным образом при выяснении потенциального содержания в нефтях светлых нефтепродуктов (в основном выкипающих до 350°C — бензиновых, керосиновых и дизельных фракций) и масел.

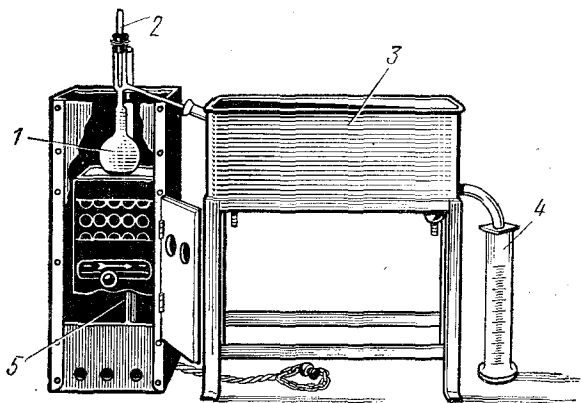


Рис. 3. Аппарат для определения фракционного состава нефтепродуктов

При расчетах нефтеперерабатывающей аппаратуры используют такие параметры, как истинная температура кипения (ИТК) нефтяного сырья. Кривые ИТК, получаемые на аппарате ИТК с ректификационной колонной, выражают зависимость между температурой и долей (в %) отгона фракций и достаточно точно характеризуют фракционный состав нефти. Перегонку на аппарате

ИТК ведут сначала при атмосферном давлении, а затем в вакууме. Полученные фракции взвешивают, вычисляют их содержание в нефти, анализируют и составляют кривые ИТК, которые дают характеристику изучаемой нефти.

Все описанные выше методы основаны на постепенном испарении, при котором образующиеся пары удаляются в момент их образования. В заводской практике применяют метод однократного испарения (ОИ), при котором пары отделяются от жидкости не постепенно, а однократно, после достижения необходимой степени нагрева. Испытания проводят несколько раз при различных температурах. Полученные данные наносят на график, ординатой которого являются температура, а абсциссой — доля отгона (в %).

На рис. 4 приведены значения ИТК и ОИ для шаимской нефти с характеристикой получаемых фракций, на рис. 5 — для ромашкинской нефти. Как видно из этих графиков, при постепенном испарении (ИТК) при низких температурах отгоняются только легкие фракции, которые удаляют из сферы нагрева, затем испаряются более высококипящие фракции. При однократном испарении легкокипящие фракции не выводятся из сферы нагрева, способствуя испарению высококипящих фракций при более низких температурах. Так, из рис. 5 видно, что 60%-ный отгон соответствует температуре 340°C по кривой ОИ и 450°C по кривой ИТК (о составе и фракционировании газов см. § 27).

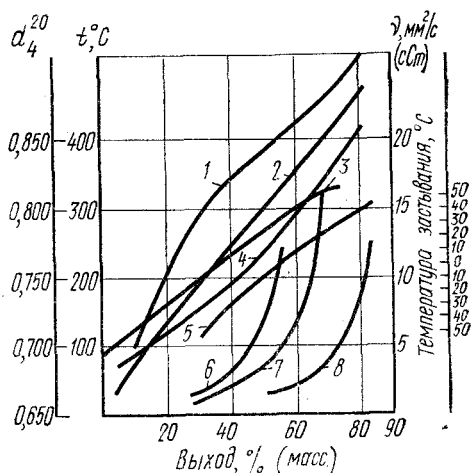


Рис. 4. Кривые, характеризующие шаимскую нефть:

1 — плотность d_4^{20} ; 2 — кривая ИТК; 3 — кривая ОИ; 4 — молекулярная масса; 5 — температура застывания, $^{\circ}\text{C}$; 6—8 — кинематическая вязкость соответственно при 20, 50 и 100°C , $\text{мм}^2/\text{с}$ (сСт)

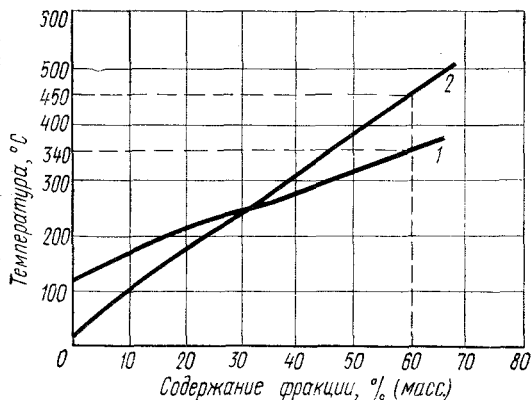


Рис. 5. Кривые ОИ (1) и ИТК (2) ромашкинской нефти

Тепловые свойства нефти и нефтепродуктов. Они имеют большое практическое значение для составления тепловых балансов всех процессов, связанных с нагреванием или охлаждением.

Удельная теплоемкость есть количество тепла, которое необходимо затратить для нагрева 1 кг вещества на 1°С. Примерные значения удельной теплоемкости [кДж/(кг·К)], [ккал/(кг·°С)*]: нефти — 2,1 (0,5); нефтяных паров — 2,1 (0,5); воды — 4,19 (1,0).

Зная удельную теплоемкость нефти (нефтепродукта), можно подсчитать количество тепла на ее нагревание. Для этого удельную теплоемкость надо умножить на массу нефти (в кг) и на разность конечной и начальной температур нефти или нефтепродукта (в °С). Теплоемкость нефтепродуктов увеличивается с повышением температуры и уменьшением плотности.

Удельная скрытая теплота испарения есть количество тепла, расходуемое на превращение в пар 1 кг жидкости при температуре ее кипения (скрытой эту теплоту называют потому, что она расходуется не на повышение температуры продукта, а на его испарение). Средние значения скрытой теплоты испарения при атмосферном давлении составляют, кДж/кг (ккал/кг): воды — 2257 (539), бензина — 293,3—314,3 (70—75), керосина — 230—251 (55—60), дизельных топлив — 209—213 (50—52), масел — 167—209 (40—50). Таким образом, с повышением плотности и молекулярной массы нефтепродукта, а также температуры и давления скрытая теплота его испарения уменьшается.

С известным приближением скрытую теплоту испарения можно определить по формуле: $L = T \cdot 22/M$, где L — скрытая теплота испарения, ккал/кг; M — молекулярная масса; T — абсолютная температура кипения, К ($273 + t$, °С); для фракции принимают среднюю температуру ее кипения.

Скрытую теплоту испарения можно найти как разность энтальпии (теплосодержания, см. ниже) паров и жидкости при одинаковых температуре и давлении, т. е. $L = I_t^п - I_t^ж$, где $I_t^п$ — теплосодержание паров при температуре t ; $I_t^ж$ — теплосодержание жидкости при температуре t .

Энтальпия (теплосодержание). Различают энтальпию для жидких нефтепродуктов и для их паров. Под удельной энтальпией жидких нефтепродуктов при температуре t понимают то количество тепла $q_t^ж$, которое необходимо затратить на нагревание 1 кг жидкости от 0 до t °С. Энтальпия нефтепродуктов в паровой фазе складывается из количества тепла, расходуемого на нагрев жидкого нефтепродукта от 0°С до температуры его кипения, его испарение (скрытая теплота испарения) и нагрев паров от температуры кипения до заданной температуры t , т. е. $I_t^п = q_{нагр} + q_{испар} + q_{перегр}$, где $I_t^п$ — энтальпия нефтепродукта в паровой фазе при температуре t , кДж/кг (ккал/кг); $q_{нагр}$ — количество тепла, расходуемое на нагрев жидкого нефтепродукта от 0°С до $t_{кип}$, кДж/кг (ккал/кг); $q_{исп}$ — количество тепла, расходуемое на испарение нефтепродукта

* По системе СИ 1 ккал \approx 4,19 кДж; 1 ккал/(кг·°С) \approx 4,19 кДж/(кг·К).

при температуре его кипения, кДж/кг (ккал/кг); $q_{\text{перегр}}$ — количество тепла, расходуемое на перегрев паров нефтепродукта, кДж/кг (ккал/кг).

Если не требуется перегревать пары нефтяных продуктов, то можно определить энтальпию насыщенных паров, которая при данной температуре соответствует количеству тепла, требуемому для нагрева 1 кг жидкости (нефтепродукта) от 0° С до данной температуры и испарения его при этой же температуре. Эта величина называется также полной теплотой испарения и равна энтальпии жидкости при температуре кипения плюс скрытая теплота испарения. Энтальпию насыщенных паров можно найти по справочным таблицам, а приближенно — по рис. 6. С повышением давления энтальпия нефтяных паров уменьшается.

Теплота конденсации — это количество тепла, выделяющееся при конденсации пара в жидкость при той же температуре и численно равное скрытой теплоте испарения.

Скрытая теплота плавления есть количество тепла, поглощаемое 1 кг твердого тела, когда оно при температуре плавления превращается в жидкость.

Теплота сгорания (теплотворная способность) топлива — это количество тепла, выделяемое при его полном сгорании. Различают высшую и низшую теплоту сгорания: высшая Q_v учитывает тепло конденсации воды, находящейся в топливе и образующейся при его сгорании (принимают, что продукты сгорания содержат воду не в парообразном, а в жидком состоянии); низшая Q_n учитывает, что вода, находящаяся в топливе и образующаяся при его сгорании, уходит с дымовыми газами в виде пара (т. е. за вычетом тепла, затрачиваемого на испарение влаги топлива, а также воды, получаемой при сгорании водорода топлива).

Так как скрытая теплота испарения воды равна 2257 кДж/кг (539 ккал/кг), разность между высшей и низшей теплотой сгорания можно определить по формуле $Q_n = Q_v - 600(9H + W)$, где H — содержание водорода в топливе, %; W — содержание воды в топливе, %. Для расчетов обычно пользуются значениями низшей (рабочей) теплоты сгорания, которая для нефтепродуктов меньше высшей на 5—10% (для каменных углей на 3%).

Теплоту сгорания можно очень точно определить при сжигании

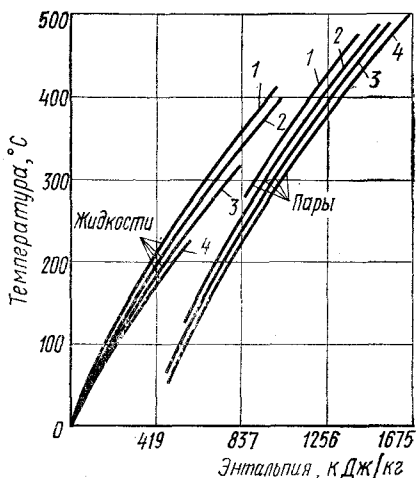


Рис. 6. Зависимость энтальпии от температуры для нефтяных жидкостей и паров различной плотности (d_4^{20}):

1 — 0,947; 2 — 0,846; 3 — 0,746; 4 — 0,645

исследуемого топлива в специальном аппарате — калориметре. Если известен элементный состав топлива, то его Q_H можно определить по формуле Д. И. Менделеева: $Q_H = 81C + 246H + 26(S - O) - 6W$, где C, H, O, S, W — содержание соответственно углерода, водорода, кислорода, серы и воды в топливе, %.

Ниже приведены значения Q_H для некоторых веществ, в том числе нефти и нефтепродуктов:

	кДж/кг	ккал/кг
Углерод	$34,1 \cdot 10^3$	8150
Водород	$123,3 \cdot 10^3$	29450
Уголь:		
антрацит	$30,8 \cdot 10^3$	7350
бурый	$11,5 \cdot 10^3 - 14,4 \cdot 10^3$	2740—3440
Нефть	$41,9 \cdot 10^3$	10000
Мазут	$41,0 \cdot 10^3$	9800
Метан	$50,7 \cdot 10^3$	12100
Ацетилен	$48,6 \cdot 10^3$	11600

Вязкость (внутреннее трение). Вязкость — это свойство жидкости (или газа) оказывать сопротивление перемещению одного ее слоя относительно другого. Для нефтепродуктов различают вязкость динамическую, кинематическую и условную.

Динамическая вязкость η измеряется: в системе СГС — в пузах (П), в системе СИ — в паскаль-секундах (Па·с); $1\text{П} \approx \approx 0,1\text{Па} \cdot \text{с}$. Значения динамической вязкости для некоторых характерных жидкостей следующие:

	Па·с	П
Эфир (при 18°С)	0,000026	0,00026
Бензин (при 20°С)	0,0045	0,045
Керосин (при 20°С)	0,0017	0,017
Спирт (при 18°С)	0,00166	0,0166
Вода (при 20°С)	0,001006	0,01006
Глицерин (при 18°С)	1,10	11,0
Веретенное масло (при 20°С)	0,042	0,42
Цилиндровое масло (при 20°С)	0,35	3,5
Касторовое масло (при 18°С)	1,20	12,0

Величина, обратная динамической вязкости, называется *текучестью*.

В технологических расчетах, а также для оценки качества ряда нефтепродуктов пользуются значениями *кинематической вязкости* ν , которая является отношением динамической вязкости η к относительной плотности жидкости d при той же температуре, т. е. $\nu = \eta/d$.

В системе СГС вязкость измеряют в стоксах (Ст). На практике чаще применяют сотую часть стока — сантистокс (сСт). В системе СИ за единицу кинематической вязкости принят квадратный метр (или миллиметр) на секунду ($\text{м}^2/\text{с}$, $\text{мм}^2/\text{с}$): $1\text{сСт} = 1\text{мм}^2/\text{с}$.

В практической работе, особенно для контроля качества нефтепродуктов, пользуются *условной вязкостью*, которая представляет собой отношение времени истечения 200 мл нефтепродукта при тем-

пературе испытания ко времени истечения такого же объема дистиллированной воды при 20° С (время истечения 200 мл воды при 20° С есть водное число вискозиметра — прибора для измерения вязкости). Условную вязкость обозначают символом $VУ_t$ (t — температура, при которой она определена) и измеряют в градусах ВУ.

Вязкостно-температурные свойства. При повышении температуры вязкость понижается, и наоборот. Характер изменения вязкости в зависимости от температуры является важным показателем качества нефтепродуктов, особенно смазочных масел. Это изменение определяют различными способами: соотношением вязкости при 50 и 100° С, нормируемым в настоящее время для многих смазочных масел, а также условным показателем — индексом вязкости (ИВ), определяемым по специальным номограммам на основании известных значений вязкости при 50 и 100° С. Чем выше соотношение вязкостей, тем более крутой является кривая зависимости вязкости от температуры, и наоборот, чем меньше это соотношение (выше индекс вязкости), тем эта кривая более пологая и тем лучше качество масла.

Для характеристики получаемых масляных фракций определяют также *вязкостно-весовую константу* (ВВК), которая связывает показатели плотности и вязкости. ВВК можно подсчитать по эмпирической формуле Ю. А. Пинкевича:

$$ВВК = \frac{d_{15}^5 - 0,24 - 0,38 \lg \nu_{100}}{0,755 - 0,011 \lg \nu_{100}},$$

где d_{15}^5 — плотность нефтепродукта; ν — кинематическая вязкость при 100° С, мм²/с (сСт).

В зависимости от химического состава масел ВВК колеблется в пределах 0,75—0,90. Чем выше ВВК, тем ниже индекс вязкости, и наоборот. Связь между индексом вязкости и ВВК показана на рис. 7.

Вязкость смесей. При приготовлении товарных масел приходится смешивать разные компоненты — дистиллятные и остаточные. Для определения вязкости смесей на основе экспериментальных данных составлена номограмма Молина — Гурвича (рис. 8). Экспериментально найдены значения вязкости смеси масел *A* и *B*, из которых *A* обладает вязкостью $VУ_{20}=1,5$, а *B* — вязкостью $VУ_{20}=60$. Оба масла смешаны в соотношениях от 0 до 100% (об.) и экспериментально установлена вязкость смесей. На номограмме нанесены значения вязкости в °ВУ и мм²/с (сСт).

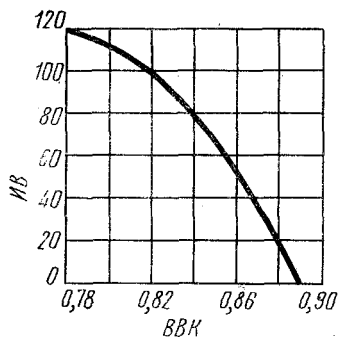


Рис. 7. Зависимость индекса вязкости (ИВ) от вязкостно-весовой константы (ВВК)

Пример. Найти вязкость смеси, состоящей из 30% (об.) масла *A* ($VУ_{20} = 6,5$) и 70% (об.) масла *B* ($VУ_{20} = 35$).

Соединим прямой линией (см. рис. 8) точку 35 на шкале вязкости масла *B* (100%) с точкой 6,5 на шкале вязкости масла *A* (100%). Из точки, соответствующей 30% масла *A*, восстановим перпендикуляр до пересечения с этой прямой, из полученной точки проведем горизонталь до пересечения с осью ординат и на этой оси получим значение 20 — искомую условную вязкость смеси масел *A* и *B*, т. е. $V_{20}^{CM} = 20$.

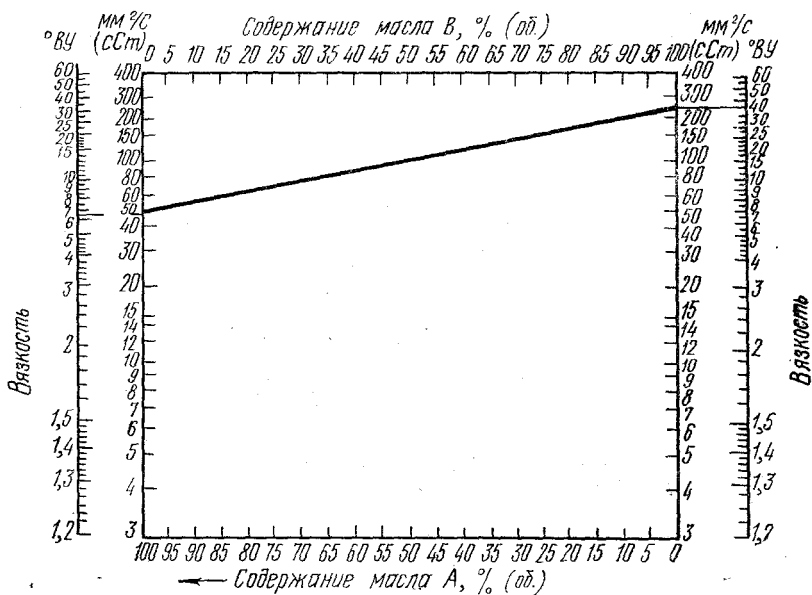


Рис. 8. Номограмма Молина — Гурвича для определения вязкости смесей масел

Температура застывания и плавления. При охлаждении нефть и нефтепродукты постепенно теряют подвижность и могут застыть несмотря на то что в них содержатся соединения, которые при данной температуре могли бы быть жидкими.

Температурой застывания нефтепродукта называют такую температуру, при которой он в строго стандартных условиях испытания теряет подвижность. Потеря подвижности и застывание нефти и нефтепродуктов зависят главным образом от содержания в них твердых (при обычной температуре) углеводородов. Чем больше в продукте таких углеводородов в растворенном виде или в виде кристаллов, тем скорее он теряет свою подвижность при охлаждении, т. е. имеет более высокую температуру застывания. Смолистые и асфальтеновые вещества несколько задерживают кристаллизацию твердых углеводородов, поэтому температура застывания очищенных от смол продуктов выше, чем дистиллятов, из которых они получены.

По мере охлаждения светлые нефтепродукты до достижения своей температуры застывания проходят промежуточные стадии —

помутнения и начала кристаллизации. Максимальная температура, при которой в охлаждаемом топливе обнаруживаются невооруженным глазом кристаллики льда (бензола и др.), называется *температурой начала кристаллизации*. Температура, при которой начинается выпадение кристаллов углеводородов (в основном парафиновых), вызывающих помутнение нефтепродукта, называется *температурой помутнения*. Наряду с температурой застывания жидких нефтепродуктов в практике работы нефтеперерабатывающих заводов, нефтебаз и транспортных организаций учитывается температура плавления твердых при обычной температуре нефтепродуктов — парафина и церезина.

Под *температурой плавления* понимают температуру, при которой нефтепродукт переходит в строго стандартных условиях из твердого состояния в жидкое.

Зная указанные выше константы, можно заранее наметить способ переработки нефти и принять необходимые меры при перекачке продуктов, особенно в холодное время года, а также выбрать способы хранения и транспортировки твердых продуктов с высокой температурой застывания.

Температура вспышки, воспламенения и самовоспламенения. Взрывоопасность. О степени огнеопасности нефтепродукта судят по температурам вспышки, воспламенения и самовоспламенения; чем ниже эти показатели, тем огнеопаснее нефтепродукт.

Температурой вспышки называется температура, при которой смесь воздуха и паров нефтепродукта, нагреваемого в строго определенных условиях, вспыхивает при поднесении к ней источника зажигания, но сам нефтепродукт при этом не загорается и пламя затухает. Для легких нефтепродуктов (с температурой вспышки не выше 50° С) температуру вспышки определяют в закрытом аппарате, а для более тяжелых (с температурой вспышки не ниже 70° С) — в открытом. Испытуемый нефтепродукт заливают в аппарат и опускают туда термометр. Для легких нефтепродуктов аппарат закрывают крышкой с окном, прикрываемым заслонкой. Это окно во время испытания периодически открывают и приближают к нему пламя горелки. При испытании в открытых аппаратах горелку подносят к поверхности жидкости. Температура вспышки, определяемая в открытых аппаратах, выше, так как образующиеся пары частично рассеиваются в окружающую среду.

Если продолжать нагрев, то наступает момент, когда при поднесении огня загораются не только пары, но и сам нефтепродукт. Температура, при которой это происходит, называется *температурой воспламенения*.

Между температурами вспышки и воспламенения и фракционным составом нефтепродукта имеется связь: чем более легкие углеводороды входят в его состав, тем эти температуры ниже. Так, бензин имеет температуру вспышки ниже —50, а мазут выше 110° С.

К легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ) в соответствии с международными рекомендациями относятся жидкости с темпе-

ратурой вспышки не выше 61°C (в закрытом аппарате) или 66°C (в открытом). Эти жидкости, способные без предварительного подогрева возгораться от кратковременного действия незначительного источника зажигания (даже искры), делят на три группы: I — особо опасные ЛВЖ с температурой вспышки от -18°C и ниже в закрытом сосуде или от -13°C и ниже в открытом; II — постоянно опасные ЛВЖ с температурой вспышки от -18 до 23°C в закрытом сосуде или от -13 до 27°C в открытом; III — опасные при повышенной температуре воздуха ЛВЖ с температурой вспышки от 23 до 61°C в закрытом сосуде или от 27 до 66°C в открытом.

Температура самовоспламенения нефтепродукта тем ниже, чем более тяжелые углеводороды входят в его состав. Это температура, при которой нефтепродукт загорается, контактируя с воздухом, без поднесения пламени или искры. Сравнительно легко (при температурах несколько выше 300°C) самовоспламеняются мазуты, гудроны, сажа и кокс. Обычно самовоспламенение возникает при нарушении герметичности трубопроводов и аппаратов, в которых находятся продукты с температурой выше температуры их воспламенения. Поэтому следует особенно тщательно проверять, не нарушена ли герметичность, так как самовоспламенение может быть причиной пожара.

Взрывоопасность. На нефтеперерабатывающих заводах взрывоопасными являются смеси паров нефтепродуктов с воздухом. Такие смеси могут образоваться на открытом воздухе, в закрытых помещениях и внутри аппаратов. Смесь паров нефтепродукта с воздухом становится взрывоопасной, когда их концентрация в смеси становится выше определенного предела. Если же эта концентрация незначительна, то такая смесь невзрывоопасна, так как большая часть тепла, выделяющегося в зоне воспламенения, расходуется на нагревание воздуха. Смесь не взрывается и в том случае, если в ней содержится мало воздуха, так как не хватает кислорода для поддержания процесса горения.

Наименьшая концентрация паров нефтепродукта (или иного вещества) в воздухе, при которой уже возможен взрыв, называется *нижним концентрационным пределом взрываемости*, а наибольшая концентрация паров в воздухе, при которой еще возможен взрыв, — *верхним концентрационным пределом взрываемости*. Область концентрации между этими пределами, в которой от источника открытого огня (искры) происходит взрыв, называется *областью (диапазоном) взрываемости*.

Верхний и нижний пределы взрываемости, а следовательно, и диапазон взрываемости для различных паров и газов различны. Ниже приведены диапазоны взрываемости для некоторых паров и газов, применяемых или получаемых на нефтеперерабатывающих предприятиях (в %): бензин — $0,8-5,1$, керосин — $1,4-7,5$, пропан — $2,1-9,5$, метан — $5-15$, аммиак — $15-28$, этилен — $3-32$, сероводород — $4,3-46$, окись углерода — $12,5-74$, водород — $4-75$, ацетилен — $2,3-81$.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров продуктов

в рабочей зоне производственных помещений зависит от состава продукта. Так, она составляет (в мг/м³): для бензинов топливных — 100, бензинов-растворителей — 300, бензола и метилового спирта — 5, толуола и ксилола — 50, сероводорода чистого — 10, сероводорода в смеси с углеводородами C₁—C₅ — 3, фенола — 5.

Оптические свойства нефти и нефтепродуктов. По оптическим свойствам нефти и нефтепродуктов судят о содержании в них смолисто-асфальтеновых веществ и глубине очистки. К оптическим свойствам относятся цвет, лучепреломление и оптическая активность.

Цвет. Обычно чем тяжелее продукт, тем он темнее. Для керосина и масел цвет нормируется. Его определяют в специальных аппаратах (колориметрах), сравнивая окраску этих продуктов с окраской цветных растворов или стекол, взятых за образец.

Показатель преломления (коэффициент рефракции) позволяет устанавливать чистоту синтезированных или выделенных из нефти продуктов. Абсолютное значение показателя преломления зависит не только от состава вещества, но и от длины волны падающего света и температуры. Поэтому в символе показателя преломления n указывают и то, и другое. Обычно определяют n_D^{20} — для преломления желтой линии натрия ($\lambda = 589$ мкм) при 20° С. Наименьшие значения показателя преломления (при близкой молекулярной массе) — у парафиновых углеводородов (для декана C₁₀H₂₂ — 1,4217), наибольшие — у ароматических (для бензола более 1,5000).

Оптическая активность. При прохождении через нефтепродукт поляризованный луч образует с поверхностью продукта некоторый угол, называемый углом вращения плоскости поляризации. Вращение это может происходить как влево, так и вправо. Нефти, богатые парафиновыми и нафтеновыми углеводородами, характеризуются малой оптической активностью, а нефти, богатые нафтеновыми и ароматическими углеводородами, — высокой. Поляриметрические свойства нефти определяют при помощи поляриметров.

Электрические свойства нефти и нефтепродуктов. Безводная нефть и нефтепродукты являются диэлектриками. Относительная диэлектрическая постоянная ϵ нефтепродуктов (~ 2) в 3—4 раза меньше, чем таких изоляторов, как стекло, фарфор и мрамор. Твердые парафины специальной очистки применяют в электротехнической промышленности в качестве изоляторов, а трансформаторные и конденсаторные масла — для заливки трансформаторов, конденсаторов и другой аппаратуры в электро- и радиопромышленности. Эти масла, а также изоляционное масло С-220 (для наполнения кабелей высокого напряжения), применяют для изоляции токонесущих частей и отчасти — для отвода тепла.

Вместе с тем высокие диэлектрические свойства нефтепродуктов способствуют накоплению на их поверхности зарядов статического электричества. Их разряд может вызывать искру, что приводит к пожарам и взрывам. Заряды статического электричества могут возникнуть при перекачке особенно легких нефтепродук-

тов — от трения о трубы или ударов свободно падающей струи. Наилучшим методом предупреждения накопления статического электричества является заземление всех металлических частей, особенно резервуаров, насосов и трубопроводов, и исключение свободного падения струи светлых нефтепродуктов при закачке в резервуары.

§ 3. ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ СВЕТЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ В НЕФТИ И ИХ ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Определение потенциального содержания светлых нефтепродуктов в нефти. Потенциальное содержание светлых нефтепродуктов в нефти, т. е. фракций, выкипающих до 350° С, определяют на лабораторных аппаратах с

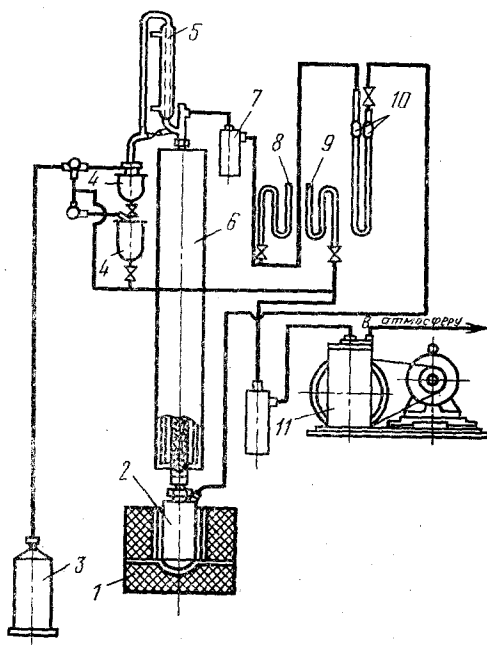


Рис. 9. Схема аппарата АРН-2:

1 — печь; 2 — куб; 3 — буферная емкость; 4 — приемник; 5 — конденсатор-холодильник; 6 — ректификационная колонка; 7 — ловушка; 8, 9 — вакуумметры; 10 — дифманометр; 11 — вакуум-насос

ректификационной колонкой. В качестве примера рассмотрим работу аппарата АРН-2 (рис. 9). В куб 2 заливают от 1 до 3 кг тщательно обезвоженной нефти. Конденсатор-холодильник 5 помещают в охлаждающую смесь (лед или его смесь с поваренной солью). При отборе легких фракций для уменьшения потерь при разгонке приемник 4 также помещают в охлаждающую смесь. Затем включают электронагрев колонки 6 и зажигают горелку под кубом. Разность между температурой паров на выходе из колонки и температурой жидкости поддерживают в пределах 100—120° С, а разность давлений в верхнем и нижнем сечениях колонки — 0,4—0,66 кПа (3—5 мм рт. ст.). Разгонку ведут со скоростью 2 капли в 1 с, сначала при атмосферном давлении — до достижения температуры 225° С в парах и 325—345° С в жидкости, через 15—20 мин включают вакуум и продолжают разгонку при остаточном давлении 66,5 кПа (500 мм рт. ст.).

Данные о потенциальном содержании светлых нефтепродуктов получают путем отбора сначала широкой фракции (до 150° С), а затем пятиградусных фракций. Постепенно добавляя их к широкой фракции и повторно разгоняя смеси на стандартном аппарате, устанавливают их выход (в %).

Химическая стабильность светлых нефтепродуктов (топлив).

Под химической стабильностью понимают способность продукта сохранять цвет и химический состав при транспортировании и хранении в емкостях и баках машин. Химический состав топлива, которое не содержит непредельных углеводородов, достаточно стабилен. Непредельные же углеводороды легко окисляются кислородом воздуха, полимеризуются и конденсируются, в результате чего в топливе образуются высокомолекулярные соединения, в том числе смолы. Содержащиеся в топливе и вновь образующиеся смолы удерживаются в нем в растворенном виде. Однако при повышении концентрации смол часть их выпадает в осадок, который откладывается на стенках резервуаров и баков машин, нарушая нормальную работу системы питания двигателя.

При испарении горючей смеси в карбюраторном двигателе смолы осаждаются на стенках всасывающего трубопровода, уменьшая его сечение; отложение смол на штоках клапанов вызывает их заклинивание, что нарушает и даже прекращает работу двигателя. При попадании смол вместе с неиспарившейся частью топлива в цилиндр двигателя увеличивается скорость нагарообразования. Часть смол вместе с тяжелыми фракциями топлива стекает по стенкам цилиндра, попадает в канавки поршневых колец и превращается под влиянием высоких температур в углистые лакоподобные вещества, которые как бы прикипают компрессионные кольца к поршню, что ведет к прорыву газов в картер и падению мощности двигателя, а также может вызвать заклинивание поршня в цилиндре. Вот почему содержание фактических смол в ГОСТе на топливо лимитировано.

Содержание смол определяют в регламентированных условиях: 25 мл испытуемого топлива, залитого в стеклянный стаканчик или фарфоровую чашку, выпаривают на бане под струей воздуха при 100°C , неиспарившийся остаток высушивают в термостате при 110°C до достижения постоянной массы. Масса остатка после умножения на 4 дает содержание фактических смол (в мг на 100 мл топлива).

В авиационных бензинах допускается содержание фактических смол не более 4 мг/100 мл (для Б-70 не более 2 мг/100 мл бензина), а в автомобильных бензинах от 5 до 7 мг/100 мл бензина в местах производства и от 7 до 15 мг/100 мл бензина в местах потребления.

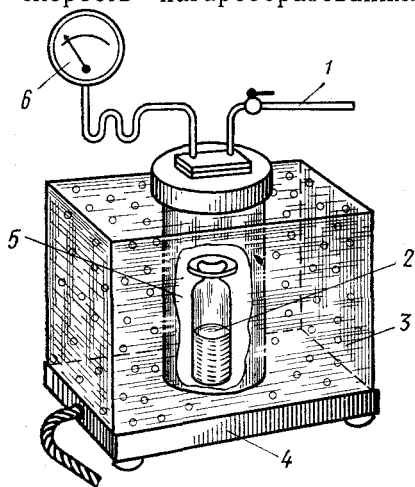


Рис. 10. Прибор для определения индукционного периода окисления бензина:

1 — трубка для ввода кислорода; 2 — бензин; 3 — сосуд для воды (100°C); 4 — электропечь; 5 — металлическая «бомба»; 6 — манометр

Определение содержания фактических смол позволяет судить только об их наличии в бензине. Склонность же бензина к смолообразованию оценивают при помощи индукционного периода. Для этого 100 мл бензина наливают в стеклянный стаканчик, покрывают часовым стеклом и помещают в металлическую «бомбу» 5 (рис. 10). «Бомбу» наполняют кислородом под давлением 0,7 мПа (7 кгс/см²), опускают в кипящую воду и выдерживают в ней до тех пор, пока манометр *b* на «бомбе» не покажет падение давления. Это свидетельствует о начале окисления бензина, т. е. о начале образования смол. Время, в течение которого давление в «бомбе» оставалось постоянным при температуре бензина 100°С, называется *индукционным периодом окисления*. Чем больше индукционный период, тем стабильнее бензин, тем дольше его можно хранить, не опасаясь образования смол. Индукционный период окисления для бензинов нормируется: для авиационного он составляет не менее 8 ч, для автомобильного — от 450 до 900 мин.

§ 4. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ

Классификация по химическому составу. Классификация нефтей имеет большое значение для определения правильного направления их переработки и подбора технологических процессов, обеспечивающих производство нефтепродуктов необходимого ассортимента и заданного качества.

В процессе развития нефтяной промышленности было много попыток классифицировать нефти. Однако только в 1931 г. после больших исследований, которые показали, что физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов зависят от относительного содержания в них не только парафинов и нафтенов, но и ароматических

Технологическая классификация

Класс	Содержание серы, % (масс.)				Тип	Выход фракции до 350°С, % (масс.)
	в нефти	в бензине (н. к.—200°С)	в реактивном топливе 120—240°С	в дизельном топливе 240—350°С		
I	Не более 0,5	Не более 0,15	Не более 0,1	Не более 0,2	T-1	Не менее 45
II	0,5—2,0	Не более 0,15	Не более 0,25	Не более 1,0	T-2	30—44,9
III	Более 2,0	Более 0,15	Более 0,25	Более 1,0	T-3	Менее 30

* Депарафинизация не требуется для получения реактивного топлива, дизельного зим-

** Депарафинизация не требуется для получения реактивного топлива, дизельного лет-

*** Депарафинизация требуется для получения дизельного летнего топлива, базовых

углеводородов, ГрозНИИ разработал научную классификацию, по которой нефти делятся на шесть типов: 1) парафиновые — в бензинах содержится не менее 50, а в маслах до 20% (масс.) парафиновых углеводородов; 2) парафино-нафтеновые — со значительным содержанием нафтенных углеводородов и небольшим — ароматических; 3) нафтеновые — во всех фракциях преобладают нафтеновые углеводороды (60% масс., а иногда и более); 4) парафино-нафтенно-ароматические — с примерно одинаковым содержанием углеводородов этих рядов; 5) нафтенно-ароматические — с преобладающим содержанием нафтенных и ароматических углеводородов, увеличивающимся с повышением температуры отбора фракций от нефти; 6) ароматические — с высокой плотностью всех фракций и резко выраженным преобладанием в них ароматических углеводородов.

Технологическая классификация. Высокие требования к качеству нефтепродуктов со стороны потребителей и невозможность их удовлетворить при использовании только методов физического разделения нефти вызвали необходимость в совершенствовании технологии переработки нефти и использовании новых термokatалитических процессов. Получаемые в результате продукты по выходу и химическому составу резко отличаются от исходной нефти. В связи с этим была создана классификация нефтей (табл. 1), позволяющая определять их товарные свойства и технологию переработки.

§ 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ НЕФТЕЙ СССР

Ниже в табл. 2 в качестве примера приведены данные о некоторых нефтях Советского Союза.

Таблица 1

нефтей (ГОСТ 912—66)

Группа	Потенциальное содержание базовых масел, % (масс.)		Подгруппа	Индекс вязкости базовых масел	Вид	Содержание парафина в нефти, % (масс.)
	на нефть	на мазут (выше 350° С)				
M ₁ *	Не менее 25	Не менее 45	И ₁	Выше 85	П ₁	Не более 1,5
M ₂ **	15—25	Не менее 45				
M ₃	15—25	30—45	И ₂	40—85	P ₂	1,51—6,0
M ₃ ***	Менее 15	Менее 30			P ₃	Более 6,0

него топлива, дистиллятных базовых масел.
него топлива. Требуется для получения базовых масел.
масел.

Физико-химическая характеристика ряда нефтей СССР

Нефть	Плотность d_4^{20}	Вязкость кинематическая, мм ² /с (сСт)		Температура застывания (с об. работкой), °С	Содержание, % (масс.)					Коксуемость, %	Выход фракций, % (масс.)	
		при 20° С	при 50° С		парафина	серы	азота	смолистые вещества	асфальтенов		до 200° С	до 350° С
Сураханская масляная (Азерб. ССР)	0,8956	38,80	11,10	< -20	0,96	0,23	0,16	9,0	Следы	2,30	13,3	34,8
Нефтяные Камни (Азерб. ССР)	0,8794	20,80	7,30	< -18	0,97	0,15	0,20	10,0	0,38	1,95	19,0	52,0
Октябрьская (Чечено-Ингушская АССР)	0,8170	4,29	2,24	-4	6,60	0,07	0,04	3,7	0,23	0,43	30,2	66,5
Шкановская товарная (Башкирская АССР)	0,8624	13,80	5,88	-24	4,10	1,60	0,12	10,8	3,30	5,10	25,7	52,3
Арланская (Башкирская АССР)	0,8918	39,70	13,50	-60	3,40	3,04	0,33	16,6	5,80	6,70	18,7	42,8
Ромашкинская (Татарская АССР)	0,8620	14,22	5,90	-42	5,10	1,61	0,17	10,2	4,00	5,30	24,0	49,0
Мухановская (Куйбышевская обл.)	0,8300	—	2,30	—	10,20	0,55	—	—	0,23	1,60	31,0	61,0
Жирновская (Волгоградская обл.)	0,8541	16,97	7,17	-46	4,70	0,23	0,06	4,7	0,60	1,56	16,0	55,0
Коробковская (Волгоградская обл.)	0,8470	11,27	5,24	-46	4,20	1,07	0,09	9,5	—	3,08	25,0	67,0*
Озексуатская (Ставропольский край)	0,8270	11,66	4,53	26	23,60	0,03	—	2,6	0,35	0,79	21,4	48,5
Котуртепинская (Туркменская ССР)	0,8580	62,92	8,60	-4	6,45	0,27	0,14	6,4	0,73	2,76	18,2	40,7

Нефть	Плотность $d_{4^{20}}$	Вязкость кинематическая, мм ² /с (сСт)		Температура застывания (с об. работкой), °С	Содержание, % (масс.)					Коксуемость, %	Выход фракций, % (масс.)	
		при 20° С	при 50° С		парафина	серы	азота	смолистых веществ	асфальтенов		до 200° С	до 350° С
Долинская (Украинская ССР)	0,8476	—	4,08	20	10,00	0,20	0,18	14,3	0,64	2,05	28,6	53,2
Копаткевичская (Белорусская ССР)	0,9886	—	984,40	—8	1,35	8,00	—	18,6	25,00	22,30	10,0	36,0*
Доссорская (Казахская ССР)	0,8601	15,60	6,80	<—60	0,61	0,13	—	2,0	0,00	0,53	13,4	42,0
Узеньская (п-ов Мангышлак, Казахская ССР)	0,8419	—	11,56	30	29,40	0,13	0,07	9,7	1,00	2,24	17,1	37,3
Усинская (Коми АССР)	0,9670	—	513,30	—2	0,42	2,07	0,38	29,0	11,25	12,02	6,6	24,4
Шаймская (Зап. Сибирь)	0,8269	6,80	2,98	—2	2,89	0,46	0,10	10,2	0,82	2,08	32,0	58,8
Усть-Балыкская (Зап. Сибирь)	0,8706	25,20	9,43	—19	3,79	1,40	0,20	11,9	2,43	3,24	18,8	43,8
Самотлорская (Зап. Сибирь)	0,8426	6,13	3,33	<—33	2,30	0,96	0,12	10,0	1,36	1,94	30,6	58,2
Марковская (Вост. Сибирь)	0,7376	0,97	0,72	<—60	0,00	0,004	0,002	0,2	0	—	75,8	95,7*

* Выход до 300° С.

Глава 2

АССОРТИМЕНТ НЕФТЕПРОДУКТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Продукты, вырабатываемые из нефти, можно разделить на четыре группы: I — топлива, II — смазочные масла, парафины и пр., III — другие нефтепродукты, IV — химические и нефтехимические продукты.

В первую группу входят: сжиженные углеводородные газы (СНГ) *, топливо для карбюраторных двигателей (бензины), топливо для реактивных (керосины) и газотурбинных двигателей, дизельные топлива, котельные топлива; во вторую группу — различные смазочные масла, парафины, церезины и вазелины; в третью группу — пластичные смазки, битумы, коксы и др.; в четвертую группу — углеводороды различных классов, служащие сырьем для процессов органического и нефтехимического синтеза.

§ 6. СЖИЖЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДНЫЕ ГАЗЫ И ТОПЛИВА

Сжиженные углеводородные газы (СНГ) содержат в основном пропан и бутан, иногда — некоторое количество пропилена и бутилена. Наибольшее применение они получили как бытовое топливо, которое может состоять из технического пропана (не менее 93% пропана), технического бутана (не менее 93% бутана) или их смесей (в зимнее время — с большим содержанием пропана).

Сжиженные газы или их компоненты более высокой чистоты применяют в качестве сырья для производства химических продуктов или получения олефинов (в результате пиролиза).

Топлива для карбюраторных двигателей

К этим топливам относятся авиационные и автомобильные бензины, а также тракторные керосины. Их важной характеристикой является давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.): 29,3—47,9 (220—360) для авиационных бензинов, 66,5—93,1 (500—700) для автомобильных [летний сорт — не более 66,5 (500)].

Фракционный состав также имеет большое значение. Так, температура выкипания 10% бензина характеризует его пусковые

* Их также получают на нефтестабилизационных установках и газоперерабатывающих заводах (см. с. 210). Из природного газа при -160°C получают сжиженный природный газ (СПГ).

свойства, надежность запуска двигателя в различных условиях, в частности при низкой температуре окружающего воздуха. Температура выкипания 50% бензина характеризует скорость прогрева двигателя при запуске, плавность перехода с одного режима на другой, а также устойчивость его работы. Температуры выкипания 90 и 97,5% авиационного бензина, так же как температура конца кипения автомобильного бензина, определяют однородность рабочей смеси (полноту сгорания топлива в двигателе); это очень важно, так как при неполном сгорании топлива в картер попадают жидкие вещества, смазочное масло разжижается, и двигатель изнашивается быстрее. Кроме того, при неполном сгорании топлива дополнительно загрязняется окружающая среда.

Очень важным показателем топлив, определяющим их нормальное сгорание в карбюраторных двигателях, является детонационная стойкость. При детонационном сгорании скорость распространения фронта пламени нарастает очень быстро и происходит взрыв — детонация, сопровождаемая стуком и встряской двигателя. В результате двигатель быстро выходит из строя. Стойкость топлива к детонации оценивают октановым числом (ОЧ).

Авиационные бензины (ГОСТ 1012—72). Они являются топливом самолетов и вертолетов, оборудованных карбюраторными (поршневыми) двигателями. Их выпускают следующих марок: Б-70, Б-100/130, Б-95/130 и Б-91/115. Маркировка состоит из буквы Б (бензин) и цифры, указывающей октановое число бензина, либо дроби, в числителе которой октановое число, а в знаменателе — сортность. Авиационные бензины готовят смешением (компаундированием) базового бензина (бензинов каталитического крекинга или каталитического риформинга), высокооктановых компонентов (изооктана, алкилбензина, изопентана, ароматических углеводородов и др.), тетраэтилсвинца (ТЭС) или других добавок, повышающих октановое число, а также ингибиторов — веществ, предупреждающих окисление топлива (для авиационных бензинов применяют оксифениламин). Соотношение этих компонентов зависит от их качества и маркиготавливаемого бензина.

Температура выкипания 90% бензинов должна быть не выше 145°С, 50% — 105°С и 10% — от 75 до 88°С для бензинов разных марок. Содержание ТЭС (в г/кг бензина) должно быть: для Б-100/130 — не более 2,7, для остальных марок (кроме Б-70, в котором не содержится ТЭС) — от 2,5 до 3,3.

Автомобильные бензины. Эти бензины служат для автомобильных карбюраторных двигателей. Одним из важнейших показателей качества автомобильных бензинов является детонационная стойкость, выражаемая октановым числом.

Октановое число есть показатель детонационной стойкости топлива, численно равный содержанию изооктана (в % об.) в такой его смеси с *n*-гептаном, которая по интенсивности детонации в одноцилиндровом двигателе в стандартных условиях испытания эквивалентна испытываемому топливу. Октановое число изооктана условно принято равным 100, а *n*-гептана — нулю. Для определения

октанового числа пользуются смесями указанных углеводородов, а для текущего контроля — искусственно приготовленными смесями, так называемыми вторичными эталонными топливами с разными значениями октанового числа.

Октановое число определяют различными методами. Моторным методом (ГОСТ 511—66) определяют октановое число автомобильных и авиационных бензинов на установках ИТ9-2М и УИТ-65, исследовательским методом (ГОСТ 8226—66) — автомобильных бензинов на установках ИТ9-6 и УИТ-65. Температурный метод (ГОСТ 3337—52) применяют для определения на установке ИТ9-5 детонационной стойкости высокооктановых авиационных бензинов (100 и выше). Выражают ОЧ в условных октановых числах или в единицах сортности на бедных смесях (условная сортность). Авиационный метод с наддувом (ГОСТ 3338—68) используют для определения на установке ИТ9-1 сортности авиационных бензинов на богатых смесях.

Октановое число бензина повышается при добавлении в него ароматических углеводородов и парафиновых углеводородов изостроения, а также при уменьшении температуры конца кипения. Если эти меры не обеспечивают получения бензина с нужным октановым числом, то в топливо добавляют антидетонатор. В качестве антидетонаторов можно применять различные металлорганические и органические соединения. Наиболее широко применяют тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$ в виде этиловой жидкости, в которой содержатся также выносители.

Увеличение октанового числа углеводородов при добавлении ТЭС — так называемая приемистость к ТЭС — возрастает в следующем ряду: парафиновые > нафтенвые > ароматические > олефиновые. По мере увеличения содержания ТЭС в бензине его эффективность уменьшается. Чувствительность бензина к ТЭС сильно снижается при увеличении содержания в нем серы, которая взаимодействует со свинцом и парализует действие ТЭС. Поэтому сырье некоторых процессов, а также бензина до прибавления к ним ТЭС очищают от серосодержащих соединений.

По ГОСТ 2084—67 предусмотрен выпуск следующих марок: А-66, А-72, А-76, АИ-93 и АИ-98 (цифры означают октановое число). За исключением бензина А-72, все бензины могут быть этилированными. Содержание ТЭС в них не должно превышать 0,6 г/кг в бензине А-66; 0,41 — в бензине А-76 и 0,82 — в бензинах АИ-93 и АИ-98. Октановое число бензинов АИ-93 и АИ-98 определяют по исследовательскому методу, а остальных — по моторному. Для облегчения эксплуатации автомобильные бензины делят на летние и зимние сорта. Бензины зимних сортов, как указывалось выше, имеют более высокое давление насыщенных паров. Кроме того, они (за исключением бензина АИ-98) имеют различные температуры выкипания промежуточных фракций и конца кипения. Ниже приведен фракционный состав автомобильных бензинов (в числителе — для летнего сорта, в знаменателе — для зимнего), °С:

	А-66	А-72, А-76 и АИ-93	АИ-98
Н. к., не ниже	35/—	35/—	35/—
Перегоняется не выше:			
10%	79/65	70/55	70/—
50%	125/115	115/100	115/—
90%	195/160	180/160	180/—
К. к.	205/185	195/185	195/—

Новые, более экономичные модели двигателей имеют высокую степень сжатия, поэтому их можно эксплуатировать только на бен-

знах с повышенным октановым числом. Автомобильные бензины готовят смешением (компаундированием) различных компонентов: высокооктановых бензинов каталитического крекинга, каталитического риформинга, алкилатов и изомеризатов легких фракций первичной перегонки нефти. Для приготовления бензинов с более низким октановым числом (особенно А-66) применяют также бензины термического крекинга и коксования, бензины прямой перегонки нефти с большей температурой конца кипения и деароматизированные продукты (рафинаты), получаемые в производстве ароматических углеводородов при каталитическом риформинге бензиновых фракций.

Так как смолы в бензине нарушают нормальную работу двигателя, их должно содержаться не более 7 мг/100 мл в бензине А-66 и не более 5 мг/100 мл в бензинах всех остальных марок. Химическую стабильность бензинов контролируют определением индукционного периода, который на месте производства (до этилирования) должен составлять не менее 450 мин для бензина А-66, 600 мин — для А-72, не менее 900 мин для бензинов остальных марок.

— Топлива для дизельных двигателей

В дизельных двигателях за счет сжатия воздуха повышается его температура. В сжатый воздух впрыскивается дизельное топливо, которое воспламеняется. Самовоспламеняемость дизельного топлива оценивается цетановым числом.

Цетановое число есть показатель воспламеняемости дизельного топлива, численно равный (в %) содержанию цетана (*n*-гексадекана $C_{16}H_{34}$) в такой его смеси с α -метилнафталином $C_{11}H_{10}$, которая по воспламеняемости в одноцилиндровом двигателе в стандартных условиях испытания эквивалентна испытываемому топливу. Цетановое число цетана принято равным 100, а α -метилнафталина — нулю. Определяют цетановое число для различных смесей этих компонентов на одноцилиндровой установке ИТ9-3М. Оно зависит от химического состава топлива: наибольшее цетановое число у парафиновых углеводородов, меньшее — у нафтеновых и самое низкое — у ароматических, которые поэтому в составе дизельных топлив нежелательны. Цетановое число повышают, смешивая топливо с компонентами, содержащими парафиновые углеводороды нормального строения, или добавляя специальные присадки.

Дизельные двигатели делятся на три класса: высокооборотные (более 1000 об/мин), применяемые в сельскохозяйственных машинах, на тепловозах, вездеходах и др.; среднеоборотные (500—1000 об/мин), применяемые на больших тепловозах, в качестве вспомогательных двигателей на кораблях, а также в стационарных условиях; малооборотные (менее 500 об/мин), применяемые в качестве главных судовых дизелей и на электростанциях.

В качестве примера рассмотрим дизельные топлива марок ДА, ДЗ, ДЛ и ДС, вырабатываемые по ГОСТ 4749—73 для быстроходных дизелей. Топливо ДА (дизельное арктическое) с цетановым

числом 45 и температурой застывания не выше -60°C предназначено для двигателей, работающих при температуре окружающего воздуха ниже -30°C ; топливо ДЗ (дизельное зимнее) с цетановым числом 45 и температурой застывания не выше -45°C — при температуре окружающего воздуха не выше -30°C . Топливо ДЛ (дизельное летнее) с цетановым числом 45 и температурой застывания не выше -10°C применяют в основном летом и при температуре воздуха выше 0°C ; ДС (дизельное специальное) имеет цетановое число 50 и температуру застывания не выше -15°C . Дизельные топлива (по ГОСТ 4749—73) должны содержать не более 0,2% серы.

В ГОСТ 305—73 на дизельное топливо предусмотрены марки Л, З, ЗС и А (летнее, зимнее, зимнее северное и арктическое). Топлива этих марок должны иметь цетановое число не менее 45 и рекомендуются для использования при температуре воздуха соответственно: 0°C и выше, -20°C и выше, -30°C и выше, -50°C и выше. По содержанию серы дизельного топлива делятся на две подгруппы: с содержанием серы не более 0,2% и содержанием серы от 0,21 до 0,5%.

В зависимости от содержания серы в исходной нефти фракции дизельного топлива могут быть малосернистыми (не более 0,2% серы) и сернистыми (0,7—1,8%). Содержание серы снижают гидроочисткой. При использовании топлива с пониженным содержанием серы предупреждаются коррозия аппаратуры и двигателя и нагарообразование в нем, а также уменьшается загрязнение атмосферы выхлопными газами с сернистым и серным ангидридами. Для дизельных топлив нормируют также вязкость, которая обеспечивает хорошее распыление и надежную работу топливopодpодpующей аппаратуры и фракционный состав: тяжелые фракции вызывают неполное сгорание топлива в двигателе и работу с дымными выхлопами, а также значительное нагарообразование на деталях двигателя.

Для среднеоборотных двигателей применяют тяжелые дистиллятные топлива, а для малооборотных — топлива, получаемые разбавлением мазутов дистиллятами, в том числе дизельными фракциями, до достижения необходимой вязкости [от 36 до 67 мм²/с (сСт) при 50°C]. Температура застывания смеси от -5 до 5°C .

— Котельные топлива (топливо нефтяное — мазут)

Котельные топлива используют во многих отраслях народного хозяйства, в частности на тепловых электростанциях.

По ГОСТ 10585—75 на топливо нефтяное — мазут — в зависимости от его состава установлены следующие марки: флотский Ф-5 и флотский Ф-12 (легкое топливо); топочный 40 (среднее топливо) и топочный 100 (тяжелое топливо). Мазуты резко различаются по своим показателям. Так, условная вязкость мазутов должна быть соответственно: не более 5 и 12 мм²/с (сСт) при 50°C для флотских мазутов и 8 и 16 мм²/с (сСт) при 80°C для топочных марок 40

и 100. Чем больше вязкость мазута, тем выше температура его вспышки: для флотских Ф-5 и Ф-12 не ниже 80 и 90°С соответственно (в закрытом тигле) и для топочных марок 40 и 100 — 90 и 110°С (в открытом тигле) соответственно, а также температура застывания: от —5 до 25°С (для мазутов из высокопарафинистых нефтей — до 42°С). По содержанию серы указанные нефтяные топлива каждой марки делятся на малосернистые (до 0,5% серы), сернистые (0,51—1% серы) и высокосернистые (от 1,01 до 3,5% серы).

Основными показателями качества котельных топлив являются: вязкость, характеризующая их транспортабельность и возможную степень нагрева для эффективного распыления в форсунках; температура застывания, определяющая условия его хранения и применения при различной температуре воздуха; содержание серы, вызывающей коррозию аппаратуры и выброс в атмосферу дымовых газов с повышенным содержанием сернистых соединений. Один из определяющих показателей котельных топлив — теплота сгорания (теплотворная способность), которая зависит от их состава. Теплота сгорания мазутов малосернистых и сернистых (низшая) в пересчете на сухое топливо для флотского и топочного 40 и 100 должна быть (в кДж/кг) (ккал/кг) не менее 41 454 (9870), 40 740 (9700) и 40 530 (9650) соответственно.

Марки мазута выбирают в зависимости от условий его применения. Для котельных агрегатов, оборудованных топливным хозяйством (подогрев, фильтрование), обычно используют более вязкие топлива (они дешевле). Флотские мазуты, применяемые для отопления судовых котельных установок, отличаются от топочных меньшими зольностью, содержанием воды, серы и смол.

Котельные топлива (топочные мазуты) готовят на заводах смешиванием остаточных продуктов первичной перегонки (мазута, полугудрона и гудрона) с остаточными продуктами термических и некоторых каталитических процессов (крекинг-остатками, газойлями, флегмами, полимерами), а также остаточными продуктами масляного производства.

Топлива для реактивных и газотурбинных двигателей

Топлива для реактивных авиационных двигателей делят на две основные группы: для самолетов с дозвуковой и со сверхзвуковой скоростью полета. В условиях сверхзвуковой скорости применяют топлива повышенной плотности и достаточно высокой теплоты сгорания, чтобы можно было обеспечить необходимые мощность двигателя и дальность полета. Чем больше скорость, тем сильнее нагревается топливо. Например, при скорости, в 3 раза большей скорости звука (3 М), температура топлива может повыситься до 330°С. В первую группу топлив для реактивных двигателей (ГОСТ 10227—62) входят топлива марок Т-1, ТС-1 и Т-2 (расширенного фракционного состава), во вторую группу — Т-5 (ГОСТ 9145—59), Т-6, Т-7 (ГОСТ 12308—66) и некоторые другие.

Реактивные топлива (авиационные керосины) представляют собой керосиновые фракции первичной перегонки нефти с температурой начала кипения от 150 до 195°С (для Т-2 — не ниже 60°С) и температурой выкипания 98% — от 250 до 315°С. Топливо Т-1 получают из некоторых малосернистых нефтей, а ТС-1 — из сернистых. Топливо Т-2 имеет расширенный фракционный состав, так как в него входят хвостовые бензиновые фракции, из-за чего снижается его вязкость [не менее 1,05 мм²/с (сСт) при 20°С]; для других топлив вязкость должна быть не менее 1,25—1,50 мм²/с (сСт). Топлива для реактивных двигателей должны иметь хорошую испаряемость, высокую теплоту сгорания [нижняя 42 950—44 160 кДж/кг (10 250—10 300 ккал/кг)], быть термически стабильными, иметь низкую температуру начала кристаллизации (не выше —60°С) и не вызывать коррозии деталей. Наиболее термостабильные топлива получают в результате каталитической очистки в среде водорода под различным давлением.

Газотурбинные топлива для наземной техники отличаются от авиационных керосинов более широким фракционным составом и повышенным содержанием серы (до 3%). Их условная вязкость при 50°С — не более 2.

§ 7. СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРОДУКТЫ МАСЛЯНО-ПАРАФИНОВОГО ПРОИЗВОДСТВА И ДРУГИЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ

Для нормальной эксплуатации различных двигателей и механизмов необходимы не только высококачественные топлива, но и

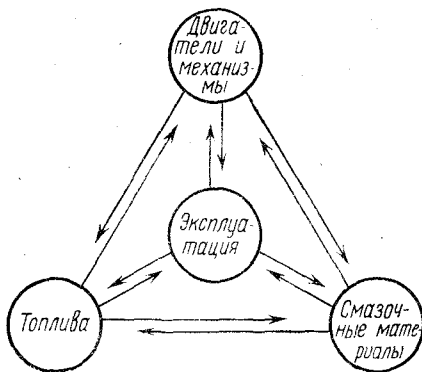


Рис. 11. Четырехзвенная система кинмотологии: топлива — смазочные материалы — двигатели и механизмы — эксплуатация

и смазочные материалы. Применяют смазочные материалы следующих типов: газообразные смазки, твердые смазки, жидкие масла, пластичные (консистентные) смазки.

В результате взаимодействия некоторых газов с металлом образуется смазочная пленка, снижающая трение и износ. Твердые смазки, например графит или дисульфид молибдена, применяют при особо высоких температурах и нагрузках, когда обычные смазочные материалы, в том числе масла и пластичные смазки, малоэффективны. Ниже рассмотрены последние два типа смазочных материалов.

Совсем недавно возник термин «химмотология» — наука о свойствах, качестве и рациональном использовании топлив, смазочных материалов и специальных жидкостей в технике. Химмотология изучает сложную взаимосвязь между топливом, смазочным материалом, двигателем и условиями эксплуатации (рис. 11). От нахождения оптимальной взаимосвязи этих элементов зависят дли-

тельность работы двигателей, машин и механизмов, а также снижение расхода топлив и смазочных материалов, повышение эффективности работы многих отраслей народного хозяйства.

— Смазочные и другие масла

Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает минеральные масла многих видов: моторные (авиационные, дизельные и автотракторные), индустриальные, турбинные, электроизоляционные, компрессорные и др.

Очень важным качеством всех масел является вязкость, которая должна быть такой, чтобы при низких температурах не препятствовать смазке и не затруднять запуска двигателя, а в рабочих условиях быть достаточной для смазки даже самых горячих частей двигателя. Этому требованию удовлетворяют масла с высоким индексом вязкости. Не менее важными показателями качества масел являются их стабильность против окисления при повышенных температурах, низкая температура застывания (особенно зимних сортов), хорошие противокоррозионные свойства и др.

Для современных механизмов и двигателей, особенно дизельных и автотракторных, применяют смазочные масла только с присадками — веществами, улучшающими их эксплуатационные качества. Ниже приведена краткая характеристика масел. Моторные масла (кроме авиационных) выпускают по ГОСТ 17479—72. По кинематической вязкости масла подразделяются на 7 классов, по области применения — на 6 групп (А, Б, В, Г, Д, Е). Маркировка масел отражает их тип, вязкость и группу: например, М-8А, М-10Б, М-16Г₂ и др. Буква М обозначает моторное масло, цифры после нее указывают вязкость (в сСт): целые числа от 6 до 20 при 100°С, в дроби числитель — при —18°С. Буква З указывает на наличие в масле загущающих (вязкостных) присадок. В конце марки ставится буква, показывающая принадлежность масла к классификации по эксплуатационным свойствам (табл. 3).

Дизельные масла, как и автомобильные, изготавливают смешением очищенных остаточных и дистиллятных масел.

— **Авиационные масла.** Применяются для смазки авиационных поршневых двигателей. Изготавливаются из гудронов, оставшихся от перегонки специально отобранных нефтей, путем их глубокой очистки селективными растворителями, а иногда смешением с дистиллятными маслами. Наиболее широко применяют авиационные масла следующих марок: МС-14, МС-20, МК-22 и МС-20-С (буква М означает масло, следующая буква — применяемый метод очистки; С — селективный, К — кислотный, цифра — кинематическую вязкость в сСт при 100°С, буква «с» — сернистую восточную нефть).

С учетом работы авиационного двигателя в условиях больших нагрузок и температур масла для них должны обладать высокой химической стабильностью и хорошей смазывающей способностью.

— **Индустриальные масла.** Предназначены для смазки машин и механизмов промышленного оборудования, работающих при срав-

Масла моторные. Классификация (ГОСТ 17479—72)

Область применения	Марки	Группа
Масла для автомобильных карбюраторных двигателей	АС-6 (М-6Б); АС-8 (М-8Б); АС-10 (М-10Б); АСЗп-10	А ₁
	М-8Б _{1у}	Б ₁
	М-4з/6В ₁ (АСЗп-6); М-8Б ₁	В ₁
	М-6з/10В (ДВАСЗп-10В)	В
	М-8Г ₁ ; М-6з/10Г ₁ ; М-12Г ₁ ; М-8ГИ; М-10ГИ; М-12ГИ	Г ₁
Дизельные автотракторные масла	ДС-8(М-8Б); ДС-11(М-10Б)	Б ₂
	М-8Б; М-10В; М-12Ву	В ₂
	М-8Г; М-ГФЗ; М-10Г; М-10ГФЛ	Г ₂
Масла для тепловозных двигателей	М-12Б; М-14Б	Б ₂
	М-14В ₂	В ₂
Масла для стационарных дизелей	М-14В ₂ ; М-20В ₂	В ₂
Масла для судовых двигателей	МС-20п	А ₃
	М-20Бп; М-12Б; М-14Б	Б ₂
	М-10Б ₂ ; М-12Б; М-14Б	В ₂
	М-14ГБ; М-20Г	Г ₂
	М-10Д; М-16Д	Д
	М-12Е; М-16Е-30; М-16Е-60	Е
Масла для транспортных дизелей	МТЗ-10п; МГ-16п	Б ₂
	М-16ИХП-3	В ₂

нительно низких температурах, и тех узлов трения машин и двигателей, которые не подвержены действию пара, горячего воздуха и газов. Строгой научно-технической классификации промышленных масел нет. Наиболее распространено деление их по вязкости, условиям и области применения. По вязкости промышленные масла делятся на легкие — 3,5—10 мм²/с (сСт) при 50°С, средние — 10—58 мм²/с (сСт) при 50°С и тяжелые — 11—96 мм²/с (сСт) при 100°С, по условиям применения — на масла для легких и средних режимов скоростей и нагрузок и для тяжелых режимов, по областям применения — на масла для зубчатых передач, для направляющих скольжения, для веретен, приборные, приработочные и масла ограниченного применения. Сравнительно недавно в СССР раз-

работано несколько марок промышленных масел с присадками для смазки зубчатых передач разной степени нагружения и других механизмов промышленного оборудования. Это масла марок ИТП, ИСП, ИСПи, ИРП и ИЦп. Получают их на основе базовых масел селективной очистки из восточных нефтей.

Индустриальные масла должны обладать противозадирными и противокоррозионными свойствами, сохранять подвижность при заданных температурах, не пениться и быть устойчивыми к окислению.

Турбинные масла. Предназначены для смазывания подшипников и вспомогательных механизмов турбоагрегатов (паровых и газовых турбин, турбокомпрессорных машин, гидротурбин, судовых паротурбинных установок и др.), а также для работы в качестве гидравлической жидкости. Их получают как без присадок кислотно-контактной очистки [по ГОСТ 32—74 — Т-22, Т-30, Т-48 и Т-57 вязкостью при 50° С от 20—22 до 55—59 мм²/с (сСт)], так и с присадками селективной очистки из малосернистой и сернистой нефтей (по ГОСТ 2272—74 — Тп-22, Т-30 и Тп-46); содержат присадки, улучшающие их антиокислительные, деэмульгирующие, противокоррозионные и противопенные свойства; масло Тп-30, кроме того, содержит противоизносную присадку. Турбинные масла должны обладать высокой химической стабильностью и хорошо отделяться от воды, попадающей в систему смазки.

Электроизоляционные масла. Они являются жидкими диэлектриками и применяются для изоляции токонесущих частей электрооборудования (трансформаторов, конденсаторов, кабелей и пр.). Служат теплоотводящей средой, а также способствуют быстрому гашению вольтовой дуги, возникающей между контактами при выключении тока. К этой группе масел относятся *трансформаторные, конденсаторные и кабельные.*

Наибольшее применение имеют трансформаторные масла. Они эксплуатируются длительное время при 70—80° С в среде воздуха, поэтому должны быть особенно химически стабильными и не образовывать при окислении низкомолекулярных кислот. Они также должны обладать необходимыми диэлектрическими свойствами. Большая часть трансформаторных масел имеет при 50° С вязкость не более 9 мм²/с (сСт), исключение составляет трансформаторное масло АТМ-65 — арктическое, вязкость которого при 50° С не превышает 3,5 мм²/с (сСт), и трансформаторное Т-1500, предназначенное для оборудования линий электропередач на напряжение 1500 кВ постоянного тока — вязкость при 50° С не более 8 мм²/с (сСт). Трансформаторные масла никакими другими заменять нельзя.

Компрессорные масла. Служат для смазки цилиндров, клапанов и уплотнений поршневых штоков компрессоров, работающих при 200—225° С и давлении 20—22,5 МПа (200—225 кгс/см²). Основное требование к компрессорным маслам — стабильность против окисления. Компрессорное масло 12М кинематической вязкостью 11—14 мм²/с (сСт) при 100° С предназначено для одноступенчатых компрессоров.

пенчатых горизонтальных и вертикальных компрессоров с давлением 0,7—0,8 МПа (7—8 кгс/см²) и двухступенчатых компрессоров среднего давления до 5 МПа (50 кгс/см²). Компрессорное масло 19Т кинематической вязкостью 17—21 мм²/с (сСт) при 100°С служит для смазывания многоступенчатых компрессоров высокого давления до 20—30 МПа (200—300 кгс/см²). Стабильность этих масел достигается их глубокой очисткой.

— **Масла для паровых машин.** Они делятся на две основные группы: для машин, работающих с насыщенным паром, и для машин, работающих с перегретым паром. Основными особенностями этих масел являются малая испаряемость и высокая вязкость [кинематическая вязкость при 100°С от 9—13 мм²/с (сСт) для масла цилиндрического 2, до 44—64 мм²/с (сСт) для масла цилиндрического 52 «Варор»]. Цилиндрические масла первой группы готовят из дистиллятного сырья, второй группы — из остаточного сырья с применением деасфальтизации пропаном или перегонки гудрона в глубоком вакууме.

— **Синтетические масла.** Это органические или элементоорганические соединения (кремний-, железосодержащие и др.); применяются в жестких условиях.

Парафины, церезины и вазелины

Парафины. Представляют собой мягкие (жидкие) или твердые нефтепродукты кристаллического строения, которые получают из дистиллятов парафиновых и высокопарафиновых нефтей.

Твердые нефтяные парафины — это кристаллический продукт от белого до светло-коричневого цвета в зависимости от содержания масла. По ГОСТ 16960—71 они вырабатываются многих марок: высокоочищенные В₁ (50—52) (в скобках указана температура плавления в °С), В₂ (52—54), В₃ (54—56) и В₄ (56—58) — для электротехнической и парфюмерной промышленности; технически очищенный Т (не ниже 50) — для потребления различными отраслями промышленности; С (42—52) — для производства синтетических жирных кислот; неочищенный спичечный НС (42—50) — для спичечного производства; неочищенный высокоплавкий НВ (57—64) — для различного применения. Содержание масел в парафинах колеблется от 0,8—0,5% для высокоочищенных, до 2,2—2,3 и даже до 5% для остальных.

В СССР вырабатывают также нефтяные парафины для пищевой промышленности (ГОСТ 13577—71). Их получают глубокой очисткой парафинов-сырцов и в основном используют для пропитки тары и установочных материалов — как соприкасающихся с сухими сыпучими пищевыми продуктами (марка П-2, содержание масел ≤ 0,9% масс.), так и не соприкасающихся (марка П-3, содержание масел ≤ 2,3% масс.); парафин марки П-1 (содержание масел ≤ 0,5% масс.) применяют для тех же целей, что и марки П-2, а также используют при изготовлении кондитерских изделий.

Температура плавления для парафинов марок П-1, П-2 и П-3 соответственно равна 54,52 и 50° С.

Церезины. Представляют собой смесь твердых углеводородов, получаемых при переработке и очистке озокерита, парафинистой пробки, нефтяного неочищенного церезина или их смесей. Церезины применяют для получения смазок, восковых сплавов, изоляционных материалов и пр.

Важнейшим показателем качества церезинов является температура каплепадения (в °С): 80, 75, 67 и 57, поэтому по ГОСТ 2488—73 этот показатель положен в основу их маркировки. Удельное объемное электрическое сопротивление при 100° С нормируется только для церезина марки 80, оно должно быть не менее $1 \cdot 10^{12}$ Ом·см.

Наибольшей температурой каплепадения обладает церезин синтетический высокоплавкий. Он представляет собой смесь твердых углеводородов метанового ряда преимущественно нормального строения, получаемых синтезом окиси углерода и водорода (процесс типа Фишера — Тропша). По ГОСТ 7658—74 температура каплепадения такого церезина должна быть не ниже 100° С. Удельное объемное электрическое сопротивление его при 100° С не менее 10^{14} Ом·см.

Вазелин медицинский. Его получают сплавлением церезина, парафина, очищенного петролатума и их смесей с очищенным нефтяным маслом. Температура каплепадения его составляет 37—50° С.

Вазелин конденсаторный. Применяется для пропитки и заливки конденсаторов, имеет кинематическую вязкость при 60° С не менее 28 мм²/с (сСт). Важным нормируемым показателем для него является удельное объемное электрическое сопротивление при 100° С (не менее $1 \cdot 10^{12}$ Ом·см).

Другие нефтепродукты

Пластичные (консистентные) смазки. Это густые мажеобразные продукты, состоящие из двух и более компонентов. Одним из основных компонентов смазки обычно является масло, вторым, не менее важным (загуститель) — в большинстве случаев мыла (кальциево-натриевые, алюминиевые, литиевые, бариевые и др.). Смазки, загущаемые углеводородными компонентами (церезином, парафином и петролатумом), применяют в основном в качестве защитных покрытий. Они физически и химически стабильны, но работоспособность их ограничена температурой 50—60° С. Выпускают также специальные смазки, в которых жидкой основой вместо масел являются различные химические соединения.

Пластичные смазки применяют в тех случаях, когда минеральное масло не обеспечивает нормального смазывания трущихся поверхностей машин и механизмов и для уплотнения зазоров. Часто пластичные смазки используют в качестве рабоче-консервационного смазочного материала: они защищают от коррозии механизмы при длительном хранении, а затем при необходимости могут служить смазочным материалом.

Нефтяные битумы. Обычно их получают окислением гудронов из тяжелых смолистых нефтей, а также смешением с асфальтом и экстрактами масляного производства и асфальтитом, получаемым при использовании процесса «Добен». Основными показателями качества битумов являются: глубина проникания иглы (пенетрация), растяжимость (дуктильность) и температура размягчения, которая характеризует теплоустойчивость битума. Пенетрация и дуктильность при низких температурах показывают, насколько битум сохраняет свою эластичность.

Нефтяные битумы используют в основном для дорожного строительства. Для обработки грунтовых и гравийных дорог иногда применяют жидкие битумы, получаемые путем разжижения битумов менее вязкими нефтепродуктами, например мазутами. Вырабатывают также битумы строительные и специальные — для производства лакокрасочных, электроизоляционных и других продуктов.

Нефтяные кислоты и их соли. Нефтяные кислоты, в основном нафтеновые, содержащиеся в некоторых нефтях, выделяют при щелочной очистке топливных и масляных дистиллятов в виде натриевых солей (мыл) и применяют для изготовления мылонафта, асидола и асидола-мылонафта. Мылонафт (содержание нефтяных кислот 43%) представляет собой смесь натриевых мыл нефтяных кислот, минерального масла и воды. Асидол (содержание нефтяных кислот 42—50%) состоит из нефтяных кислот с примесью минерального масла, а асидол-мылонафт (содержание нефтяных кислот 67—70%) является смесью свободных нафтеновых кислот и их натриевых мыл. Все эти продукты применяют в качестве заменителей жиров при изготовлении технических мыл, так как они обладают хорошими эмульгирующими и пенообразующими свойствами; их используют также в текстильной промышленности при крашении, для пропитки древесины с целью предохранения ее от гниения, как сиккативы (ускорители высыхания) и для некоторых других целей. Общим требованием к этим продуктам является минимальное содержание в них минеральных масел.

Растворители. Наиболее широко применяются в лакокрасочной промышленности — бензин (фракция 45—170°С), уайт-спирит (фракция 165—200°С), нефтяной сольвент (смесь ксилолов) и в резинотехнической промышленности — бензин БР-1 «Галоша» и БР-2 (до 110°С выкипает не менее 98%). В качестве растворителей в пищевой промышленности используют экстракционный бензин (фракция 70—95°С) и петролейный эфир (фракция 40—70 и 70—100°С). В других отраслях используют часть указанных, а также прочие растворители, в том числе бензол. Во всех растворителях нормируется содержание ароматических и непредельных углеводородов и серосодержащих соединений.

Обычно растворители получают из нефтяных попутных газов и малосернистых нефтей на газофракционирующих установках, установках по первичной перегонке нефти и при каталитическом риформинге (из рафинатов). Иногда необходимую фракцию выделяют на установках для вторичной перегонки. В ряде случаев по-

лученные фракции подвергают специальной очистке (большей частью для уменьшения содержания в них ароматических углеводов и серосодержащих соединений).

Осветительные керосины. Получаемые прямой перегонкой нефти осветительные керосины применяют в основном для бытовых нужд. Для нормального горения осветительный керосин должен иметь необходимый химический состав (в основном парафиновые углеводороды), обеспечивающий сгорание без копоти и нагара (высота некопящего пламени не менее 20 мм) и достаточную силу света.

Коксы, получаемые в процессе коксования, применяют для изготовления электродов, производства абразивных и других материалов, а также как твердое топливо. Наиболее важное промышленное значение имеет электродный кокс, используемый для электролитического получения алюминия и производства искусственных графитов, применяемых в качестве антифрикционных графитовых материалов в машиностроении.

Технический углерод (сажа). Представляет собой аморфное вещество в виде порошка или микросфер черного цвета с частицами диаметром 30—40 мкм. По способу производства и качеству различают сажу канальную и печную. Ее применяют как наполнитель в резиновой, лакокрасочной промышленности, как краситель при изготовлении типографских красок, эбонита, электродов и пр. Основные требования к качеству сажи: адсорбционная способность, дисперсность, красящая способность, отсутствие посторонних включений, равномерность распределения в резиновых смесях, фракционный состав.

В качестве сырья для производства сажи на нефтеперерабатывающих заводах применяют газ, зеленое масло (получаемое при пиролизе керосино-соляровых фракций), коксовый отгон (с установок коксования), газойли каталитического крекинга и экстракты масляного производства (чаще после термического преобразования их на крекинг-установках), каменноугольный пек, а также ароматизированные экстракты из газойлей вторичных процессов.

Мягчители. Это остаточные продукты прямой перегонки нефти (мазут марки «мягчитель»), масло сланцевое марки «мягчитель», а также некоторые продукты масляного производства, применяемые в резиновой промышленности как мягчители резиновых смесей и при регенерации резины.

§ 8. ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО И ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Промышленность основного органического и нефтехимического синтеза является связующим звеном между нефтеперерабатывающей и коксохимической промышленностью и всеми другими отраслями промышленности органического синтеза. Она дает последним необходимое сырье — органические продукты и обеспечивает, кроме того, все народное хозяйство рядом веществ целевого примене-

ния. Очень многие продукты основного, органического и нефтехимического синтеза являются не целевыми, а промежуточными. К ним относятся, в частности, многие хлорорганические соединения, в которых атомы хлора можно заменить другими атомами или группами атомов.

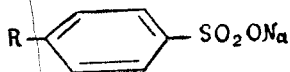
Исходные вещества для полимерных материалов. Их производство занимает одно из самых важных мест в основном органическом и нефтехимическом синтезе, обеспечивающем сырьем промышленность пластических масс, синтетического каучука, синтетических лаков, клеев, пленочных материалов, волокон и т. д. В настоящее время выпускают сотни видов полимерных материалов с разнообразными свойствами и областями применения. Из них наибольшее значение имеют полиэтилен, полистирол, полихлорвинил, полипропилен и синтетические каучуки. Многие из них являются сырьем для производства товарных изделий. Так, из синтетических каучуков изготавливают различные резинотехнические изделия, в том числе шины, из полиэтилена и полипропилена — изделия, применяемые вместо цветных металлов, а также в быту.

Пластификаторы и другие вспомогательные вещества для полимерных материалов. В производстве синтетических полимеров и изделий из них наряду с исходными веществами большую роль играют пластификаторы и другие вспомогательные вещества, способствующие процессу синтеза или улучшающие технические свойства полимеров и изделий из них. Пластификаторами (мягчителями) называют вещества, добавляемые (30—40%) к некоторым полимерам (особенно к синтетическим каучукам и полихлорвинилу) для улучшения их пластических эластичных свойств.

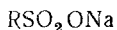
Одной из важнейших групп пластификаторов являются высококипящие сложные эфиры (дибутил- и диоктилфталаты, трикрезилфосфат), некоторые эфиры высших спиртов и дикарбоновых кислот, а также высших карбоновых кислот и двухатомных спиртов. Для синтетических каучуков применяют мягчители, получаемые на нефтеперерабатывающих заводах. В качестве других вспомогательных веществ, используемых в технологии полимеров (и других процессах), производят инициаторы и катализаторы, ингибиторы, регуляторы и пр.

Синтетические поверхностно-активные и моющие вещества. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) и моющие вещества особенно широко применяют в быту — в виде порошков и жидкостей для стирки тканей и изделий из них и чистки различных предметов. Особенностью этих веществ является сочетание в их молекуле гидрофобной и гидрофильной групп. При стирке белья это способствует хорошему смачиванию материала и переходу загрязнений в воду. Поверхностно-активные и моющие вещества делятся на ионогенные и неионогенные, различающиеся наличием или отсутствием групп, способных к диссоциации в водных растворах. Ионогенные вещества, в свою очередь, бывают анионо- и катионоактивными, в них поверхностно-активные свойства определяются соответственно анионом или катионом.

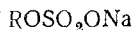
Большинство ПАВ анионоактивного типа — натриевые соли сульфокислот и кислых эфиров серной кислоты, а именно: алкиларилсульфонаты с алкильной группой $C_{10}-C_{15}$ (1), алкилсульфонаты с 12—18 атомами углерода (2), алкилсульфаты с алкильной группой примерно той же длины (3):



1



2



3

В последние годы широко используют неионогенные вещества. Их синтезируют из окиси этилена и различных органических соединений — карбоновых кислот, спиртов, аминов и других веществ с активными атомами водорода. Гидрофильные свойства им придает цепочка $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$, получаемая при последовательном присоединении молекул окиси этилена: $\text{RO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$. Для улучшения моющих средств и уменьшения расхода ПАВ смешивают с различными добавками, и эти композиции называют моющими средствами (в отличие от моющих веществ). В их состав (например, стиральных порошков) входят фосфат, пирофосфат и гексаметафосфат натрия, силикат, сульфат и карбонат натрия и т. п.

Синтетические топлива, смазочные масла, присадки. К ним относятся синтетические моторные и ракетные топлива, смазочные масла, присадки, антифризы (жидкости, препятствующие обледенению), тормозные и гидравлические жидкости.

Приведенный перечень продуктов, получаемых при помощи нефтехимических процессов, говорит о важном их значении для автомобильного и авиационного транспорта и другой техники.

Растворители и экстрагенты. Синтетические растворители и экстрагенты могут принадлежать к различным группам органических соединений: хлорпроизводным, спиртам, целлозольвам, простым эфирам, кетонам, сложным эфирам и т. д.

Другие продукты. Это средства защиты растений, лекарственные вещества, взрывчатые вещества.

Глава 3

ОСНОВНЫЕ АППАРАТЫ И ОБОРУДОВАНИЕ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

Новые и усовершенствованные процессы позволяют повысить качество и выходы продуктов переработки нефти. Однако это достигается не только совершенствованием технологии, но и применением надежных и современных аппаратов и оборудования. В каталитических процессах необходимы также высокоэффективные катализаторы.

+ § 9. ЕМКОСТИ И РЕЗЕРВУАРЫ

Нефть и нефтепродукты, в том числе сжиженные углеводородные газы, хранят в специальных емкостях и резервуарах. Обычно их изготавливают из спокойной мартеповской стали, они имеют цилиндрическую или каплевидную (сферическую) форму. При строительстве и эксплуатации емкостей для легких бензиновых фракций и сжиженных газов нужно учитывать «Правила безопасности при хранении и транспорте сжиженных газов».

Все резервуары оборудованы указателями уровня, предохранительными клапанами, устройствами для отбора проб, незамерзающими спускными устройствами и штуцерами для вентиляции, уравнительной линии и удаления остатка газа, люком для внутреннего осмотра, внутренними стремянками. Резервуары для сжиженных газов устанавливают на бетонных основаниях, высота которых обуславливает необходимый подпор насоса на приеме.

Резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов бывают наземные и подземные. Обычно наземные резервуары изготавливают из стали, а подземные — из железобетона или бетона. Иногда резервуары делают из кирпича, камня и других материалов и для создания герметичности, а также для предохранения от агрессивного действия нефтепродуктов их стены и дно облицовывают стальными листами. Для районов с очень низкой температурой в зимний период емкости и резервуары делают из стойкой к низким температурам стали.

Емкости и резервуары изготавливают для безопасной эксплуатации с расчетом на избыточное давление до 0,05 МПа (0,5 кгс/см²) (горизонтальные цилиндрические резервуары-цистерны емкостью до 100 м³) и на давление 2,0 кПа (200 мм вод. ст.) и вакуум до 0,25 кПа (25 мм вод. ст.) (вертикальные стальные резервуары ем-

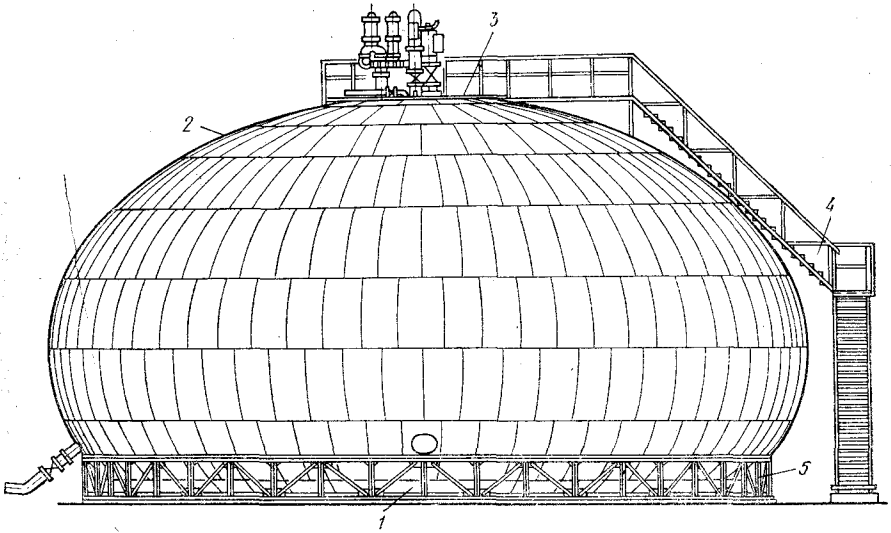


Рис. 12. Каплевидный резервуар с опорным кольцом конструкции Гипроспецнефти:
 1 — днище; 2 — корпус; 3 — площадка с оборудованием; 4 — лестница; 5 — опорное кольцо

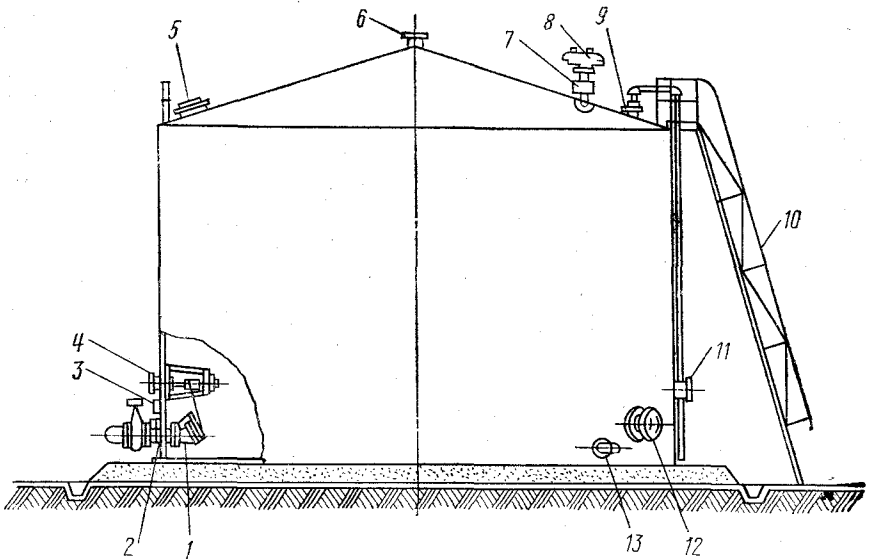


Рис. 13. Схема расположения оборудования на резервуарах для нефти и светлых нефтепродуктов:

1 — хлопушка; 2 — приемно-раздаточный патрубков; 3 — перепускное устройство хлопушки; 4 — подъемник хлопушки; 5 — верхний люк (световой); 6 — вентиляционный патрубок; 7 — дыхательный клапан; 8 — предохранительный клапан; 9 — замерный люк; 10 — лестница; 11 — поплавковый измеритель уровня; 12 — нижний люк-лаз; 13 — огневой предохранитель (под клапанами)

костью до 50 тыс. м³ и более). На рис. 12 показан каплевидный резервуар с опорным кольцом конструкции Гипроспецнефти емкостью до 6000 м³, рассчитанный на избыточное давление 0,03—0,2 МПа (0,3—2 кгс/см²).

В процессе эксплуатации у резервуаров наблюдается как большое «дыхание» (при закачке продукта в резервуар — вытеснение заполнявшего его газа, при откачке — заполнение освобождающегося объема окружающим воздухом или газом), так и малое «дыхание» (из-за изменения температуры окружающей среды: при повышении температуры давление повышается и часть газа из емкости вытесняется, а при понижении — понижается и резервуар заполняется воздухом). В связи с большим и малым «дыханиями» резервуаров, а также необходимостью их ремонтировать, замерять уровень жидкости, отбирать пробы, удалять отстоявшуюся воду, а иногда и подогревать продукт, резервуары оборудуют различными устройствами: для нефти и светлых нефтепродуктов (рис. 13), для темных нефтепродуктов и продуктов масляного производства.

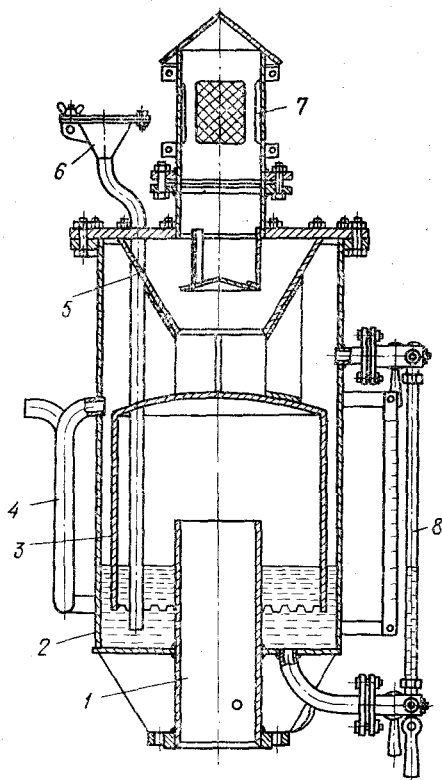


Рис. 14. Предохранительный (гидравлический) клапан конструкции Гипроспецнефтемаша:

1 — штуцер клапана; 2 — стакан для жидкости; 3 — подвесная перегородка; 4 — предохранительная трубка; 5 — каплеуловитель; 6 — воронка для залива жидкости; 7 — вентиляционный патрубок с сеткой; 8 — указатель уровня со спускным краном

Один из важнейших элементов оборудования резервуаров для светлых нефтепродуктов — предохранительный (гидравлический) клапан (рис. 14) в комплекте с дыхательным и огневым. Он рассчитан на большее давление 2,1 кПа (210 мм вод. ст.) и разрежение 0,3 кПа (30 мм вод. ст.), чем дыхательный (механический) и вступает в работу в том случае, если по-

следний по каким-либо причинам не срабатывает.

В последнее время для сокращения потерь при хранении легких нефтей и бензиновых фракций стали широко применять резервуары с «плавающей» крышей (рис. 15). При такой крыше вместо большого и малого «дыхания» резервуара поднимается и опускает-

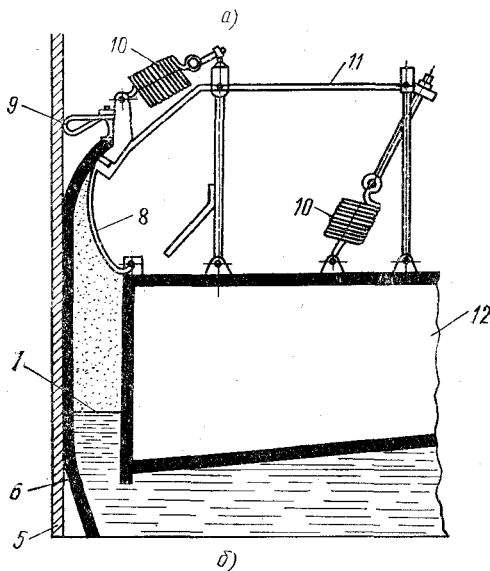
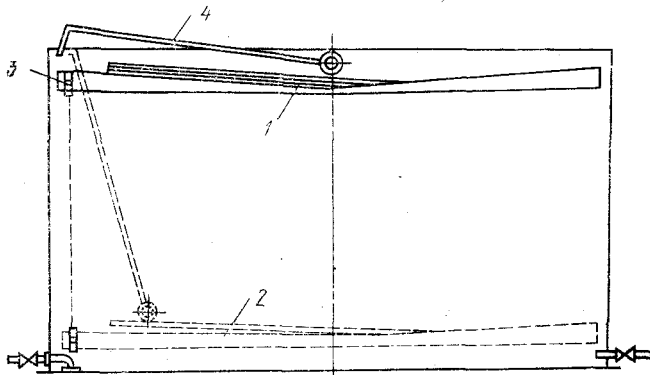


Рис. 15. Схема резервуара с «плавающей» крышкой:

а — различные положения крышки; *б* — элементы крышки; 1 — «плавающая» крышка в высшем положении; 2 — «плавающая» крышка в низшем положении; 3 — положение затвора; 4 — затвор «плавающей» крышки; 5 — корпус резервуара; 6 — прижимный башмак; 7 — нефтепродукт; 8 — газонепроницаемая ткань; 9 — вторичный затвор; 10 — пружина; 11 — подвесная рама; 12 — понтон «плавающей» крышки

ся его купол, что практически отделяет резервуар от внешней среды и способствует большему сокращению потерь легких нефтепродуктов.

§ 10. РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ КОЛОННЫ

По внутреннему устройству ректификационные колонны делятся на насадочные, тарельчатые, роторные и др.

Насадочные колонны. В качестве насадки применяют керамические кольца 5 (рис. 16), куски кокса, многогранные призмы и пр. Для увеличения поверхности контакта внутри колец делают перегородки. Насадку укладывают на тарелки с отверстиями двух видов: малыми (внизу) — для стока флегмы и большими (вверху) — для прохода паров. Недостаток таких колонн состоит в том, что в них не обеспечивается тесный контакт между парами и флегмой. Однако при небольших диаметрах (до 1 м) по эффективности эти колонны не уступают колпачковым, поэтому их применяют чаще всего для периодической ректификации при небольшой производительности.

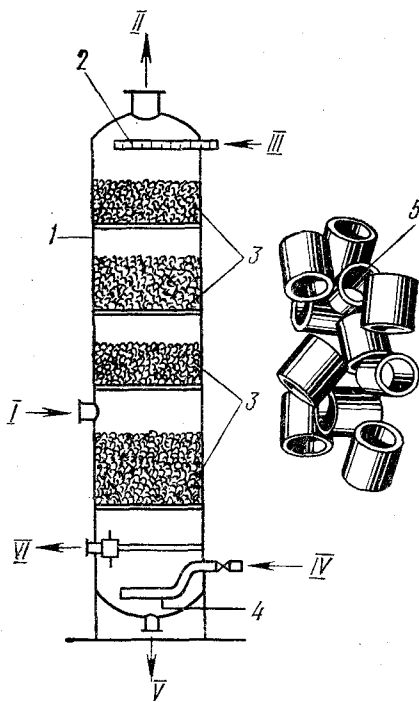


Рис. 16. Схема насадочной колонны:
1 — корпус; 2 — распределитель жидкости (орошения); 3 — слой насадки; 4 — маточник-распределитель пара; 5 — кольца для насадки. Линии: I — вход сырья; II — выход паров; III — вход орошения; IV — вход перегретого пара; V — выход остатка; VI — выход флегмы

руют с ней. Испарение легкокипящих компонентов из флегмы и конденсация высококипящих происходят на каждой тарелке. Тарельчатые колпачковые колонны различаются главным образом конструкцией колпачков и сливных устройств. На рис. 17 показаны разные типы колпачков. В последнее время стали широко применять колонны с клапанными тарелками.

Колонны с ситчатыми тарелками. Слой жидкости 1 (рис. 18) высотой 25—30 мм удерживается на тарелках восходящим потоком паров, которые проходят через отверстия 2 (диаметр 3—12 мм, расстояние между отверстиями в 3,5—4 раза больше диаметра) и барботируют через слой жидкости, а избыток флегмы перетекает вниз по сливным стаканам 3. Эти тарелки требуют постоянства режима, так как при снижении производительности установки уменьшается встречный поток паров, жидкость «проваливается» и та-

релка оголяется; при увеличении же производительности увеличивается встречный поток паров, он выносит из слоя жидкости большое количество более тяжелых углеводородов, что нарушает равновесие и ухудшает ректификацию в колонне.

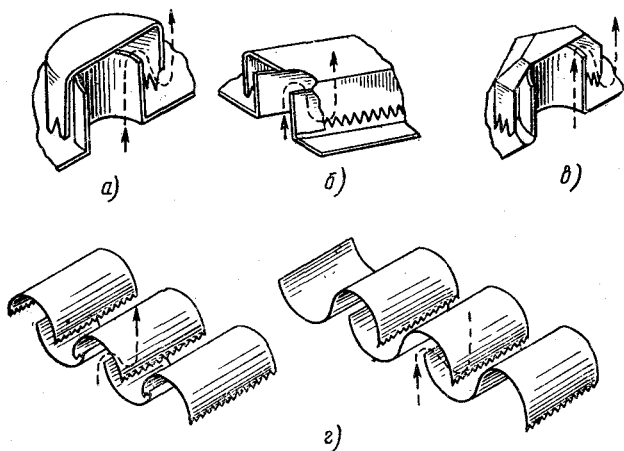


Рис. 17. Типы колпачков для тарелок ректификационных колонн:

а — цилиндрический; *б* — прямоугольный; *в* — шестигранный; *г* — желобчатый

Колонны с тарелками с S-образными колпачками. Колпачки 1 (рис. 19) штампуют из листовой стали с прорезями по одной из продольных кромок. Прорези колпачков погружены в слой жидкости на тарелках, образуя гидравлический затвор. Пары, двигаясь снизу вверх, разделяются прорезями на струйки, барботирующие через слой жидкости на тарелке. Для удаления избытка флегмы служат сливные стаканы 2. Эти тарелки очень эффективны, но их можно применять для ректификации только некоксующихся и не сильно загрязненных продуктов при давлении выше атмосферного.

В эксплуатации находятся колонны и других типов. Кроме того, ведутся работы по созданию новых ректификационных колонн. Наиболее перспективны из них роторные

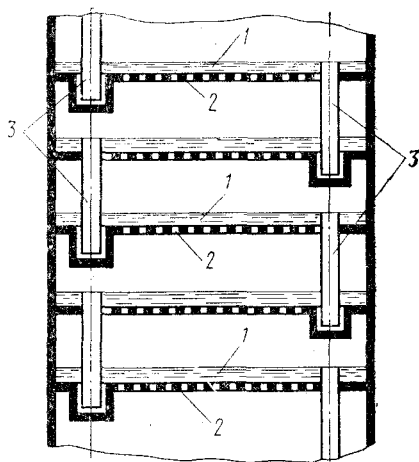


Рис. 18. Схема ситчатой тарелки

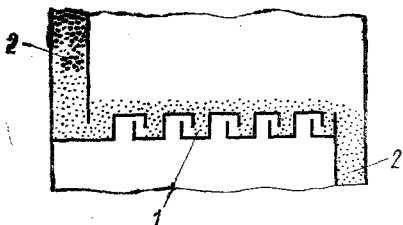
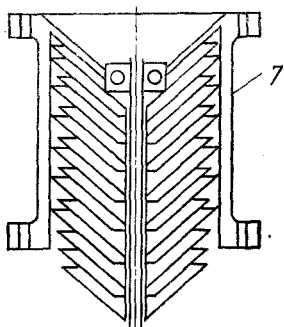
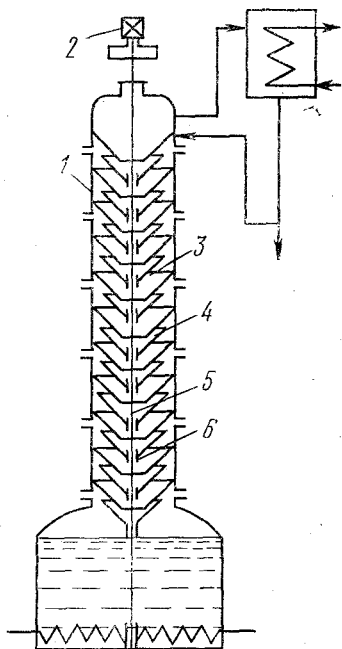


Рис. 19. Схема тарелки с S-образными колпачками



(рис. 20), состоящие из неподвижного цилиндрического кожуха, внутри которого на вертикальном валу вращается ротор. Он составлен из двух ситчатых цилиндров, расположенных соосно. Между цилиндрами помещена сплошная металлическая спираль. Жидкость подается в полость внутреннего цилиндра, проходит через отверстия в ее стенах, под действием центробежной силы движется вдоль всей спирали к наружному ситчатому цилиндру, через его отверстия выбрасывается в свободное пространство корпуса и вытекает через нижний штуцер. Пар из испарителя проходит в колонне тот же путь, двигаясь навстречу жидкости от наружного к внутреннему цилиндру ротора, из которого через дефлегматор отводится в конденсатор-холодильник.

§ 11. ТЕПЛОБМЕННЫЕ АППАРАТЫ

На установках нефтеперерабатывающих заводов расходуется большое количество топлива и энергии на нагрев и охлаждение нефти и продуктов. Для снижения их расхода широко используют регенерацию тепла. Аппараты, в которых осуществляется регенерация тепла, называются теплообменными. В зависимости от назначения теплообменные аппараты делятся на теплообменники, подогреватели с паровым пространством (кипятильники) и конденсаторы-холодильники.

Принцип работы этих аппаратов заключается в том, что благодаря контакту двух продуктов через стенки аппарата или труб тепло от одного продукта переходит к другому

Рис. 20. Схема роторной колонны:

1 — корпус; 2 — привод; 3 — вращающаяся тарелка; 4 — неподвижная тарелка; 5 — вал; 6 — подшипник; 7 — царга (элемент колонны)

(исключением являются конденсаторы смешения, в которых оба продукта непосредственно смешиваются в аппарате). Например, мазут с установки, пройдя теплообменный аппарат и передав часть тепла нефти, охлаждается, а нефть нагревается. Благодаря этому расход топлива, необходимого для нагрева нефти до требуемой температуры, уменьшается. Уменьшается и расход воды, необходимой для охлаждения мазута до заданной температуры.]

† Теплообменники

Для регенерации тепла применяют кожухотрубчатые теплообменники и теплообменники типа «труба в трубе».

Кожухотрубчатые теплообменники. Их применяют наиболее широко, особенно на укрупненных и комбинированных установках. Они состоят из пучка труб, закрепленных в трубных решетках, которые заключены в общий кожух. Один из теплоносителей циркулирует по трубам, а другой — по межтрубному пространству. Теплообмен происходит через стенки труб. Кожухотрубчатые теплообменники жесткого типа конструктивно делятся на одноходовые (рис. 21, а), с плавающей головкой (рис. 21, б), с V-образными трубками (рис. 21, в), с двойными трубами (рис. 21, г) и с перекрестным током теплоносителя (рис. 21, д).

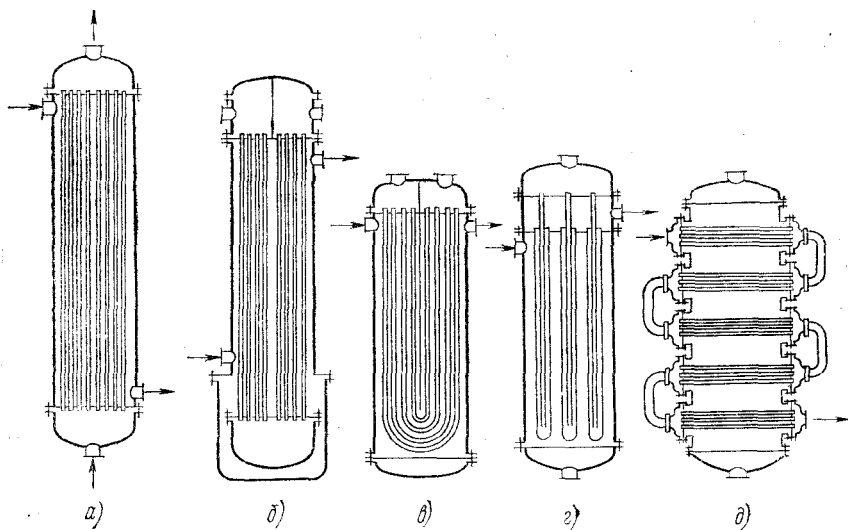


Рис. 21. Схема теплообменников жесткого типа

Двухходовый кожухотрубчатый теплообменник с плавающей головкой (рис. 22) состоит из пучка труб, ввальцованных в трубные решетки 2 корпуса и крышек. Для компенсации тепловых рас-

ширений одна из трубных решеток имеет внутреннюю крышку и может свободно двигаться внутри корпуса при удлинении трубок. Такая подвижная решетка называется плавающей головкой 3. Наружный диаметр трубок обычно от 19 до 25 мм, диаметр корпуса от 450 до 1400 мм, длина трубок от 6 до 9 м. Современные кожухотрубчатые теплообменники имеют поверхность нагрева (теплообмена) от 50 до 2000 м².

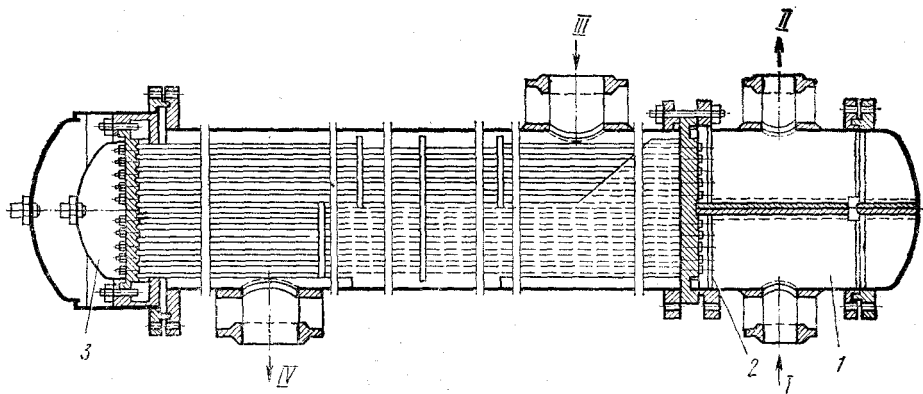


Рис. 22. Схема двухходового кожухотрубчатого теплообменника с плавающей головкой:

I — вход нагреваемого продукта; *II* — выход нагреваемого продукта; *III* — вход теплоносителя (охлаждаемого продукта); *IV* — выход теплоносителя

Процесс теплообмена в аппаратах этого типа осуществляется следующим образом. Поступив в распределительную коробку *I*, жидкость проходит по трубному пучку в плавающую головку 3, делает поворот и вновь возвращается, причем наиболее вязкая и загрязненная жидкость пропускается по трубному пучку. На рис. 22

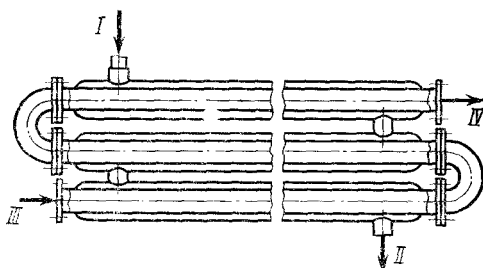


Рис. 23. Схема теплообменника типа «труба в трубе»:

I — вход нагреваемого продукта; *II* — выход нагреваемого продукта; *III* — вход теплоносителя; *IV* — выход теплоносителя

по трубному пучку движется продукт, подлежащий нагреву, а в межтрубном пространстве — теплоноситель, т. е. продукт, отдающий часть своего тепла. В распределительной коробке можно установить не одну продольную перегородку, а больше, тогда увеличивается число ходов теплоносителя по трубам. Поперечные перегородки с вырезами и поворотами по спирали повышают скорость потока рабочей среды в межтрубном пространстве, увеличивая коэффициент теплоотдачи.

Теплообменник типа «труба в трубе». Он также является пространственным теплообменным аппаратом, особенно для загрязненных и вязких продуктов. Оба конца наружных труб (рис. 23) ввальцованы в трубные решетки. Один конец внутренних труб также ввальцован в решетку, а другой соединен калачами. Диаметр труб может достигать 150 мм. Для интенсификации теплопередачи (путем увеличения поверхности) применяют стальные трубки с накатанными ребрами (рис. 24). Благодаря им коэффициент теплопередачи увеличивается на 50—80%.

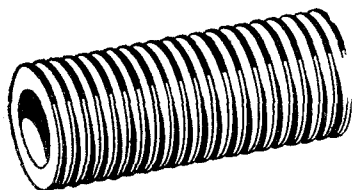


Рис. 24. Трубка с накатанными ребрами

В последние годы в связи с усовершенствованием газотрубных двигателей и ряда химических производств стали применять пластинчатые теплообменники, обладающие рядом преимуществ по сравнению с кожухотрубчатыми (меньший удельный расход металла, большая интенсификация процесса теплообмена и меньшие габариты аппарата). Для химической и нефтяной промышленности изготавливают разборные пластинчатые теплообменники с пластинами, гофрированными в «елку» (рис. 25).

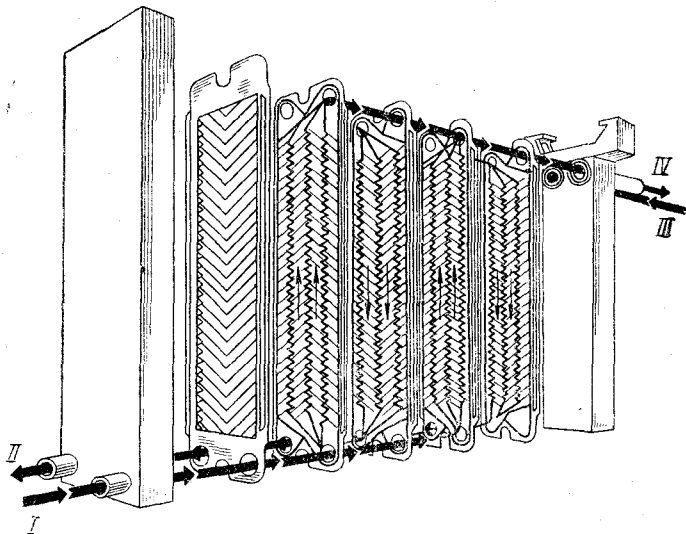


Рис. 25. Схема пластинчатого теплообменника:

I — вход нагреваемого продукта; II — выход нагреваемого продукта;
III — вход теплоносителя; IV — выход теплоносителя

Подогреватели с паровым пространством (кипяильники)

Их применяют вместо огневого нагрева в трубчатой печи на установках, в том числе газофракционирующих, где не требуется нагревать сырье до высоких температур. Теплоноситель (обычно пар) поступает в трубный пучок (рис. 26), а нагреваемый нефтепродукт или остаток из низа ректификационной колонны — в нижнюю часть аппарата. При подогреве испаряются более легкие нефтепродукты, пары которых возвращаются в ректификационную колонну, а тяжелый остаток непрерывно выводится из подогревателя. Трубный пучок находится в нижней половине аппарата. Для получения достаточной поверхности зеркала испарения расстояние от уровня жидкости до верха корпуса аппарата должно быть не менее 0,35 внутреннего диаметра корпуса, а слой жидкости над верхними трубками пучка — не менее 100 мм. Подогреватели с паровым пространством изготовляют с общей поверхностью труб от 50 до 540 м².

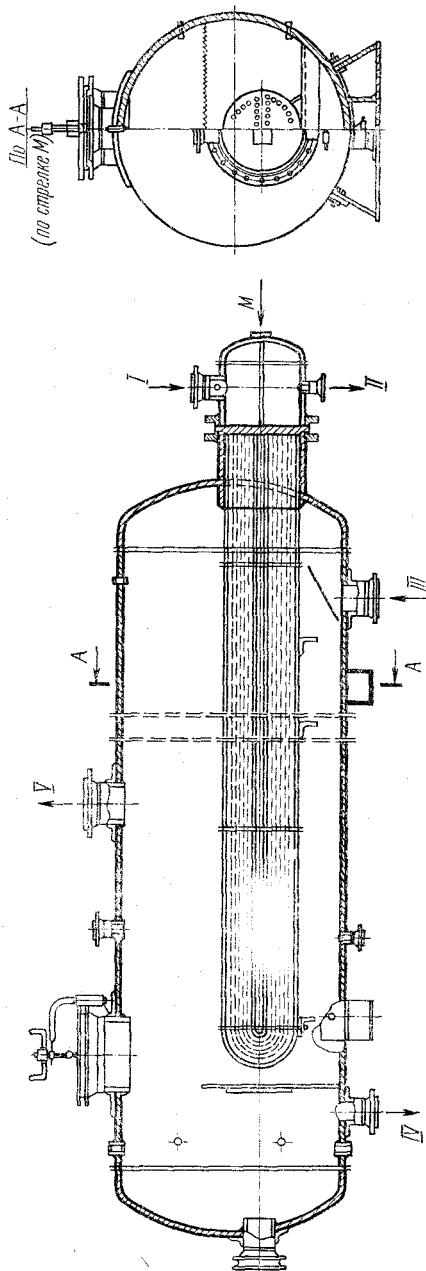


Рис. 26. Схема подогревателя с паровым пространством (кипяильника) и трубным пучком из U-образных труб: I — вход теплоносителя; II — выход теплоносителя; III — выход жидкости при нагреве жидкости (направляется в нижнюю часть колонны); IV — вход жидкости; V — выход жидкости (направляется в нижнюю часть колонны)

Конденсаторы-холодильники

Погружные конденсаторы-холодильники. Они служат для конденсации паров и охлаждения нефтепродуктов в процессе их переработки и состоят из трубчатых змеевиков, помещенных в прямоугольные стальные ящики, через которые циркулирует охлаждающая вода. По конструкции поверхности охлаждения погружные конденсаторы-холодильники де-

лятся на змеевиковые с прямыми трубами, змеевиковые с гнутыми отводами и секционные. Для конденсаторов-холодильников с условным давлением до 1 МПа (10 кгс/см²), работающих в коррозионно-активной среде, применяют чугунные змеевики, а с условным давлением до 4 МПа (40 кгс/см²), работающих с температурой до 425°С внутри змеевика, — стальные. При переработке сернистых нефтей рекомендуется применять латунные трубки и покрытые латунью трубные решетки. В этом случае значительно удлиняется срок службы секций даже при наличии хлористоводородной и сероводородной коррозии.

Оросительные конденсаторы-холодильники строят из прямых труб, установленных горизонтально друг над другом и соединенных в один змеевик при помощи коллекторов или отводов (калачей). Охлаждающая вода подается в перфорированные трубы, расположенные сверху змеевика. Вода, стекающая тонким слоем по трубам вниз, эффективно поглощает тепло. Кроме того, частичное испарение воды улучшает условия теплопередачи и сокращает расход воды на охлаждение. Недостатки оросительных конденсаторов-холодильников — быстрый износ труб с наружной стороны в результате коррозии и большое неудобство в эксплуатации их в зимнее время из-за обледенения и замерзания змеевиков. Поэтому такие конденсаторы применяют в южных безводных районах, преимущественно на газоплавильных и стабилизационных установках газобензиновых заводов.

Конденсаторы воздушного охлаждения. Они позволяют охлаждать нефтепродукты в летнее время примерно до 35°С. Это достигается соприкосновением мощного потока воздуха (получаемого при помощи искусственной тяги, создающейся осевым вентилятором) с поверхностью оребренных или гладких труб из цветного металла (или биметаллических с цветным металлом), внутри которых проходят пары охлаждаемого продукта или жидкий продукт. Конденсатор воздушного охлаждения конструкции Гипронефтемаш (рис. 27) имеет вид шатра, наклонные стороны которого изготовлены из оребренных или гладких труб диаметром 25—30 мм (для светлых нефтепродуктов).

Конденсаторы воздушного охлаждения имеют по сравнению с погружными ряд преимуществ (меньший расход металла, электроэнергии и т. д.). Их особенно целесообразно применять в районах, где имеются трудности с водой. Кроме того, уменьшение расхода воды облегчает очистку сточных вод и снижает капитальные вложения.

Конденсаторы смешения с охлаждающей водой. Применяются главным образом для конденсации легких нефтепродуктов, быстро отделяющихся от воды. Как уже указывалось, для создания разрежения в вакуумных колоннах иногда применяют барометрические конденсаторы смешения. Высота барометрической трубы 3 (см. рис. 57) должна быть несколько больше высоты столба воды, уравновешивающего давление атмосферы (несколько более 0,1 МПа).

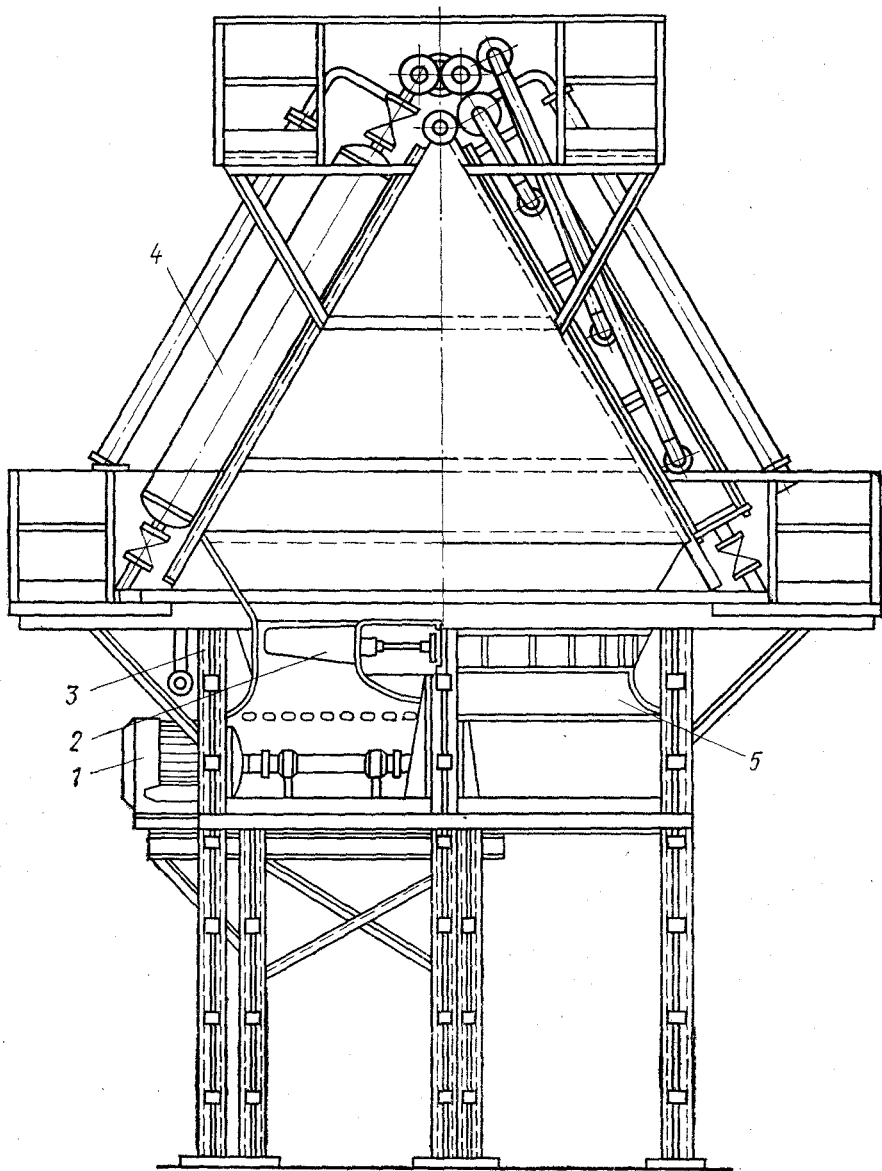


Рис. 27. Конденсатор воздушного охлаждения:
 1 — электродвигатель; 2 — рабочее колесо вентилятора; 3 — металлоконструкция; 4 — трубчатые секции; 5 — направляющий кожух

§ 12. ТРУБЧАТЫЕ ПЕЧИ

Трубчатые печи предназначены для высокотемпературного нагрева нефти и нефтепродуктов в процессе их переработки. В термических процессах они играют также роль реакторного устройства. Печи работают следующим образом. Топочный мазут или газ сжигается в форсунках-горелках, расположенных в камере радиации. Газы сгорания из камеры радиации поступают в камеру конвекции, затем направляются в газосборник (в нем установлен шибер-заслонка для регулирования тяги) и по дымовой трубе уходят в атмосферу. Газ или нефтепродукт одним или несколькими потоками поступает в верхние трубы конвекционного змеевика, проходит трубы настенных экранов камеры радиации и, нагревшись до необходимой температуры, выходит из печи.

Таким образом, трубчатая печь состоит из двух камер: камеры сгорания, или радиации, где расположены радиантные трубы, воспринимающие главным образом тепло излучения, и камеры конвекции, в которой размещены конвекционные трубы, использующие тепло дымовых газов, отходящих из камеры сгорания с высокой температурой (до 950°C). Если тепло этих газов может быть использовано для других целей, например для подогрева воздуха или перегрева пара, то количество конвекционных труб для нагрева сырья может быть значительно уменьшено.

Трубчатые печи делят на разные типы и группы: по способу передачи тепла (конвекционные, радиантно-конвекционные, радиантные), по конфигурации (цилиндрические, вертикальные, коробчатые, с наклонным сводом), по количеству камер и тепловой мощности (малые — 12,57, средние — до 62,85 и большие — более 62,85 млн. кДж, соответственно 3 до 15 и более 15 млн. ккал/ч).

В последнее время наибольшее распространение получили печи радиантного типа (обычно вертикальные и многокамерные, некоторые из них имеют общую конвекционную камеру). По способу передачи радиантного тепла трубчатые печи делят на: печи, в которых основное значение имеет лучистое тепло факела (излучение кладки и газов является вспомогательным); печи, в которых процесс горения протекает за пределами камеры излучения; печи с использованием лучистого тепла от твердого тела (в них обычно используют излучающие насадки, настильное пламя или многоогневое беспламенное горение).

Наиболее совершенны и экономичны трубчатые печи с излучающими стенками из бес-

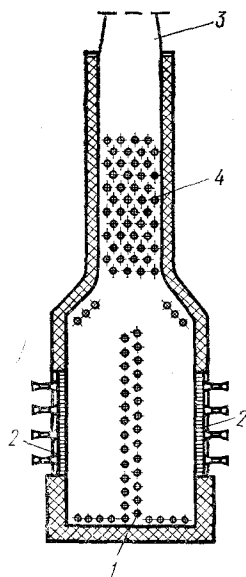


Рис. 28. Схема печи беспламенного горения:

1 — трубы радиантной камеры; 2 — беспламенные панельные горелки; 3 — дымовая труба; 4 — трубы конвекционной камеры

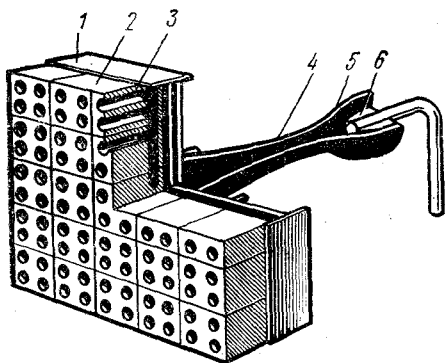


Рис. 29. Беспламенная панельная горелка:

1 — корпус; 2 — керамическая призма с туннелями; 3 — трубка; 4 — инжектор; 5 — сопло для топливного газа; 6 — дроссель для воздуха

пламенных панельных горелок и двусторонним облучением труб змеевика (рис. 28). Печи такого типа работают на газообразном топливе, которое сжигается в беспламенных панельных горелках (рис. 29), выполненных в виде керамических призм (призмы являются одновременно сборными элементами стен печи). Новым в этих печах является интенсификация теплоотдачи радиантным трубам от стен топки, составленных из беспламенных панельных горелок, и повышение благодаря этому средней тепло-

напряженности радиантных труб. При работе панельных горелок температура поверхности керамического блока (со стороны камеры сгорания) достигает 1200°C . Наружная поверхность горелки остается холодной ($\sim 45^{\circ}\text{C}$), так как непрерывно охлаждается газозоудной смесью, подаваемой инжектором. Теплоотдача в топке такой печи осуществляется главным образом от излучающих раскаленных стенок, расположенных на расстоянии 600—1000 мм от трубного экрана.

Сгорание топлива, необходимого для нагрева сырья, является химической реакцией соединения органических веществ (находящихся в топливе) с кислородом воздуха. Полное сгорание элементов топлива сопровождается образованием углекислоты, сернистого газа и водяного пара. При неполном сгорании образуются также окись углерода и свободный углерод или сажа. Для обеспечения полного сгорания обычно приходится давать некоторый избыток воздуха сверх теоретически необходимого (на 1 кг жидкого топлива требуется в зависимости от его состава 10—10,5 м³ воздуха). Отношение количества воздуха, фактически введенного в топку, к теоретически необходимому называют *коэффициентом избытка воздуха* α . Высокое значение α указывает на ненормальности в эксплуатации печи (подсос воздуха через неплотности печной кладки) и приводит к повышенным потерям тепла с газами, уходящими в дымовую трубу. Значение α зависит от многих причин. При нормальной эксплуатации оно находится в пределах 1,2—1,5 при использовании газа, для печей с беспламенным горением снижается до 1,02—1,05.

Основными параметрами, по которым судят об эффективной работе трубчатых печей, являются: 1) теплонапряженность топочного пространства, определяемая количеством тепла, расходуемым на 1 м³/ч топки; в современных трубчатых печах она составляет

146 700—293 300 кДж/(м²·ч) [35—70 тыс. ккал/(м²·ч)]; 2) теплонапряженность поверхности радиантных труб, выражаемая количеством тепла, передаваемым 1 м² поверхности радиантных труб в 1 ч; она колеблется для большинства печей в пределах 62 400—209 500 кДж/(м²·ч) [15—50 тыс. ккал/(м²·ч)], а для печей с беспламенным горением — 209—398 МДж/(м²·ч) [50—95 тыс. ккал/(м²·ч)]; 3) теплонапряженность поверхности конвекционных труб, представляющая собой количество тепла, передаваемого в 1 ч 1 м² их поверхности; для гладких труб теплонапряженность равна 33 520—50 280 кДж/(м²·ч) [8—12 тыс. ккал/(м²·ч)].

Температура дымовых газов на перевале, т. е. газов, поступающих в конвекционную камеру, обычно составляет 700—900°С. Ее не рекомендуется чрезмерно повышать, так как это приводит к закоксовыванию и прогару радиантных труб. В некоторых печах для снижения температуры дымовых газов над перевалом осуществляют их рециркуляцию, часть дымовых газов из бора засасывают вентилятором и подают в камеру сгорания выше факела, чтобы не нарушать правильного горения. Чтобы использовать часть тепла, заключенного в отходящих дымовых газах, печи оборудуют рекуператорами (теплообменниками, в которых воздух, подаваемый в топку, получает тепло от дымовых газов). Если тепло дымовых газов не используется для подогрева воздуха, то температура газов должна быть как можно ниже. Однако чрезмерное понижение температуры требует увеличения поверхности нагрева конвекционных труб, что увеличивает габариты и стоимость печи. Поэтому температура отходящих дымовых газов должна быть на 100—150°С выше температуры поступающего в печь продукта.

Коэффициент полезного действия печи представляет собой отношение количества тепла, полезно использованного в печи, к общему количеству тепла, внесенного в печь. Обычно он составляет 0,6—0,8; наиболее высоким к. п. д. обладают печи с беспламенным горением (0,80—0,82). Повышению к. п. д. печей способствуют снижение коэффициента избытка воздуха, температуры отходящих дымовых газов (в том числе и за счет рекуперации) и их рециркуляция.

Детальями трубчатых печей являются: змеевик, состоящий из бесшовных цельнотянутых труб (длиной до 24 м, диаметром 60—219 мм и толщиной стенок 6—15 мм), соединенных при помощи двойников (ретурбентов) либо приварных калачей; трубные решетки (обычно из жароупорного чугуна, а иногда листовой стали), которые поддерживают трубы радиантной и конвекционной секций; трубные подвески, поддерживающие радиантные трубы в пролете между трубными решетками во избежание их провисания (подвески работают при высоких температурах, поэтому их изготавливают из жароупорной стали), каркас, несущий нагрузку от труб, крыши, подвесного свода, лестниц, площадок и пр.; его делают из стальных балок, которые не должны подвергаться воздействию высоких температур и поэтому тщательно защищены обмуровкой и изоляцией. В современных печах применяют блочную обмуровку из фа-

сонного кирпича, изготавливаемого чаще всего из легковесных огнеупорно-изоляционных материалов. Блоки собирают на балках или стержнях, которые крепят к каркасу печи. Толщина кладки обычно не превышает 250 мм. Снаружи такой кладки уложен слой изоляционного кирпича толщиной около 25 мм. Обмуровка обычно заключена в металлический кожух.

Для сжигания топлива в трубчатых печах служат форсунки (жидкое топливо) или горелки (газообразное топливо) различных конструкций (о горелках для беспламенных печей см. выше). Форсунки могут быть с паровым, воздушным либо механическим распылением. На нефтеперерабатывающих заводах широко применяют комбинированные газо-нефтяные форсунки производительностью 70—160 кг/ч для жидкого топлива и до 100 м³/ч — для газа. Одна из таких форсунок конструкции Гипронефтемаш показана на рис. 30. Жидкое топливо под давлением 0,8—1 МПа (8—10 кгс/см²) поступает по внутренней трубке 1 в камеру 2 и через отверстие 3 — в спиральные каналы на наружной поверхности камеры. Пар под давлением около 1 МПа (10 кгс/см²) поступает по кольцевому коллектору 5, распыляет завихренное топливо, и паро-мазутная смесь попадает в топку. Отверстия и каналы можно продувать через игольчатый клапан 4. Газ поступает по кольцевому коллектору 5 и далее — через жиклеры 7 в топку. В жиклерах просверлены центральный канал и одно или несколько выходных отверстий 6.

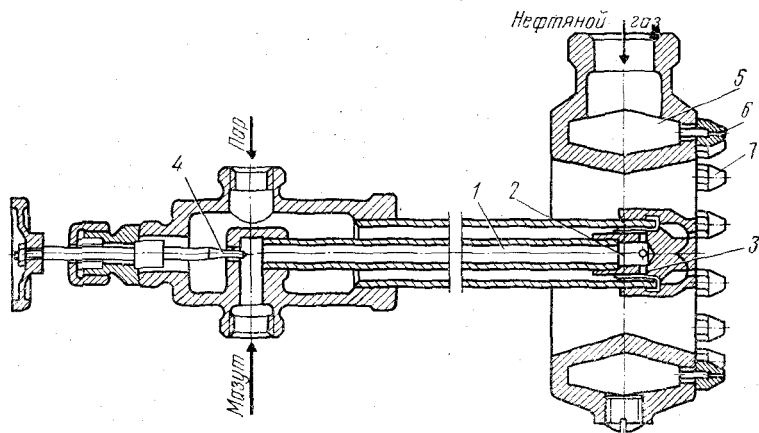


Рис. 30. Схема комбинированной газо-нефтяной форсунки ГНФ-1М

Иногда применяют форсунки большей производительности. Например, производительность форсунки ГЭВК-500 равна 500 кг/ч жидкого топлива.

Более подробно с характеристикой трубчатых печей можно ознакомиться в специальной литературе*.

* Трубчатые печи. Каталог. М., ЦИНТИхимнефтемаш, 1973.

§ 13. ТРУБОПРОВОДЫ И АРМАТУРА

Трубопроводы. По магистральным трубопроводам, расположенным во всех климатических зонах, транспортируется огромное количество нефти, газа и нефтепродуктов. На нефтеперерабатывающих заводах трубопроводы служат для транспортировки многих продуктов — от нефти до готовой продукции. Трубопроводы, связывающие технологические установки с резервуарными парками, называются межцеховыми, а трубопроводы, соединяющие между собой различные цехи и обеспечивающие все перекачки по предприятию, — общезаводскими. Условия работы трубопроводов на заводах резко различаются в зависимости от вида перекачиваемых продуктов, давления [от вакуума до 30 МПа (300 кгс/см²)] и температуры (от —150 до 700°С) транспортируемых сред.

В зависимости от условий работы применяют трубы металлические и неметаллические. В большинстве случаев их изготавливают из углеродистой стали, однако на отдельных установках (каталитического крекинга, риформинга, гидроочистки, изомеризации, получения синтетических кислот, спиртов и др.) наряду с ними используют трубы из легированных сталей, содержащих хром, никель, молибден, а также из меди и ее сплавов, никеля и его сплавов, алюминия и пластических масс (при низких температурах). Трубы из высоколегированных сталей марок Х13Н18В2Б (ЭИ 695), Х13Н18В2БР (ЭИ 695Р), 1Х13Н16Б (ЭИ 694) и Х18Н10Т аустенитного класса благодаря высокому содержанию хрома (до 18%), никеля (до 20%), вольфрама (2—3%) и малым добавкам ниобия, титана и бора обладают жаростойкостью до 1100°С, высокой противокоррозионной стойкостью при рабочих температурах и хорошей свариваемостью.

Диаметр труб и области применения их в зависимости от давления, температурных условий и качества металла регламентированы действующими ГОСТами. Так, ГОСТ 356—68 предусматривает размеры условных проходов (внутренний номинальный диаметр изделия трубопроводной арматуры), а также условные, пробные и рабочие давления для аппаратуры и арматуры трубопроводов (см. ниже). Углеродистые трубы бесшовные цельнотянутые из сталей марок Ст2, Ст3, марок 4 и 5 широко применяют для обвязочных трубопроводов при температуре проходящей слабокоррозионной среды не выше 450°С. Иногда их заменяют электросварными — для перекачки нефтепродуктов и паров (с температурой стенки не выше 300°С).

Иногда вместо дорогостоящих труб из нержавеющей стали диаметром от 25 до 64 мм и длиной от 3 до 8 м применяют трубы из сталей марок Ст2 и Ст3, футерованные полиэтиленом (слой 1,5—2 мм), стеклом (слой 1—2 мм) и винипластом (слой 2 мм и более). Такие футерованные стальные трубы можно использовать для транспортировки агрессивных сред под избыточным давлением до 1,5 МПа (15 кгс/см²) при температуре 60—100°С. Трубы биме-

таллические выпускают диаметром от 10 до 219 мм со следующими сочетаниями слоев металла: наружный — углеродистая сталь, внутренний — нержавеющая сталь и наоборот; наружный — медь, внутренний — углеродистая сталь и наоборот.

Арматура. Под трубопроводной арматурой понимают устройства для управления потоками рабочей среды (жидкой, газообразной, газо-жидкостной, порошкообразной, суспензиями и пр.), транспортируемой по трубопроводам. Применяемая арматура должна соответствовать условиям работы. По назначению арматуру делят на следующие основные классы: 1) запорная, предназначенная для полного перекрытия потока среды; 2) предохранительная, обеспечивающая частичный выпуск или перепуск рабочей среды при превышении заданного по режиму давления, угрожающем прочности системы, а также предотвращающая обратное движение среды; 3) регулирующая, назначение которой — управлять рабочими параметрами потока среды (давлением, расходом и температурой) путем изменения проходного сечения; 4) контрольная, определяющая уровень рабочей среды; 5) прочая, предназначенная для разных целей, например впуска воздуха в трубопровод или выпуска из него. Большая часть указанной арматуры применяется на НПЗ.

Арматура должна обеспечивать герметичность и надежность работы, быть взрывобезопасной и коррозионностойкой. Требуемая прочность диктуется в основном рабочим давлением и температурой. Основным параметр арматуры — диаметр условного прохода D_y (номинальный), это внутренний диаметр трубопровода, на котором устанавливают данную арматуру. Не следует смешивать диаметр условного прохода с диаметром проходного сечения в арматуре; последний часто меньше D_y (арматура с сужением прохода) или больше D_y (затворы с кольцевым проходным сечением). По размеру условного прохода различают арматуру малых проходов ($D_y \leq 40$ мм), средних проходов ($D_y = 50—250$ мм) и больших проходов ($D_y > 250$ мм).

Условное давление P_y является единственным параметром для изготовления арматуры, гарантирующим ее прочность и учитывающим как рабочее давление, так и рабочую температуру. Условное давление соответствует допустимому для данного изделия рабочему давлению при нормальной температуре. По значению условного давления арматуру можно разделить на три основные группы: низкого давления — P_y до 1 МПа (10 кгс/см²), среднего давления — P_y от 1,6 до 6,4 МПа (16—64 кгс/см²) и высокого давления — P_y от 10 до 100 МПа (100—1000 кгс/см²). Кроме того, можно выделить вакуумную арматуру и арматуру сверхвысокого давления — более 100 МПа (1000 кгс/см²), которую изготавливают на рабочее давление или вакуум по специальным техническим условиям. При повышении температуры механические свойства конструкционных материалов ухудшаются. Поэтому для арматуры с высокой рабочей температурой допустимое рабочее давление ниже, чем условное. Для условных давлений до 20 МПа (200 кгс/см²) пробное давление $P_{пр} = 1,5 P_y$; для более высоких P_y

превышение пробного давления над условным постепенно снижается: $P_{пр} = 1,25 P_y$.

Рабочей температурой считается наивысшая длительная температура перекачиваемой по трубопроводам среды. С ее повышением рабочее давление уменьшается по сравнению с условным. Коэффициент падения колеблется от 1 (для температур до 120°C) до 0,6—0,7.

По способу соединения с трубопроводом арматура подразделяется на фланцевую, муфтовую и с концами для сварки. На рис. 31 показаны принципы перемещения затворов в запорной арматуре, на рис. 32 — отдельные виды трубопроводной арматуры.

§ 14. КОМПРЕССОРЫ И НАСОСЫ

Для сжатия и перемещения газов служат компрессорные машины (компрессоры), для перемещения жидкостей — насосы. Как насосы, так и компрессоры бывают поршневые, центробежные, осевые, ротационные и струйные.

Компрессоры. Повышение давления газа в компрессорах происходит в результате увеличения (или преобразования) энергии газа в результате подвода механической энергии от двигателя. Компрессоры широко применяют в промышленности, в том числе в нефтеперерабатывающей и нефтехимической. В зависимости от назначения конструктивное оформление и принцип действия компрессоров бывают различные.

Компрессоры можно классифицировать по следующим признакам: принципу действия, конструктивному оформлению, степени повышения давления, области применения. По конструктивному оформлению компрессоры можно разделить на следующие: турбокомпрессоры (осевые, центробежные, иногда называемые радиальными); объемные компрессоры (поршневые с возвратно-поступательным движением поршня, свободно-поршневые со свободным движением поршня, мембранные, где роль поршня выполняет мембрана, ротационные с вращательным движением поршней — вытеснителей).

Преобразование энергии в турбокомпрессорах можно условно расчленить на два этапа: на первом этапе газу под действием подводимой механической энергии сообщается некоторая кинетическая энергия, на втором этапе кинетическая энергия частично пре-

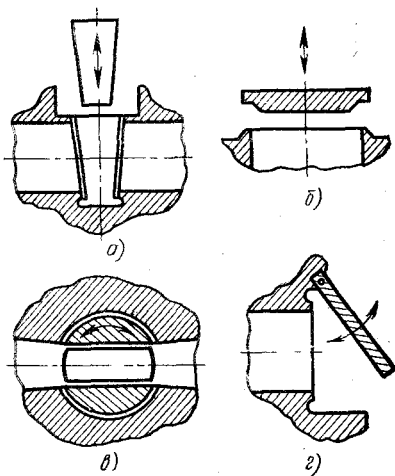


Рис. 31. Перемещение затвора в запорной арматуре:

а — в задвижке; *б* — в вентиле; *в* — в кране; *г* — в поворотном клапане

образуется в энергию давления газа. Оба этапа могут происходить и одновременно. В объемных компрессорах засасываемый газ сжимается в цилиндре поршнем и после достижения определенного давления выталкивается из цилиндра.

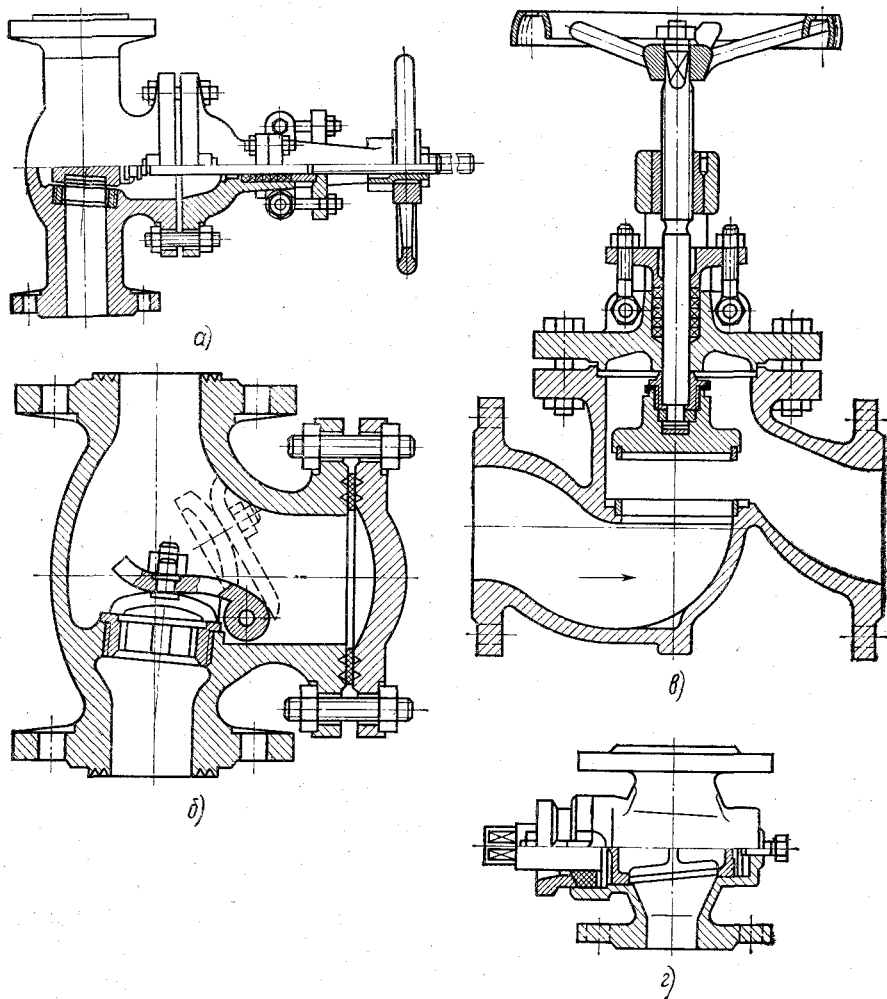


Рис. 32. Трубопроводная арматура:

a — стальная клиновая задвижка; *b* — обратный поворотный клапан; *в* — вентиль обтекаемой формы; *г* — проходной сальниковый кран

Турбокомпрессоры имеют существенные преимущества перед компрессорами других типов: сравнительно небольшие размеры и массу (это качество обусловлено непрерывностью и большими скоростями потока газа); отсутствие возвратно-поступательного движения (это позволяет иметь легкий фундамент и облегчает экс-

платацию); равномерность подачи газа; возможность непосредственного соединения компрессора с быстроходной паровой или газовой турбиной, а также с электродвигателем. Большим преимуществом турбокомпрессоров является возможность получать в одном компрессоре весьма большие расходы газа, что позволяет значительно сократить их количество (вплоть до одного на потоке).

По принципу действия турбокомпрессоры относятся к энергетическим турбомашинам (машинам лопаточного типа). К этому классу помимо турбокомпрессоров относятся паровые и газовые турбины, центробежные и осевые насосы, а также гидравлические турбины. Общим для всех этих энергетических машин является наличие вращающихся и неподвижных лопаточных аппаратов, взаимодействующих с потоком рабочей среды. По характеру преобразования энергии турбокомпрессоры наиболее близки к центробежным насосам.

Центробежный турбокомпрессор характеризуется радиальным направлением потока и состоит из ряда быстро вращающихся колес с большим количеством рабочих лопаток, захватывающих и ускоряющих поток воздуха или другого газа, поступающего через входное отверстие. Устройство турбокомпрессоров сложно и требует специального изучения. Более просты в исполнении поршневые компрессоры.

В качестве примера рассмотрим схемы многоступенчатых поршневых газовых компрессоров различных систем. Многоступенчатые компрессоры изготовляют с последовательным расположением цилиндров (по одной оси) — система «тандем» (рис. 33, а)

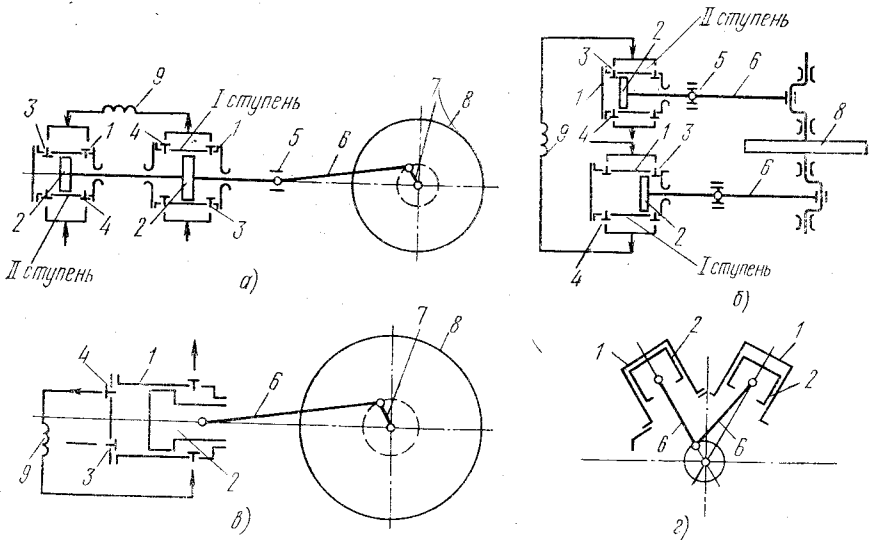


Рис. 33. Схемы многоступенчатых поршневых газовых компрессоров:

а — системы «тандем»; б — системы «компаунд»; в — с дифференциальным поршнем; 2 — с V-образным расположением цилиндров; 1 — цилиндр; 2 — поршень; 3 — всасывающий клапан; 4 — нагнетательный клапан; 5 — крейцкоф; 6 — шатун; 7 — коренной вал; 8 — маховик; 9 — промежуточный холодильник

или с параллельным расположением цилиндров — система «компаунд» (рис. 33, б). Двухступенчатые горизонтальные компрессоры часто бывают одноцилиндровые со ступенчатым или дифференциальным поршнем (рис. 33, в). Газ в них сначала сжимается в цилиндре 1 одной стороной поршня 2, затем охлаждается в промежуточном холодильнике 9, из которого снова поступает в цилиндр по другую сторону поршня и сжимается до заданного конечного давления. Для большей компактности цилиндры компрессора иногда располагают V-образно, под углом друг к другу (рис. 33, г). Сжатый газ из поршневых компрессоров поступает к местам потребления через газосборник (ресивер), служащий буфером для сглаживания толчков газа и колебаний его давления при неравномерном потреблении. В газосборнике газ очищается от масла и влаги. Таким образом, ресивер является депульсатором и маслоотделителем.

Насосы. На нефтеперерабатывающих заводах применяют в основном центробежные и поршневые насосы. Центробежные насосы благодаря сравнительной дешевизне, малой габаритности, равномерности перекачки, простоте устройства и обслуживания имеют значительные преимущества перед поршневыми. Однако для перекачки высоковязких нефтепродуктов и нефтей применяют только поршневые насосы, так как при работе с такими средами у центробежных насосов значительно снижается к. п. д. Для облегчения всасывания жидкости необходимо, чтобы насосные станции были расположены близко от емкостей, из которых ее перекачивают.

Центробежные насосы делятся на одноступенчатые и многоступенчатые.

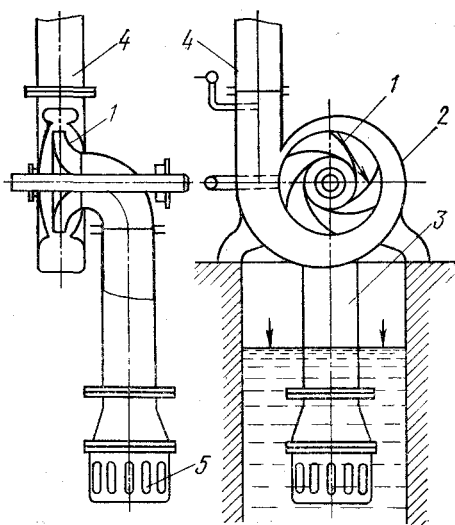


Рис. 34. Схема одноступенчатого центробежного насоса

Центробежный одноступенчатый насос имеет рабочее колесо 1 (рис. 34) с загнутыми назад лопатками, которое с большой скоростью вращается в корпусе 2 спиралеобразной формы. Жидкость из всасывающего трубопровода 3, на конце которого имеется приемный клапан с сеткой 5, поступает по оси колеса и, попадая на лопатки, приобретает вращательное движение. Под действием центробежной силы давление жидкости увеличивается и она выбрасывается из колеса в неподвижный корпус 2 и напорный трубопровод 4. При этом на входе в колесо

создается пониженное давление, и вследствие разности давлений жидкость из приемного резервуара непрерывно поступает в насос.

При высоких давлениях применяют многоступенчатые насосы с электроприводом и несколькими рабочими колесами, соединенными последовательно в одном корпусе. Напор, развиваемый многоступенчатым насосом, примерно равен напору, создаваемому одним колесом, умноженному на число колес. Во многих насосах преобразование скорости потока в энергию давления осуществляется благодаря плавным очертаниям спирального отводного канала корпуса.

Поршневые насосы различаются по характеру действия (одно- и двусторонние), виду привода (приводные и прямодействующие) и конструкции поршня (собственно поршневые и плунжерные).

В последних поршень непосредственно соприкасается с жидкостью либо отделяется от нее эластичной непроницаемой перегородкой (мембранные насосы). Насосы простого действия за двойной ход поршня (в обе стороны) один раз всасывают и один раз нагнетают жидкость, т. е. отличаются большой неравномерностью подачи. Горизонтальный плунжерный насос двойного действия (рис. 35) имеет по два клапана с каждой стороны плунжера, т. е. четыре клапана. При движении поршня вправо в левой части цилиндра происходит всасывание жидкости, а в правой части — нагнетание, при обратном ходе поршня нагнетание — слева. Производительность насосов этого типа больше и подача равномернее, чем насосов простого действия.

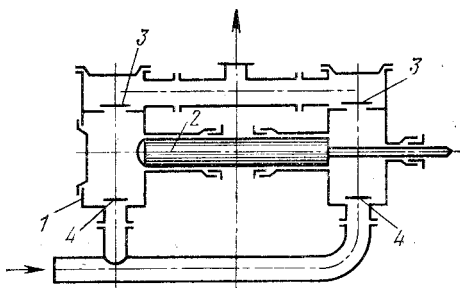


Рис. 35. Схема горизонтального плунжерного насоса двойного действия:

1 — цилиндр; 2 — плунжер; 3 — нагнетательный клапан; 4 — всасывающий клапан

Глава 4

ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

§ 15. ПОДГОТОВКА НЕФТИ К ПЕРЕРАБОТКЕ

На нефтяных промыслах в сырой нефти содержится разное количество газов, соленой воды и механических примесей. По мере эксплуатации нефтяных месторождений содержание нефти в продукции скважин снижается, а воды возрастает (до 95—98%). Даже отстаивавшаяся нефть содержит большое количество солей (до 6 тыс. мг/л нефти). В процессе подготовки нефти на промыслах из нее вследствие снижения давления выделяется газ (растворенный в ней в пластовых условиях), который называется попутным нефтяным газом; он поступает для дальнейшей переработки на газобензиновый завод.

Обычно из скважин добывают не нефть, а ее смесь с водой в виде относительно слабой неустойчивой эмульсии. Однако в дальнейшем, особенно при перекачке, она превращается в устойчивую и трудноразделяемую эмульсию. Потребителю же нужна нефть с минимальным содержанием солей и воды, поэтому уже на месте добычи или на ближайших нефтесборных пунктах ее необходимо подвергать глубокой очистке. Схема сбора нефти и газа и подготовки их для передачи потребителям показана на рис. 36. В зависимости от качественной характеристики нефти и газа степень полноты технологического процесса бывает различной. Сейчас на

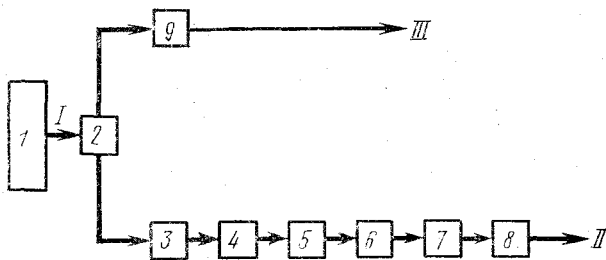


Рис. 36. Принципиальная схема сбора нефти и газа на промыслах:

1 — нефтяная скважина; 2 — трап (газоотделитель); 3 — отделение нефти от песка и основной части воды; 4 — сбор, замер и отстаивание нефти; 5 — деэмульсация нефти; 6 — обессоливание нефти; 7 — стабилизация нефти; 8 — хранение нефти (в емкостях); 9 — газ на сепарацию. Линии: I — продукт, поступающий из скважины; II — нефть на нефтеперерабатывающие заводы (или на нефтебазы и головные станции нефтетрубопроводов); III — газ (попутный нефтяной) на газоперерабатывающие заводы

ряде промыслов в основном производят обезвоживание (до 1—2%) и только частично обессоливание. В ближайшие годы на промыслах должна быть достигнута такая подготовка нефти, чтобы содержание в ней воды не превышало 0,1—0,3% и солей 100 мг/л (для западносибирских нефтей 300 мг/л). При этом все нефти должны быть обработаны деэмульгатором, что облегчает их дальнейшую переработку на нефтеперерабатывающих заводах.

Для обеспечения высокоэффективных показателей работы установок по переработке нефти на них необходимо подавать нефть с содержанием солей не более 2 мг/л и воды 0,2%. Поэтому получаемую с промыслов нефть подвергают доочистке на нефтеперерабатывающих заводах. Необходимость такой тщательной подготовки нефти к переработке диктуется следующими обстоятельствами. Наличие воды в нефти приводит к резкому снижению производительности установок, повышенному расходу энергии для ее испарения и конденсации. При этом ухудшается четкость ректификации. Наличие солей и механических примесей вызывает эрозию и засорение труб печей и теплообменников, понижает коэффициент теплопередачи и повышает зольность мазутов и гудронов. Кроме того, наличие в нефти растворенных солей вызывает коррозию аппаратуры и оборудования из-за образования соляной кислоты, которая выделяется в свободном состоянии при гидролизе некоторых хлористых солей, особенно хлористого магния: $MgCl_2 + H_2O \rightarrow MgOHCl + HCl$. Коррозия бензиновых конденсаторов и холодильников усиливается при переработке сернистых нефтей, особенно в присутствии водяных паров. Вначале в присутствии влаги образуется сернистое железо в виде защитной пленки: $Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2$, в присутствии соляной кислоты оно превращается в хлорное железо: $FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$, которое растворяется в воде, оголяя слой железа, вступает в реакцию с сероводородом, и т. д.

— Нефтяные эмульсии и способы их разрушения

Эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух жидкостей, нерастворимых или малорастворимых друг в друге, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек (глобул). Нефтяные эмульсии бывают двух типов: «нефть в воде» (гидрофильная) и «вода в нефти» (гидрофобная). Цвет эмульсии — от желтого до темно-коричневого, консистенция — от сметано- до мазеподобной. Вязкость нефтяных эмульсий возрастает с увеличением содержания воды (до 60—80%), а затем падает.

Стойкость эмульсии зависит от наличия в ней *эмульгаторов* — веществ, растворимых в одной из жидкостей и образующих как бы пленку, обволакивающую капельки и препятствующую их слиянию. Эмульгаторы бывают гидрофильные и гидрофобные. К гидрофильным эмульгаторам, хорошо растворимым в воде и нерастворимым в нефти, относятся натриевые соли нафтенных кислот, сульфокислоты и др.; к гидрофобным эмульгаторам, хорошо растворимым в нефти и нерастворимым в воде, — нафтенаты, тонкоизмельченные

частицы глины, окислы металлов (особенно Ca, Mg, Fe, Al), смолисто-асфальтеновые вещества и др. Наличие эмульгаторов способствует образованию эмульсии, отвечающей по типу названию эмульгатора. Другая причина стойкости эмульсии — накопление зарядов статического электричества на каплях воды и твердых частицах. Под влиянием этих зарядов происходит взаимное отталкивание частиц воды.

Тип эмульсии определяют двумя способами. Первый — растворение ее в воде и бензине. Гидрофильная эмульсия («нефть в воде») растворяется в воде и опускается на дно в бензине, обратное явление наблюдается для гидрофобной эмульсии («вода в нефти»). Второй способ основан на определении проводимости электрического тока: его проводят только гидрофильные эмульсии.

Перерабатывать нефть с эмульсией нельзя, поэтому ее предварительно разрушают — *деэмульгируют*. Деэмульсацию нефти нужно проводить возможно раньше (свежие эмульсии разрушаются легче) с использованием высокоэффективных деэмульгаторов. На НПЗ их расход в зависимости от подготовки нефти на промыслах составляет 20—50 г/т нефти (0,002—0,005%). Существуют различные способы удаления воды из нефти и разрушения эмульсий: механический, термический, химический, термохимический и электрический.

Механический способ разрушения эмульсий основан на применении отстаивания, центрифугирования и фильтрации. Процесс отстаивания в большинстве случаев является первой стадией разрушения эмульсий. Центрифугирование и фильтрация применяют в лабораторных условиях для определения содержания воды в нефти и ловушечном продукте. В промышленности центрифугирование из-за малой производительности центрифуг и большого расхода электроэнергии не нашло применения. Практически не применяют и фильтрацию, так как оно требует частой смены фильтров, что связано с большими трудовыми затратами.

Термический способ разрушения нефтяных эмульсий основан на применении тепла. При нагревании эмульсии пленка эмульгатора расширяется и лопается, а капельки жидкости сливаются друг с другом. Внизу отстаивается вода, наверху — нефть. Обычно отстаивают и нагревают нефть в резервуарах-отстойниках при температуре до 70°С. Но встречаются эмульсии, которые не разрушаются даже при 120°С. В этом случае прибегают к другим методам разрушения эмульсии или проводят процесс при более высоких температурах и с большей герметизацией во избежание потерь легких фракций.

Химический способ разрушения эмульсий применяют сейчас все чаще. Используемые для этого вещества — деэмульгаторы вытесняют действующий эмульгатор, либо растворяют его, благодаря чему эмульсия разрушается. В последнее время наиболее широко применяют деэмульгаторы типа неионогенных поверхностно-активных веществ (на базе окисей этилена и пропилена), которые способствуют образованию эмульсий, противоположных по типу

разрушаемым. При соприкосновении таких эмульсий их эмульгирующая способность парализуется, и эмульсия расслаивается.

Термохимический способ заключается во введении в подогретую нефть деэмульгатора. Он эффективен при использовании высококачественных деэмульгаторов. Более совершенный термохимический способ — обезвоживание нефти в герметизированной аппаратуре, где в присутствии деэмульгатора под давлением до 0,9 МПа (9 кгс/см²) нефть, предварительно нагретая в теплообменниках или печах до 150—155°С, отстаивается от воды. Этот способ применяют при разрушении стойких эмульсий тяжелых нефтей.

Электрический способ нашел применение на промыслах и особенно на нефтеперерабатывающих заводах. Сущность его заключается в том, что под действием на эмульсию электрического поля, созданного высоким напряжением переменного тока, пленка разрывается и эмульсия разрушается.

Электрообессоливающие установки (ЭЛОУ)

За последнее время работа ЭЛОУ претерпела значительные изменения: применяются более совершенные аппараты и сочетаются электрический и термохимический способы дегидратации и деэмульсации.

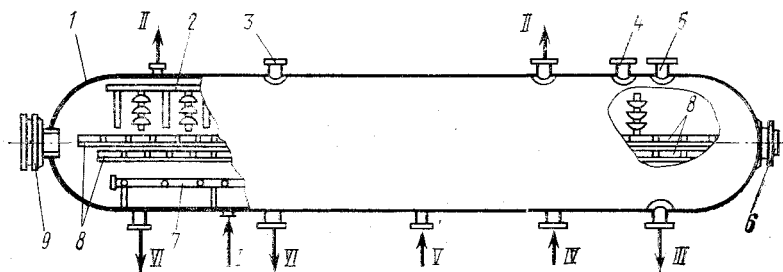


Рис. 37. Схема горизонтального электродегидратора 2ЭГ-160 конструкции ВНИИНефтемаш ($V=160 \text{ м}^3$, $d=3,5$, $l=18,2 \text{ м}$):

1 — корпус; 2 — коллектор для обессоленной нефти; 3 — штуцер для предохранительного клапана; 4, 5 — патрубки для проходных изоляторов; 6, 9 — люки-лазы; 7 — коллектор для сырой нефти; 8 — электрод. Линии: I — сырая нефть; II — обессоленная нефть; III — шлам; IV — водяной пар; V — промывная вода; VI — соляной раствор

Аппараты ЭЛОУ, в которых происходит основное обезвоживание и обессоливание, называют электродегидраторами. На рис. 37 показано устройство одного из аппаратов, широко применяемых в последнее время. В этом электродегидраторе на высоте немногим более половины высоты аппарата подвешены горизонтально друг над другом два прямоугольных рамных электрода 8. Они занимают почти все продольное сечение аппарата и питаются от двух трансформаторов типа ОМ-66/35 мощностью по 5 кВ·А каждый. Расстояние между электродами 25—40 см. Вначале сырье попадает в слой отстоявшейся воды, затем поступает в зону под электро-

дами, а оттуда проходит через электроды в межэлектродное пространство. После этого оно вытесняется в зону над электродами и выше по направлению к выходным коллекторам 2 с обработанной нефтью, расположенным наверху электродегидратора равномерно по всей его длине. В зависимости от мощности на ЭЛОУ может

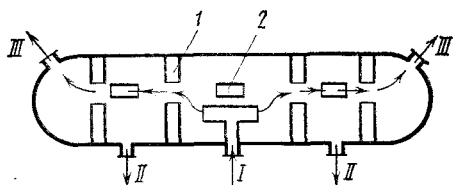


Рис. 38. Схема электродегидратора с несколькими секциями:

1 — перегородка; 2 — электрод. Линии: I — вход сырья; II — дренаж воды; III — выход очищенной нефти

быть несколько электродегидраторов, которые работают в одну или две ступени.

Применяются также электродегидраторы со многими самостоятельными секциями в одном аппарате (рис. 38), что достигается устройством перегородок. Образующиеся при этом секции с самостоятельными электродами сообщаются через проемы в перегородках, находящиеся на уровне межэлектродных промежутков.

Принципиальная схема ЭЛОУ показана на рис. 39. Ниже приведены показатели работы ЭЛОУ, оборудованной электродегидраторами 2ЭГ-160*:

Нефть (смесь)	До обессоливания	После обессоливания	
		I ступень	II ступень
Содержание:			
солей, мг/л	62,4—683,5	0,2—1,6	0,05—0,08
воды, % (масс.)	0,9—1,0	—	—
Режим обессоливания:			
давление, МПа (кгс/см ²)	—	1,3—1,5(13—15)	

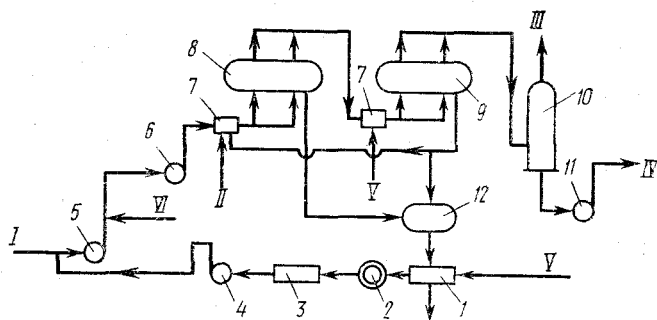


Рис. 39. Принципиальная схема ЭЛОУ с горизонтальными электродегидраторами 2ЭГ-160:

1, 3 — емкости; 2 — холодильник; 4 — насос для подачи промывной воды; 5 — сырьевой насос; 6 — подогреватель сырья; 7 — инжектор; 8, 9 — электродегидраторы; 10 — емкость для обессоленной нефти; 11 — насос для обессоленной нефти; 12 — отстойник для растворов соли и воды. Линии: I — сырая нефть; II — щелочной раствор; III — газы на установку АВТ; IV — обессоленная нефть; V — промывная вода; VI — деэмульгатор

* См.: Нефтепереработка и нефтехимия, 1973, № 12, с. 1—3.

Продолжение

температура, °С	—	115—125	
напряжение, кВ	—	22	
расход воды, % (об.)	—	4,2	4,1
время отстоя, мин	—	7,8	
Расход деэмульгатора («ди- сольван»), г/т	—	25—30	

ЭЛОУ могут работать как самостоятельно, так и в сочетании с установками первичной перегонки нефти. При работе на ЭЛОУ руководствуются технологической картой. Автоматическое регулирование и автоблокировка обеспечивают безопасность работы, отключая электрический ток высокого напряжения при создании аварийного положения.

§ 16. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Основной целью нефтеперерабатывающей промышленности является получение из нефти такого ассортимента и количества продукции, которые полностью обеспечивают нужды народного хозяйства страны. Качество вырабатываемых заводами нефтепродуктов должно отвечать требованиям ГОСТов или технических условий. Одним из основных процессов переработки нефти является ее первичная переработка.

† Принципы перегонки нефти

Разделение любой смеси (в частности, нефти) на фракции путем перегонки основано на различии в температурах кипения ее компонентов. Так, если смесь состоит из двух компонентов, то при испарении компонент с более низкой температурой кипения (низкокипящий, НКК) переходит в пары, а компонент с более высокой температурой кипения (высококипящий, ВКК) остается в жидком состоянии. Полученные пары конденсируются, образуя дистиллят, неиспарившаяся жидкость называется *остатком*. Таким образом, НКК переходит в дистиллят, а ВКК — в остаток.

Описанный процесс называется *простой пе-*

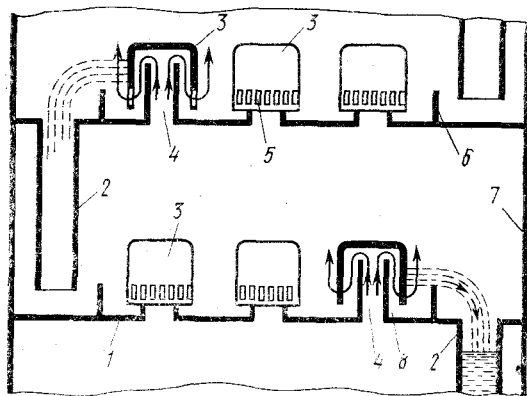


Рис. 40. Схема колпачковой тарелки:

1 — пластина; 2 — сливной стакан; 3 — колпачок; 4 — патрубок для прохода паров; 5 — прорезы в колпачке для прохода паров; 6 — подпоярная перегородка для создания уровня жидкости на тарелке; 7 — стенка колонны; 8 — кольцевое пространство

регонкой. Для наиболее полного разделения компонентов применяют более сложный вид перегонки — *перегонку с ректификацией.* Ректификация заключается в противоточном контактировании паров, образующихся при перегонке, с жидкостью, получающейся при конденсации этих паров (подробнее см. гл. 4, § 17). Для осуществления ректификации в колонне необходимо создать восходящий поток паров и нисходящий поток жидкости. Первый поток образуется за счет тепла, вводимого в нижнюю (отгонную) часть колонны, второй — за счет холодного орошения, подаваемого в верхнюю (концентрационную) часть колонны (о других видах орошения см. ниже). На рис. 40 показана схема одного из колпачков ректификационной колонны.

На тарелках колонны встречаются две фазы: паровая (с более высокой температурой) и жидкая (с более низкой температурой). При этом пары охлаждаются и часть высококипящего компонента конденсируется и переходит в жидкость. Жидкость же нагревается и часть низкокипящего компонента из нее испаряется, переходя в паровую фазу. Такой процесс происходит многократно на каждой тарелке. В процессе перегонки и ректификации нефти и нефтепродуктов давление насыщенных паров и равновесие между парами и жидкостью играют решающую роль. Поэтому необходимо знать законы, на основании которых можно определять ряд параметров. Это законы Дальтона, Рауля и Амага (во всех рассматриваемых случаях имеется в виду, что фазы химически не взаимодействуют друг с другом).

Законом Дальтона установлено, что давление смеси газов равно сумме давлений компонентов этой смеси, которые они имели бы, если бы каждый газ занимал при данной температуре объем всей смеси, т. е. сумме парциальных давлений. Математически закон Дальтона выражается уравнением: $P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$, где P — общее давление смеси газов; $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ — парциальные давления компонентов этой смеси.

Следствием закона Дальтона является уравнение (1), показывающее, что парциальное давление компонента, входящего в состав газообразной (паровой) смеси, равно произведению мольной (или объемной) концентрации y этого компонента в газообразной фазе на общее давление смеси, т. е.

$$p_1 = Py_1; p_2 = Py_2; p_3 = Py_3 \quad (1)$$

и т. д.

Закон Дальтона применим к смесям веществ, взаимно растворимых в любых соотношениях.

Законом Рауля установлено, что парциальное давление p одного из компонентов смеси равно произведению давления насыщенного пара P чистого компонента при данной температуре на его мольную концентрацию x в жидкой фазе:

$$p_1 = P_1x_1'; p_2 = P_2x_2'; p_3 = P_3x_3' \quad (2)$$

Закону Рауля не подчиняются растворы электролитов и азеотропные (кипящие при постоянной температуре) смеси.

Согласно закону Амага, объем V смеси газов равен сумме объемов отдельных газов, которые занимал бы каждый из них, взятый при той же температуре и под тем же давлением, что и газовая смесь: $V = v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_n$.

Из уравнений (1) и (2) видно, что концентрации каждого компонента в паровой и жидкой фазах связаны между собой:

$$P_1x_1 = Py_1, \quad (3)$$

откуда

$$x_1 = Py_1/P_i; \quad y_1 = P_1x_1/P. \quad (4)-(5)$$

Уравнение (3) известно под названием **объединенного закона Дальтона — Рауля**. Формулируется он так: в состоянии равновесия парциальное давление любого компонента смеси в паровой (газовой) фазе равно парциальному давлению паров того же компонента над жидкостью. Это значит, что, задавшись определенными температурой и давлением, можно определить равновесный состав паровой и жидкой фаз. Все три закона выведены для идеальных газов. На практике же при нефтепереработке поведение реальных газов значительно отличается от поведения идеальных (более высокое давление). В этих случаях в формулы вместо значений давлений компонентов нужно подставлять значения их фугитивности.

Фугитивность f находят при помощи графиков, один из которых показан на рис. 41. Предположим, что давление вещества, определенное по вышеуказанным формулам, равно 1,25 МПа (12,5 кгс/см²); $T_{пр} = 1,1$ и $P_{пр} = 1,5$. Восставив перпендикуляр из точки $P_{пр} = 1,5$ до пересечения с кривой, характеризующей $T_{пр} = 1,1$, и проведя из точки пересечения прямую влево, получим значение $f = 0,65$. Тогда фугитивность исследуемого вещества $f = 1,25 \cdot 0,65 = 0,8125$ МПа (8,125 кгс/см²).

Состав паровой и жидкой фаз можно определить, используя рассмотренные выше зависимости. Обозначим через x состав жидкости, т. е. мольную долю НКК в жидкой смеси*, через $P_{НКК}$ и $P_{ВКК}$ — парциальные давления паров НКК и ВКК над смесью и через $P'_{НКК}$ и $P'_{ВКК}$ — давление паров чистых НКК и ВКК при данной температуре. Тогда мольная доля ВКК в жидкой смеси равна $(1-x)$. Следовательно, $P_{НКК} = P'_{НКК}x$, $P_{ВКК} = P'_{ВКК}(1-x)$. Так как полное давление пара над жидкостью P равно сумме парциальных давлений компонентов, то

$$P = P_{НКК} + P_{ВКК} = P'_{НКК}x + P'_{ВКК}(1-x). \quad (6)$$

Из уравнения (6) можно определить концентрацию компонентов в жидкой фазе:

$$x = (P - P_{ВКК}) / (P_{НКК} - P_{ВКК}). \quad (7)$$

Концентрацию компонентов в газовой фазе определяют из уравнения (5), подставляя в него вместо x его значение из уравнения (7):

$$y = \frac{P_{НКК}}{P} x = \frac{P_{НКК}}{P} \cdot \frac{P - P_{ВКК}}{P_{НКК} - P_{ВКК}}. \quad (8)$$

* Здесь и далее состав жидкости и паров выражен через содержание НКК и ВКК в смеси.

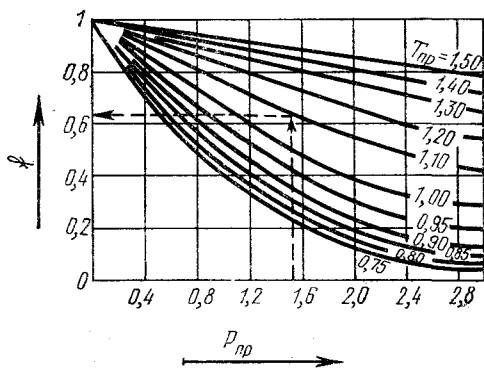


Рис. 41. Кривые для определения фугитивности (f) углеводородов:

$T_{пр}$ — приведенная температура (отношение температуры вещества к ее критической температуре, К); $P_{пр}$ — приведенное давление (отношение давления вещества к его критическому давлению, кгс/см²)

Зная зависимость давления паров компонентов от температуры, можно рассчитать состав газовой и жидкой фаз. Обычно для расчета этого состава задаются постоянным давлением и несколькими температурами (от температуры кипения низкокипящего компонента до температуры кипения высококипящего компонента). По полученным данным строят график — кривые изобар. Затем соединяют одноименные точки и получают две кривые, одна из которых обращена выпуклостью вниз (для жидкой фазы), другая — выпуклостью вверх (для паровой фазы). Обе кривые сходятся в точках, отвечающих температурам кипения компонентов бинарной смеси (см. рис. 45).

— Давление насыщенных паров жидкости

Давлением насыщенного пара жидкости называют давление, развиваемое ее парами при данной температуре в условиях равновесия с жидкостью. Это давление возрастает с повышением температуры и уменьшением теплоты испарения жидкости. Кривые давления насыщенных паров углеводородов, входящих в состав светлых нефтепродуктов, в зависимости от температуры показаны на рис. 42.

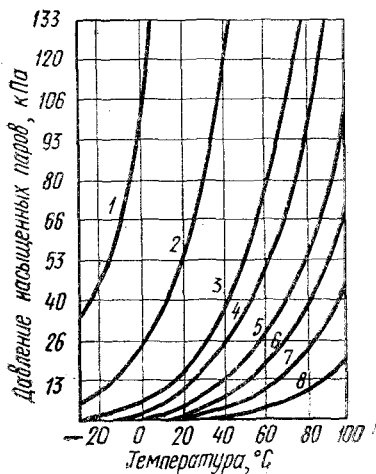


Рис. 42. Кривые зависимости давления паров углеводородов от температуры:

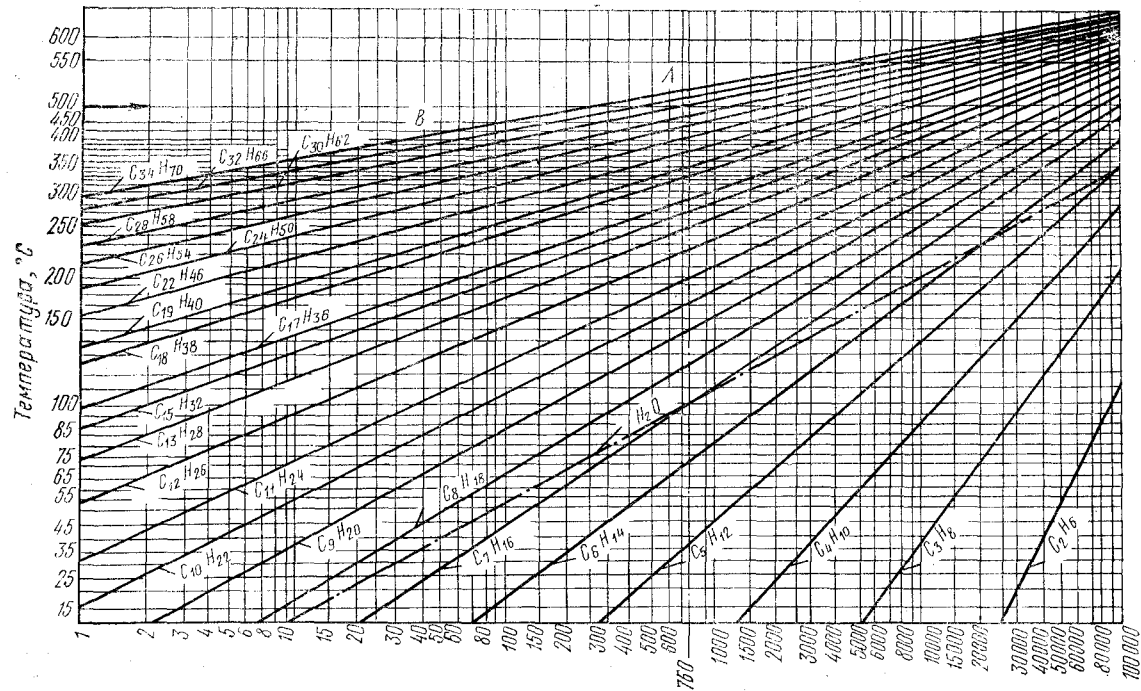
- 1 — бутана; 2 — пентана; 3 — гексана;
4 — бензола; 5 — гептана; 6 — толуола;
7 — октана; 8 — нонана

кипения указанной нефтяной фракции при атмосферном давлении.

Давление насыщенных паров смесей и нефтяных фракций зависит не только от температуры, но и от состава жидкой и паровой фаз. Как указывалось выше, при низких давлениях поведение этих смесей и фракций подчиняется законам Рауля и Дальтона. Казалось бы, что при очень низких температурах или достаточно высоком давлении все газы должны переходить в жидкое состояние. Однако для каждого газа существует такая температура, выше которой он никаким повышением давления не может быть переведен в жидкость. Это так называемая *критическая температура* $T_{кр}$. Дав-

Давление паров углеводородов и нефтяных фракций в лабораторных условиях можно определять, пользуясь эмпирическими формулами или графиками, например графиком Кокса (рис. 43).

Пользование им поясним на примере. Допустим, нефтяная фракция при остаточном давлении 6,65 кПа (50 мм рт. ст.) закипает при 365° С. Какова температура кипения этой фракции при нормальном давлении? Чтобы узнать это, из точки, соответствующей 50 мм рт. ст., на оси абсцисс восстановим перпендикуляр до пересечения с горизонталью, исходящей из точки 365° С на оси ординат. Обе линии пересекаются в точке В, лежащей на луче $C_{30}H_{62}$. Продолжим движение по этому лучу до пересечения с перпендикуляром, восстановленным из точки 760 мм рт. ст. на оси абсцисс, т. е. до точки А. Проектируя эту точку на ось ординат, находим значение температуры 500° С. Это и есть искомая температура кипения указанной нефтяной фракции при атмосферном давлении.



Давление, мм рт.ст.

Рис. 43. График Кокса

ление паров, отвечающее критической температуре, называют *критическим давлением* $P_{кр}$. Удельный объем газа при критических температуре и давлении называют *критическим объемом*. В критической точке исчезает прерывность между газообразным и жидким состояниями. Это, а также то, что в области высоких давлений давление насыщенных нефтяных паров не подчиняется законам Рауля и Дальтона, вызывает необходимость уточнять объемы паров при помощи фугитивности и критических параметров (см. рис. 41).

Критические параметры для нефтяных фракций определяют по эмпирическим формулам: $t_{кр} = 1,05t_{ср} + 160^{\circ}\text{C}$; $P_{кр} = K(T_{кр}/M)$, где $T_{кр}$ — абсолютная критическая температура нефтяной фракции, К; $T_{кр} = t_{кр} + 273$; $t_{кр}$ — критическая температура нефтяной фракции, $^{\circ}\text{C}$; $t_{ср}$ — средняя температура кипения нефтяной фракции, $^{\circ}\text{C}$; $P_{кр}$ — критическое давление нефтяной фракции, Па ($\text{кгс}/\text{см}^2$); M — молекулярная масса нефтяной фракции; K — постоянный коэффициент, равный для парафиновых углеводородов 5—5,3, для нафтеновых 6 и для ароматических 6,5—7.

Давление насыщенных паров бензинов и их компонентов в заводских лабораториях определяют в специальном аппарате. Испытуемый бензин наливают в камеру 2 (рис. 44), затем к ней привертывают другую — воздушную камеру 1, снабженную манометром 3. Объем воздушной камеры относится к объему бензиновой как 4 : 1. Прибор нагревают в водяной «бане» при 100°C до тех пор, пока манометр не покажет (при периодическом взбалтывании всего аппарата) постоянного давления, которое и является давлением насыщенных паров бензина.

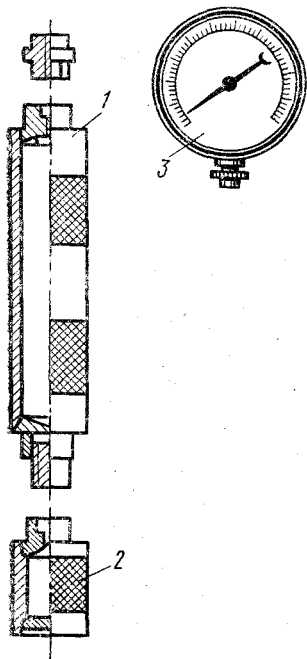


Рис. 44. Аппарат для определения давления насыщенных паров

† Способы перегонки нефти

Существует два основных способа перегонки нефти: с постепенным, или многократным, испарением (в кубах); с однократным испарением (в трубчатых печах). При *постепенном испарении* образующиеся пары немедленно выводятся из системы (например, фракции при разгонке нефтепродуктов на стандартном аппарате, а также на одном из кубов кубовой батареи). Если рассматривать кубовую батарею в целом, то в ней происходит многократное испарение, по мере перехода жидкости из одного куба в другой последовательно испаряются

и отводятся отдельные, все более высококипящие компоненты. Сейчас постепенное испарение в практике нефтеперерабатывающей промышленности практически не применяют.

При *однократном испарении* продукт нагревают в трубчатой печи до определенной температуры, обеспечивающей получение нужного отгона, причем в течение всего времени нагрева пары не отделяют от жидкости — состав системы не меняется. По достижении нужной температуры образовавшиеся в системе жидкая и паровая фазы разделяются. Это разделение происходит в колонне или испарителе (эвапораторе), куда поступает продукт после его нагрева в трубчатой печи. Перед разделением обе фазы — пары и жидкость — находятся в равновесии друг с другом, поэтому однократное испарение называют также *равновесным*. Таким образом, при перегонке нефти с однократным испарением вся смесь паров, образовавшаяся при заданной температуре, сразу отделяется от жидкого остатка, а затем разделяется на фракции.

Перегонка нефти с однократным испарением в отличие от постепенного испарения в кубах, занимающего несколько часов, проходит в несколько минут и при более низких температурах. Это объясняется тем, что низкокипящие фракции при однократном испарении способствуют испарению высококипящих компонентов при более низких температурах.

Для пояснения процесса испарения возьмем изобарные кривые (рис. 45). Допустим, что есть жидкость с концентрацией низкокипящего компонента (НКК) x_0 при температуре t_0 . Это состояние системы характеризуется точкой A_0 . Начнем нагревать жидкость. Графически это изобразится прямой A_0A_1 , параллельной оси ординат. Жидкость при достижении температуры t_1 начинает кипеть (это вытекает из самого способа построения изобар). С учетом равновесности жидкости и паров состав образовавшихся паров определяется горизонталью A_1B_1 , проводимой до пересечения с кривой паровой фазы в точке B_1 . Действительно, если температура насыщенных паров равна t_1 , то состав их определяется точкой B_1 , абсцисса которой равна y_1 (делается допущение, что количество выделяемых паров ничтожно мало и что состав жидкости до и после закипания остается неизменным и равным x_0).

Рассмотрим теперь другой случай. Допустим, что та же смесь состава x_0 нагрета до более высокой температуры t . При этом пары, которые начали образовываться уже при температуре t_1 , не отделяются от жидкости, из-за чего состав всей системы, включающий и пары и жидкость, остается постоянным и равным x_0 . Допустим далее, что, достигнув температуры t в точке C , мы отделили пары от жидкости. Каков же состав этих паров и жидкости? Для решения этого вопроса достаточно через точку C провести горизонталь AB , соответствующую температуре t . Точки пересечения A и B этой горизонтали с кривыми изобар по-

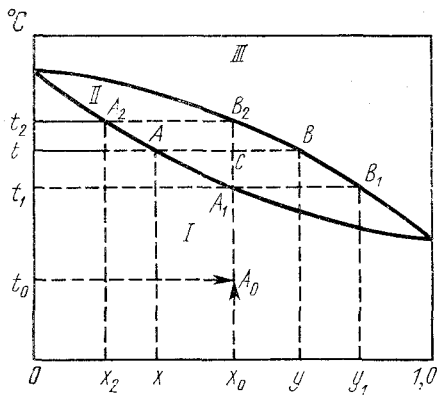


Рис. 45. Изобарные кривые (объяснение в тексте)

кажут соответственно состав жидкости x и паров y . При нагревании системы до более высокой температуры t_2 ее состояние характеризуется точками A_2 и B_2 с концентрациями x_2 и y_2 . При этом y_2 совпадает с x_0 , т. е. $y_2 = x_0$, что возможно только при полном испарении всей жидкости. Таким образом, t_2 является температурой полного испарения жидкости состава x_0 при однократном испарении, дальнейшее повышение температуры сопровождается только перегревом паров.

Из сказанного выше следует, что любая точка, расположенная в области I , ограниченной нижней кривой, характеризует наличие только жидкой фазы, а точка, расположенная в области II , ограниченной изобарами (площадь линзы), характеризует одновременное существование и паровой и жидкой фаз, расположенная же в области III — существование только паровой фазы.

При исследовании новых нефтей и построении кривых ОИ и ИТК обычно на график наносят также кривые, характеризующие качество получаемых фракций. Пользуясь этими кривыми, можно узнавать не только процент отгона (фракции), но и его качественную характеристику. Определим, например, характеристику фракции, полученной из шаймской нефти (см. рис. 4) при отгонке от нее 50% с однократным испарением. Из точки 50 (по линии абсцисс) восставим перпендикуляр до пересечения с кривой ОИ. Полученная точка соответствует на линии ординат температуре, при которой обеспечивается данный отгон.

Способы снижения температуры кипения нефти и ее фракций

При повышении температуры и увеличении длительности нагрева нефти наступает момент,

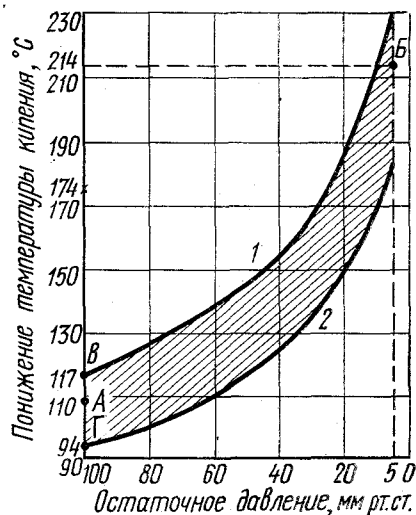


Рис. 46. Зависимость температуры кипения от давления для высокомолекулярных фракций нефти со средней температурой кипения 500°С (1) и 350°С (2)

когда начинается разложение высокомолекулярных углеводородов — так называемый *крекинг*. В зависимости от состава нефти этот момент наступает при температурах 320—360°С. Однако в ряде случаев, особенно при получении высококипящих фракций для производства дистиллятных масел и сырья для каталитического крекинга, необходимо нагревать нефть выше указанных пределов. Чтобы предупредить разложение высокомолекулярных углеводородов, необходимо снизить температуру ее кипения при переработке. Это достигается перегонкой в вакууме или подачей водяного пара (иногда и тем и другим).

Вакуум (разрежение) достигается в результате откачки (отсоса) из колонны газов, используя вакуумные насосы, или их конденсации. Давление в таком аппарате называется остаточным,

оно всегда ниже атмосферного (101,3 мПа, или 760 мм рт. ст.). Вакуум определяется как разность между 101,3 мПа (760 мм рт. ст.) и остаточным давлением. Например, если остаточное давление 13,3 мПа (100 мм рт. ст.), то вакуум составляет: $101,3 - 13,3 = 88$ мПа (760 — 100 = 660 мм рт. ст.). На рис. 46 показана примерная зависимость температуры кипения от давления для высокомолекулярных фракций нефти со средней температурой кипения между 350 и 500°С. Итак, чем ниже давление, тем быстрее понижается температура кипения фракции. Например, для фракции со средней температурой кипения 450°С при остаточном давлении 13,3 мПа (100 мм рт. ст.) снижение температуры кипения равно 110°С (точка А), т. е. фракция в этих условиях закипает при $450 - 110 = 340$ °С, а при остаточном давлении 0,665 мПа (5 мм рт. ст.) — при 236°С ($450 - 214 = 236$ °С, точка В). Для фракции со средней температурой кипения 500°С снижение температуры кипения при остаточном давлении 13,3 мПа (100 мм рт. ст.) составляет 117°С (точка В), а для фракции 350°С — $350 - 94 = 256$ °С (точка Г).

Понижение температуры кипения путем перегонки с водяным паром также широко применяют в практике нефтеперерабатывающей промышленности, особенно при перегонке мазута. Действие водяного пара при перегонке нефти (пар вводят через маточник, расположенный над дном аппарата) сводится к следующему: бесчисленные пузырьки пара образуют внутри нефти огромную свободную поверхность, с которой нефть испаряется внутрь этих пузырьков. Давление паров нефти, будучи ниже атмосферного, недостаточно для его преодоления, т. е. для возникновения кипения и перегонки, но к давлению паров нефти присоединяется давление водяного пара, поэтому в сумме (по закону Дальтона) получается давление, несколько превышающее атмосферное и достаточное для кипения и перегонки нефти.

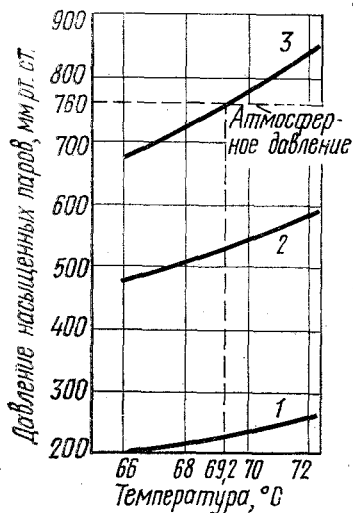


Рис. 47. Кривые давления насыщенных паров бензола и воды

В качестве примера рассмотрим кривые давления насыщенных паров воды 1 и бензола 2 (рис. 47). Чтобы найти температуру кипения их смеси, надо сложить давления их насыщенных паров. Получающаяся кривая 3 пересекает линию атмосферного давления 101,3 мПа (760 мм рт. ст.) при 69,2°С. Это значит, что смесь паров бензола и воды закипает при 69,2°С, т. е. на 10,9°С ниже температуры кипения чистого бензола. При 69,2°С давление насыщенных паров бензола равно 0,07 мПа (535 мм рт. ст.), водяных паров — 0,03 мПа (225 мм рт. ст.), а смеси этих паров — 0,1 мПа (760 мм рт. ст.).

Расход x острого пара* (в % к перегоняемому нефтепродукту) можно подсчитать по формуле

$$x = \frac{(760 - p) \cdot 18 \cdot 100}{pM},$$

где 760 — внешнее давление в системе (подразумевается атмосферное давление), мм рт. ст.; p — парциальное давление нефтепродукта, мм рт. ст.; M — молекулярная масса перегоняемого нефтепродукта; 18 — молекулярная масса воды.

Давление пара надо поддерживать таким, чтобы оно могло преодолеть напор столба жидкости и давление в аппарате, а также гидравлическое сопротивление трубопроводов. Обычно используют пар давлением выше 0,2 МПа (2 кгс/см²); пар должен быть сухим, поэтому его часто перегревают в одном из змеевиков печи.

Значительное снижение температуры перегонки при помощи только вакуума требует создания низкого остаточного давления, что удорожает вакуумную установку и усложняет ее эксплуатацию; применение же перегонки с паром без вакуума вызывает большой расход пара, что также требует больших затрат, связанных с производством пара (например, для перегонки автолового дистиллята расход пара достигает 75%). Поэтому наиболее выгодным вариантом перегонки высокомолекулярных нефтепродуктов является сочетание вакуума с подачей острого пара в перегоняемый нефтепродукт. Такое сочетание применяют при перегонке мазута с получением масляных дистиллятов, сырья для каталитического крекинга или гидрокрекинга.

§ 17. ПЕРЕГОНКА НЕФТИ С РЕКТИФИКАЦИЕЙ

— **Общие сведения о процессе.** В заводских условиях перегонку нефти с однократным испарением ведут на трубчатых установках. Нефть, нагреваясь в трубах печи до требуемой температуры, поступает в ректификационную колонну. Здесь она разделяется на две фазы. Первая — паровая фаза — устремляется вверх, а вторая — жидкая — стекает в нижнюю часть колонны. В зависимости от необходимости при перегонке нефти или другого продукта получают фракции с определенными пределами выкипания. Такое разделение нефти, достигаемое путем многократного испарения и конденсации углеводородов, как указывалось выше, называется *ректификацией*.

При ректификации двойной смеси (смеси, состоящей из двух компонентов) через верх колонны уходит в виде паров низкокипящий компонент, а через низ колонны в виде жидкости — высококипящий. На рис. 48 показана схема ректификации смеси бензола и толуола. Эта смесь после нагрева в печи поступает по линии *I* в ректификационную колонну *I*. Вверху колонны пары бензола

* Пар, подаваемый через маточник непосредственно в продукт, называют *острым* в отличие от *глухого* пара, подогрев которым происходит через стенки змеевика.

(низкокипящего компонента) по линии *II* поступают в конденсатор 2, откуда часть сконденсировавшегося бензола поступает по линии *III* в качестве орошения, а остальная часть отводится через холодильник 3 по линии *IV* в товарный парк. Внизу колонны размещен подогреватель, куда поступает пар по линии *VI*. Толуол (высококипящий компонент) выводится из колонны по линии *V* (через холодильник) в товарный парк. При разделении смеси бензола и толуола температура вверху колонны должна быть $80,4^{\circ}\text{C}$, т. е. соответствовать температуре кипения чистого бензола; внизу колонны температура должна быть выше 110°C . Для ректификации смеси, состоящей из трех компонентов, например бензола, толуола и ксилола, необходимы две колонны. Из нижней части первой колонны отбирают ксилол, а из верхней части — смесь бензола и толуола, которую разделяют на бензол и толуол во второй колонне так же, как показано на рис. 48.

Для ректификации сложной смеси (к которой относятся и нефть) с получением n компонентов или фракций нужно $(n-1)$ простых колонн. Это очень громоздко и требует больших капиталовложений и эксплуатационных затрат. Поэтому на нефтеперегонных установках строят одну сложную колонну, как бы состоящую из нескольких простых колонн с внутренними или выносными (рис. 49) отпарными секциями, в которые подают водяной пар. На установках большой производительности выносные отпарные секции ставят одна на другую, и они составляют одну отпарную колонну (рис. 50). Процесс происходит на каждой тарелке. При этом для нормальной работы ректификационной колонны необходимы теснейший контакт между флегмой (жидкостью на тарелке) и восходящим потоком паров, а также соответствующий температурный режим. Первое обеспечивается конструкцией колпачков и тарелок, второе — подачей орошения (см. ниже), обеспечивающего конденсацию высококипящих компонентов (путем снятия тепла) в верхней части колонны. Создание восходящего потока паров, как указывалось выше, обеспечивается нагреванием в печи или в кубе, а также частичным испарением жидкой фазы внизу колонны при помощи кипятильников или водяного пара.

Остановимся подробнее на способах орошения. Подачей орошения регулируется температура вверху колонны, создается нисходящий поток жидкости и обеспечивается необходимое снижение температуры паров по мере прохождения их по колонне снизу вверх.

В зависимости от способа орошения бывает *холодное* (острое), *горячее* (глухое) и *циркуляционное* (рис. 51). Недостатки горячего

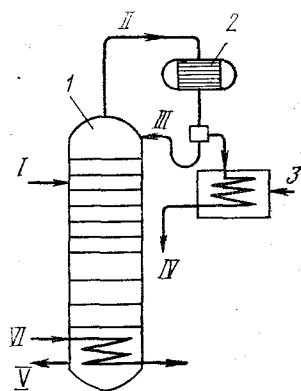


Рис. 48. Схема ректификации двойной смеси

орошения — значительная коррозия деталей парциального конденсатора, ведущая к образованию течи и попаданию сырья в дистиллят, и трудность очистки конденсатора. Для создания циркуляционного орошения флегму с некоторых тарелок колонны выводят наружу, пропускают через теплообменник, в котором она отдает тепло исходному сырью и охлаждается, после чего возвращают в колонну на вышестоящую тарелку. Циркуляционное орошение осуществляют в верхнем либо в среднем сечении колонны и часто сочетают с острым орошением. Циркуляционное орошение выгодно, так как частично разгружает верхнюю часть ректификационной колонны от паров. Кроме того, оно позволяет усилить предварительный подогрев сырья, так как обычно служит тепловоспринимающей средой в теплообменнике.

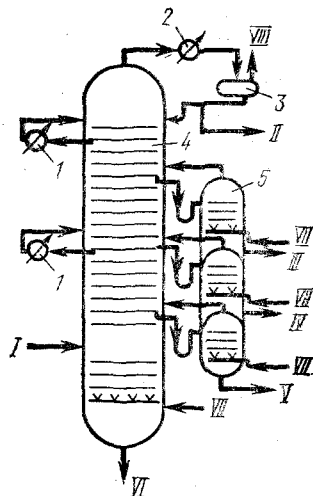


Рис. 49. Схема сложной колонны:
1 — теплообменник; 2 — конденсатор-холодильник; 3 — емкость для орошения; 4 — ректификационная колонна; 5 — отпарная колонна. Линии: I — нефть; II — бензин; III — керосин; IV — дизельное топливо; V — газойль; VI — мазут; VII — водяной пар; VIII — газ

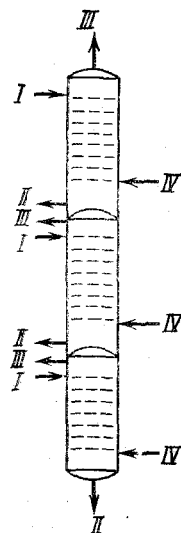


Рис. 50. Многосекционная отпарная колонна:
I — вход фракций; II — выход фракций; III — выход паров; IV — вход водяного пара

Подача орошения в верхнюю часть колонны не должна резко колебаться, чтобы не вызвать переполнения тарелок флегмой или, наоборот, излишнего снижения уровня жидкости на них. То и другое нарушает процесс ректификации. Избыточную подачу орошения можно определить как по счетчикам, так и по снижению температуры в верхней части колонны, недостаточную подачу — по повышению температуры в верхней части колонны.

Подачу холодного орошения (g_0 , кг/ч) можно рассчитать по формуле $g_0 = Q^D / I_{t_D}^n - I_{t_0}^k$, где Q^D — тепло орошения, снимаемое

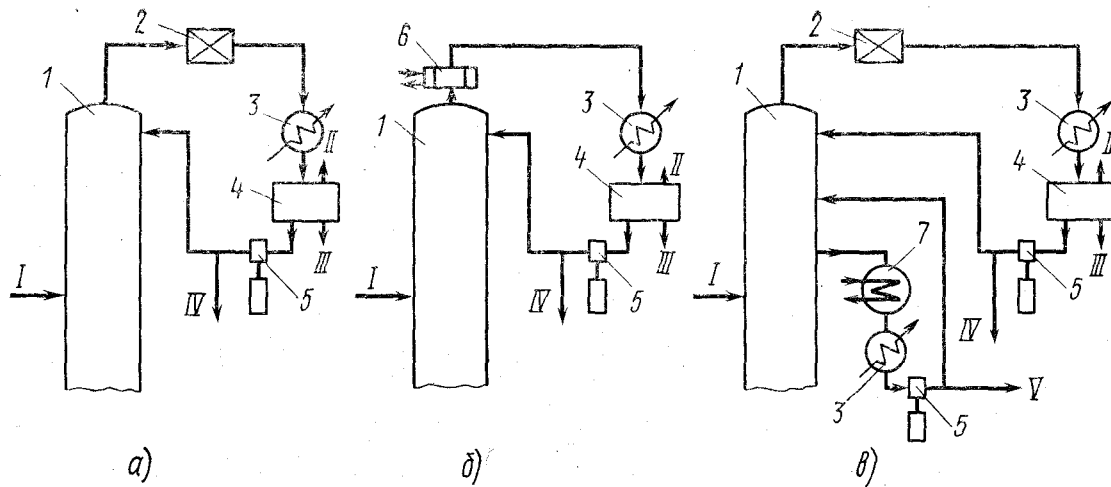


Рис. 51. Способы создания орошения:

a — холодного (острого); *б* — горячего (глухого); *в* — циркуляционного; 1 — колонна; 2 — конденсатор воздушного охлаждения; 3 — холодильник; 4 — газосепаратор; 5 — насос; 6 — парциальный конденсатор; 7 — теплообменник для циркуляционного орошения. Линии: I — ввод продуктов в колонну для ректификации; II — газ; III — сброс воды; IV — бензин; V — один из средних продуктов ректификации (например, керосин)

в верхней части колонны, кДж/ч (ккал/ч); I_D^u — энтальпия паров ректификата (орошения) при температуре t_D , кДж/кг (ккал/кг); $I_{t_0}^k$ — энтальпия холодного орошения, подаваемого в колонну, при температуре t_0 , кДж/кг (ккал/кг).

Эта формула показывает, что холодного (острого) орошения требуется подавать тем меньше, чем ниже температура его при поступлении в ректификационную колонну (t_0) и выше скрытая теплота его испарения. Обычно температура продукта, подаваемого в качестве орошения наверх ректификационной колонны, колеблется в пределах 30—50°С. Отношение подачи орошения к выходу легкого компонента — ректификата называется *кратностью орошения*.

Подачу горячего орошения (g_r , кг/ч) можно определить по формуле $g_r = Q_D/L$, где Q_D — тепло орошения, отнимаемое вверху колонны, кДж/ч (ккал/ч); L — скрытая теплота испарения (конденсации) ректификата орошения, кДж/кг (ккал/кг).

Общую подачу циркуляционного орошения ($g_{ц}$, кг/ч) определяют по формуле $g_{ц} = Q_D/I_{t_1}^k - I_{t_0}^k$, где $I_{t_1}^k$ — энтальпия циркуляционного орошения при температуре выхода его из колонны, кДж/кг (ккал/кг); $I_{t_0}^k$ — энтальпия холодного орошения на входе в ректификационную колонну, кДж/кг (ккал/кг).

В зависимости от природы сырья, давления в системе и расхода водяного пара температура в колоннах и их частях может колебаться в широких пределах: от 80 до 120°С — для паров бензина (разного качества); от 190 до 220°С — для дизельного дистиллята в атмосферной колонне; от 220 до 360°С — для масляных (вакуумных) дистиллятов при остаточном давлении 5,32—10,64 кПа (40—80 мм рт. ст.) в вакуумной колонне. Для создания восходящего потока паров, а также максимального извлечения из жидкого остатка более легких фракций в нижнюю часть колонны подают тепло путем ввода острого пара или при помощи кипятильников (подогревателей). На рис. 52 показаны основные способы подвода тепла в нижнюю часть колонны.

Четкость разделения дистиллятов в колонне считается удовлетворительной, если температура начала кипения более тяжелого дистиллята равна температуре конца кипения предыдущего, более легкого дистиллята или несколько выше ее. Чем больше тарелок в колонне и совершеннее их конструкция и чем больше подается орошения, тем четче ректификация. Однако большое число тарелок удорожает колонну и усложняет ее эксплуатацию, а чрезмерно большая подача орошения увеличивает расход топлива на последующее его испарение. Кроме того, увеличивается расход воды и энергии на конденсацию паров и подачу орошения. Коэффициент полезного действия тарелок в зависимости от их конструкции составляет 0,4—0,8.

Для разделения светлых нефтепродуктов (например, керосина и дизельного топлива) в концентрационной части колонн ставят

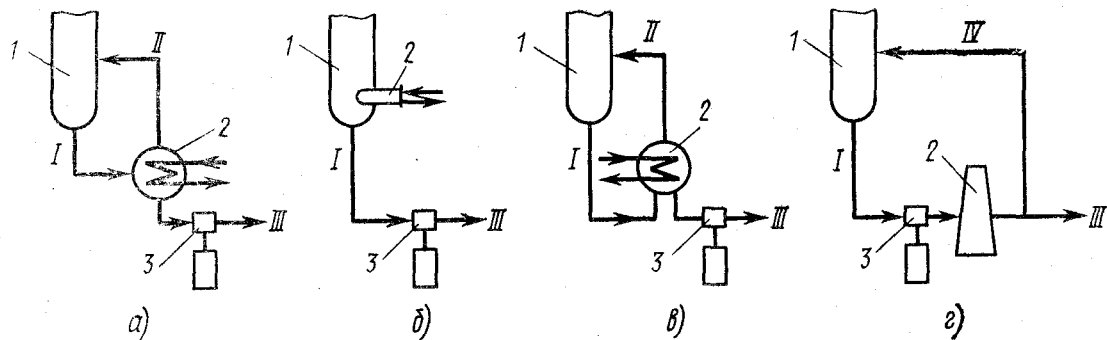


Рис. 52. Подвод тепла в нижнюю часть колонны при помощи:

a — куба; *б* — внутреннего подогревателя (паром или горячим теплоносителем); *в* — внешнего подогревателя-кипятильника; *г* — трубчатой печи; 1 — колонна; 2 — аппарат для дополнительного нагрева; 3 — насос. Линии: I — ввод продукта снизу колонны в нагреватель; II — ввод продукта из нагревателя в колонну; III — вывод продукта из нагревателя; IV — ввод продукта после нагревателя в колонну

от 6 до 9, в отпарной — от 3 до 6 тарелок. Для разделения масляных дистиллятов допускается меньшая четкость ректификации, однако количество тарелок между выводами фракций и между вводом сырья и выводом нижнего дистиллята должно быть не менее 6. Под первой тарелкой снизу монтируют ситчатый отбойник.

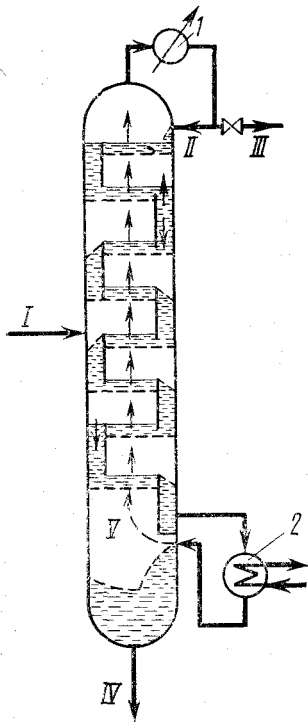


Рис. 53. Схема материальных потоков в колонне:

1 — конденсатор; 2 — кипятильник. Линии: I — сырье; II — орошение; III — ректификат (НКК); IV — остаток (ВКК); V — пары

+ x_R)/($x_D - x_R$), где L — подача сырья в колонну, кг/ч; α — концентрация в сырье НКК; D — выход ректификата, выводимого сверху колонны, кг/ч; x_D — концентрация в ректификате НКК; R — выход остатка, выводимого снизу колонны, кг/ч; x_R — концентрация в остатке НКК.

При составлении теплового баланса потерями тепла в окружающую среду пренебрегают, так как ректификационные колонны должны быть тщательно изолированы. Все тепло, внесенное в колонну сырьем и парами из кипятильника, уносится из нее ректификатом, остатком и орошением. Тепловой баланс всей колонны можно представить в виде уравнения

$$LeI_0^{\Pi} + L(1 - e)I_0^{\text{ж}} + Q_R = DI_D^{\Pi} + RI_R^{\text{ж}} + Q_D,$$

где L — подача сырья в колонну, кг/ч; e — доля сырья,

На четкость ректификации кроме количества тарелок и подачи орошения влияют скорость движения паров в колонне и расстояние между тарелками. Нормальная скорость паров в колоннах, работающих при атмосферном давлении, 0,6—0,8 м/с, в вакууме 1—3 м/с, а в колоннах, работающих под давлением, — от 0,2 до 0,7 м/с. Увеличение производительности установки при сырье того же состава и увеличение тем самым скорости движения паров ухудшает ректификацию, так как пары увлекают с собой капельки флегмы, которая разбрызгивается на вышележащие тарелки и ухудшает качество получаемой продукции. Расстояние между тарелками выбирают таким, чтобы капли флегмы, подхватываемые парами с тарелок, не попадали на следующие тарелки и чтобы их можно было ремонтировать и чистить. Обычно расстояние между тарелками равно 0,6—0,7 м, для тарелок некоторых новых конструкций оно в 2—3 раза меньше.

Материальный и тепловой балансы ректификационной колонны. Для упрощения рассмотрим схему ректификации двойной смеси (рис. 53) при установившемся режиме, т. е. когда подача в колонну сырья и выход ректификата и остатка с течением времени не меняются. В этом случае материальный баланс колонны можно выразить уравнениями: $L = D + R$; $L\alpha = Dx_D + Rx_R$; $D/L = (\alpha +$

поступающего в паровой фазе при температуре t_0 ; $I_0^{\text{п}}$ — энтальпия паров, входящих в колонну при температуре t_0 , кДж/кг (ккал/кг); $(1-e)$ — доля жидкой фазы в сырье; $I_0^{\text{ж}}$ — энтальпия жидкости при температуре t_0 , кДж/кг (ккал/кг); Q_R — количество тепла, вносимого в кипятильник, кДж/ч (ккал/ч); $DI_D^{\text{п}}$ — количество тепла, выводимого с парами ректификата при температуре t_D , кДж/ч (ккал/ч); $RI_R^{\text{ж}}$ — количество тепла, выводимого с жидким остатком при температуре t_R , кДж/ч (ккал/ч); Q_D — количество тепла, отводимого орошением, кДж/ч (ккал/ч).

Уравнение позволяет по заданному Q_D найти Q_R , и наоборот; если колонна работает без кипятильника, то $Q_R=0$. Расход водяного пара на атмосферных нефтеперегонных установках обычно составляет 1—1,8% (масс.), на вакуумных — 0,9—1,5% (масс.) на загрузку.

§ 18. УСТАНОВКИ ДЛЯ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Типы установок

Для получения светлых нефтепродуктов (бензина, керосина, дизельного топлива) перегонку ведут на установках, работающих под атмосферным давлением, — атмосферных трубчатых, или атмосферных трубчатках (АТ). В остатке при перегонке нефти на АТ получают мазут, который используют как товарный продукт или как сырье для других процессов. Мазут можно подвергнуть перегонке на установках, работающих в вакууме, и получить масляные дистилляты или сырье для каталитического крекинга и гидрокрекинга.

В большинстве случаев атмосферную и вакуумную перегонку нефти ведут на одной установке. Такие комбинированные установки называют атмосферно-вакуумными трубчатками (АВТ). Остатком при атмосферно-вакуумной перегонке нефти является гудрон, который используют для получения котельных топлив или как сырье для получения высоковязких (остаточных) масел, битума и кокса. АВТ занимают меньшую площадь, расходуют меньше топлива, электроэнергии и пр., чем отдельно АТ и ВП (вакуумная перегонка мазута). Поэтому на современных заводах с высоким отбором светлых нефтепродуктов или с большим объемом производства масел и битума сооружают в основном атмосферно-вакуумные трубчатки, причем, как правило, с блоком электрообессоливания. Такие установки называют ЭЛОУ — АВТ. В тех случаях, когда производство масел и битумов не предусмотрено или незначительно, а отбор светлых нефтепродуктов не превышает 45%, строят атмосферные трубчатки, сочетая их с ЭЛОУ (ЭЛОУ — АТ), и дополнительно в схему завода включают установку вакуумной перегонки части мазута, получаемого на ЭЛОУ — АТ.

До 50-х гг. мощности заводов увеличивались путем как интенсификации действующих установок, так и строительства новых с единичной мощностью по первичной перегонке 0,6 млн. т/год. Затем были введены в эксплуатацию заводы с установками первичной перегонки нефти мощностью 1—3 млн. т/год. В последние годы вось-

мой пятилетки были введены в эксплуатацию заводы мощностью 12 млн. т/год. Они включали два блока с укрупненной или комбинированной высокопроизводительной установкой для первичной перегонки нефти мощностью 6 млн. т/год каждая. Стремление повысить мощность установок объясняется экономичностью укрупненных установок. Например, увеличение мощности установки с 3 до 6 млн. т/год позволяет снизить удельные (на 1 т нефти в год) капитальные вложения на 31%, расход металла на 47% и повысить производительность труда в 2,4 раза.

† Атмосферно-вакуумные установки перегонки нефти

Эти установки бывают следующих типов: с однократным испарением, с двукратным испарением в двух колоннах и с предварительным испарением легких бензиновых фракций.

На установках с однократным испарением (рис. 54, а) нефть насосом 1 прокачивается через теплообменники 2 в электродегидратор 3 и далее под давлением, создаваемым тем же насосом, поступает в трубчатую печь 4, а затем в ректификационную колонну 5. Этот тип установок наиболее экономичен для переработки нефтей с содержанием бензиновых фракций не более 15%. При большем их содержании возрастает давление на выходе сырьевого насоса, в змеевиках печи и в колонне. Поэтому для переработки таких нефтей применяют установки других типов. На установках с двукратным испарением (рис. 54, б) нефть насосом 1 подается через теплообменник 2 и электродегидратор 3 в отбензинивающую колонну 6, с низа которой освобожденная от бензина нефть горячим насосом 8 прока-

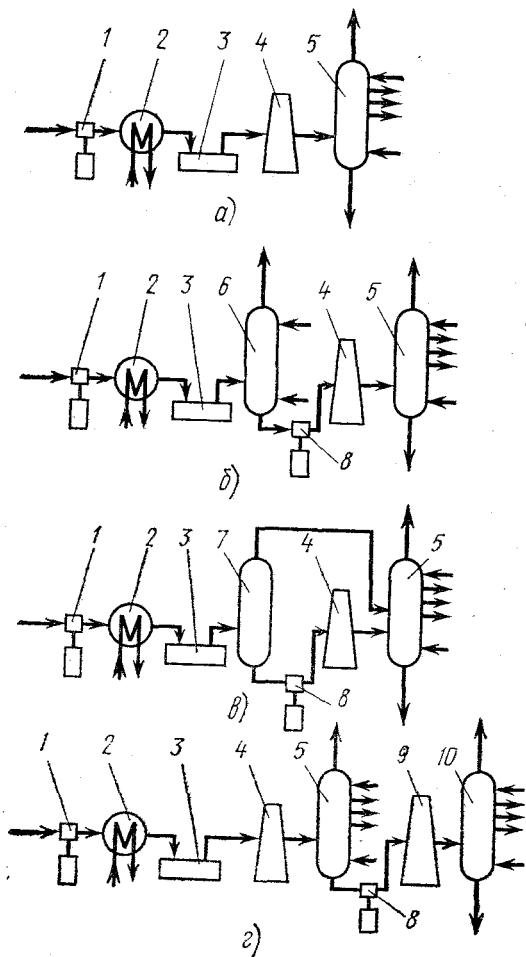


Рис. 54. Схемы трубчатых установок

чивается через печь 4 и подается в атмосферную ректификационную колонну 5. Этот тип установки используют для перегонки нефти с содержанием бензина более 15%. По сравнению с первым типом аппарата таких установок более сложная добавляется горючий насос и колонна) и температура нагрева продукта в печи выше, так как отогнанные в первой колонне легкие фракции уже не способствуют испарению более тяжелых углеводородов.

На установках с предварительным испарением (рис. 54, в) в отдельном испарителе отгоняются легкие бензиновые фракции, а в ректификационную колонну подается отбензиненная нефть для отгона светлых нефтепродуктов. Нефть, подогретая в теплообменниках 2, через электродегидратор 3 поступает в предварительный испаритель 7, а из него горячим насосом 8 отбензиненная нефть подается в трубчатую печь 4 и далее в ректификационную колонну 5. Пары из испарителя направляются тоже в колонну. Испарение на установке двукратное, а ректификация осуществляется в одной колонне. Таким образом, в этой установке как бы сочетаются преимущества первой и второй установок, основным из которых является отсутствие повышенных давлений в системе «насос — теплообменники — электродегидраторы — печь» (при работе на стабилизированных нефтях) и вследствие этого — упрощение конструкции теплообменников. Совместная ректификация легких и тяжелых паров в колонне позволяет применять более низкие конечные температуры подогрева. Особенно приемлемы эти установки для перегонки нестабилизированных и обводненных нефтей. Недостаток таких установок — усложнение конструкции основной колонны.

На атмосферно-вакуумных установках (рис. 54, г) нефть насосом 1 подается через теплообменники 2 и электродегидратор 3 в трубчатую печь 4, откуда нагретая нефть поступает в ректификационную колонну 5. В ней при атмосферном давлении выделяются фракции светлых нефтепродуктов (до 350°С), а остаток (мазут) с ее низа горячим насосом 8 прокачивают через трубчатую печь 9 в ректификационную колонну 10 для разделения мазута на фракции. Печь 9 и колонна 10 работают в вакууме.

Спроектированная ВНИПИнефтью ЭЛОУ — АТ-6 мощностью 6 млн. т/год является не только укрупненной, но и комбинированной, так как имеет в своем составе электродегидраторы, осуществляющие процесс электрообессоливания. Сырая нефть из линии I (рис. 55) насосами 1 прокачивается двумя потоками через группу теплообменников 2 и электродегидраторы 3, затем через группу теплообменников 4 и по линии II подается в колонну предварительного отбензинивания нефти 5. Обессоливание на установках проводится в две ступени.

На электродегидраторы первой ступени поступает нефть в смеси с 2%-ным раствором деэмульгатора и щелочной водой (с электродегидраторов второй ступени). Частично обезвоженная и обессоленная нефть с верха электродегидраторов первой ступени поступает в электродегидраторы второй ступени, перед которыми в поток нефти через инжекторы подается насосом холодная вода. От-

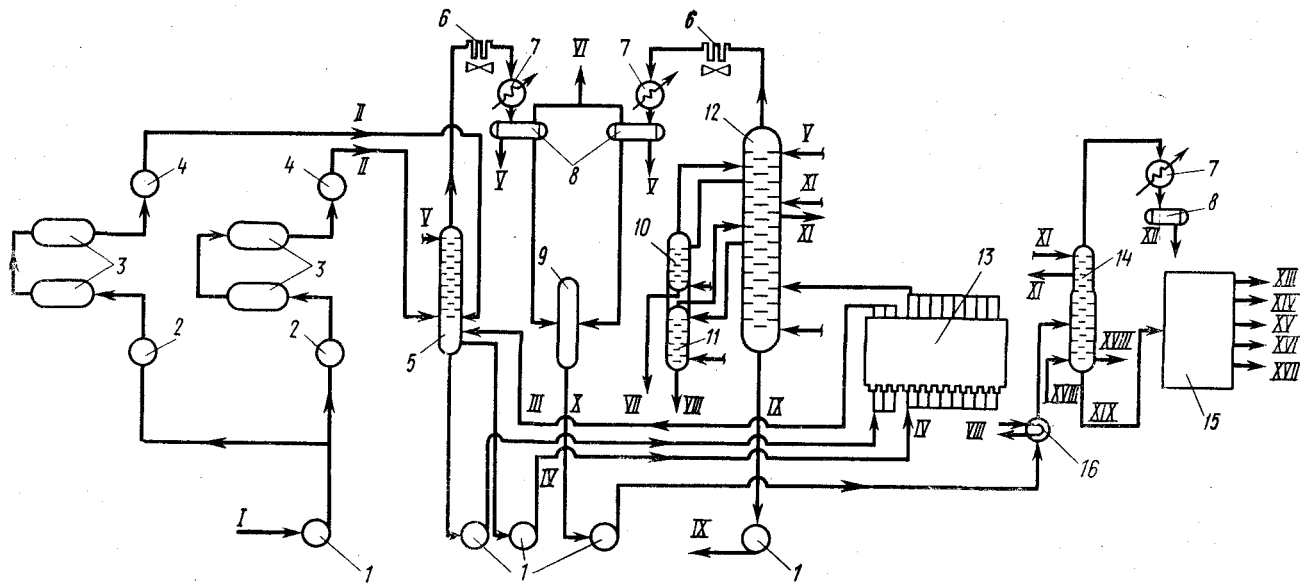


Рис. 55. Принципиальная технологическая схема ЭЛОУ — АТ-6:

I — сырая нефть; *II* — обессоленная нефть; *III* — «горячая струя»; *IV* — отбензиновая нефть; *V* — орошение (острое); *VI* — сухой газ; *VII* — керосиновая фракция; *VIII* — дизельная фракция; *IX* — мазут; *X* — широкая бензиновая фракция; *XI* — флегма для циркуляционного орошения; *XII* — газовая головка (сжиженные газы); *XIII* — фракция н. к. 62° С; *XIV* — фракция 62—85° С; *XV* — фракция 85—140° С; *XVI* — фракция 140—180° С; *XVII* — фракция 140—190° С; *XVIII* — теплоноситель; *XIX* — стабильная широкая бензиновая фракция (остальные обозначения объяснены в тексте)

стоявшуюся щелочную воду из электродегидраторов второй ступени насосом перекачивают на электродегидраторы первой ступени, где она смешивается с нефтью и деэмульгатором. Нефть в смеси с реагентами и водой вводится в электродегидраторы снизу через маточники-распылители, создающие равномерный поток нефти, направленный вверх. В электрическом поле высокого напряжения электродегидраторов происходит разрушение эмульсии с разделением на нефть и воду.

С низа колонны предварительного отбензинивания 5 частично отбензиненную нефть насосами 1 по линиям IV подают в печь 13. Часть нагретой отбензиненной нефти в виде «горячей струи» по линии III возвращается в колонну предварительного отбензинивания 5, а основное ее количество поступает в ректификационную колонну 12, связанную с двумя отпарными колоннами 10 и 11, из которых соответственно по линиям VII и VIII выводятся керосиновые и дизельные фракции. Для регулирования температуры начала кипения этих фракций в низ колонн 11 и 12 вводят перегретый пар. С низа ректификационной колонны 12 мазут по линии IX насосом 1 прокачивается через теплообменники (для нагрева нефти), после которых его выводят с установки.

Пары с верха колонны предварительного отбензинивания 5 и ректификационной колонны 12 самостоятельными потоками проходят последовательно конденсаторы воздушного охлаждения 6, холодильники 7 и поступают в газосепараторы 8. С верха обоих газосепараторов сухой газ по линии VI выводят в газовую сеть завода. Часть конденсата с их низа используют для острого орошения (иногда применяется только циркуляционное орошение), а основная часть из обоих газосепараторов стекает в емкость 9 для широкой бензиновой фракции (н.к. 180 или 190°С), откуда она насосом 1, пройдя теплообменник 16, подается в стабилизационную колонну 14. Для дополнительного ввода тепла в стабилизационную колонну в ее нижней части по змеевику прокачивают теплоноситель (иногда устанавливают выносной кипятильник с паровым пространством).

Пары с верха стабилизационной колонны 14 проходят холодильник 7, и образующийся конденсат — сжиженные газы (C₃ — C₄) — накапливается в газосепараторах 8, откуда часть его поступает на орошение (иногда применяется циркуляционное орошение), а большую часть по линии XII выводят с установки. Стабильная широкая фракция по линии XIX поступает в блок 15 вторичной ее переработки, из которого отдельные узкие фракции выводят с установки по линиям XIII—XVII. Суммарный отбор прямогонных дистиллятных фракций зависит в основном от потенциального содержания их в перерабатываемой нефти.

На установках этого типа можно, изменяя технологический режим, получать и другие продукты, например авиационный керосин.

ЭЛОУ — АВТ-6 с блоком вторичной перегонки бензинов состоит из атмосферной, вакуумной частей и электродегидраторов 3 (рис. 56), в которых происходит доподготовка нефти перед ее пе-

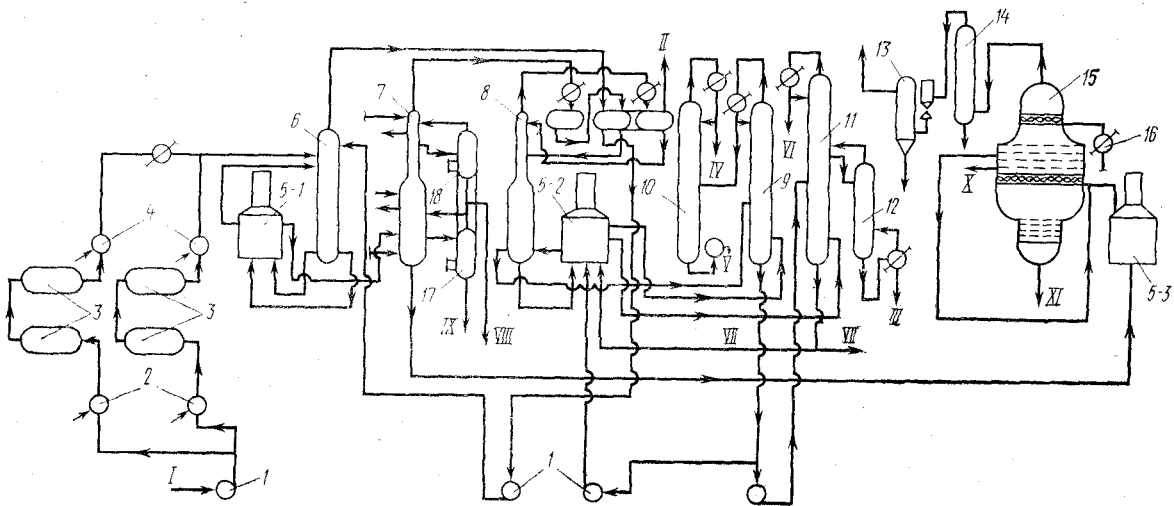


Рис. 56. Принципиальная технологическая схема ЭЛОУ — АВТ-6 с блоком вторичной перегонки бензинов:
 I — сырье-нефть; II — жирный газ (на ГФУ); III — фракция 120—140° С; IV — фракция н. к. 62° С; V — фракция 62—85° С; VI — фракция 85—120° С; VII — фракция 140—180° С; VIII — фракция 180—240° С; IX — фракция 240—350° С; X — фракция 350—460° С; XI — гудрон (остальные обозначения объяснены в тексте)

регонкой. Насосы 1 двумя потоками последовательно прокачивают сырую нефть через первую группу теплообменников 2, электродегидраторы 3 и вторую группу теплообменников 4, где за счет регенерации тепла нефтепродуктов она нагревается до 210°С и поступает в колонну предварительного отбензинивания. Отбензиненная нефть с низа колонны 6 прокачивается через печь 5-1, откуда часть потока с температурой 360°С поступает в основную ректификационную колонну 7, а другая часть («горячая струя») с температурой 340°С возвращается в колонну 6. Фракция н.к. — 85°С с верха этой колонны и 85—180°С из основной ректификационной колонны 7 конденсируются, отделяются от воды и поступают в стабилизационную колонну 8. С верха этой колонны отводится газовая головка (сжиженные газы — фракция C₃—C₄), а снизу — стабильная фракция, которая поступает в колонну вторичной перегонки 9. Как бы продолжением верхней части колонны вторичной перегонки является колонна 10, а нижней — колонны 11 и 12. В этих трех колоннах и происходит разделение бензина на фракции. Тепло для этого передается циркулирующими через печь 5-2 флегмами.

Фракция 180—240 и 240—350°С выводятся как боковые погоны через отпарные колонны 18 и 17, расположенные при основной ректификационной колонне 7, из нижней части которой мазут подается в печь 5-3 и после нее с температурой 410°С поступает в вакуумную колонну 15. В нижнюю часть колонны 15 подается перегретый до 410°С пар давлением 1 МПа (10 кгс/см²), который вместе с газом с верха колонны поступает в поверхностный конденсатор-холодильник 14. Неконденсированные газы отсасываются парожекторами 13. Легкие фракции до 350°С, унесенные парами и газами, конденсируются и охлаждаются в конденсаторе-холодильнике 14, конденсат подается в виде орошения в колонну 15, туда же (но выше) подается несконденсировавшийся газ (на схеме не показано). Из середины вакуумной колонны 15 выводят отдельные или широкие фракции 350—460°С (иногда 350—490°С), а с нижней части — гудрон, который, пройдя через ряд теплообменников и холодильника (на схеме не показаны), откачивается с установки в резервуары товарного парка. Фракции, полученные при перегонке, также направляют в соответствующие парки или установки для последующей переработки или компаундирования с целью приготовления товарных нефтепродуктов.

Ниже приведены материальные балансы установки при переработке ромашкинской и западносибирской (смесь) нефтей (в %):

	Ромашкин- ская нефть	Западно- сибирская нефть
Взято сырой нефти	100	100
Получено:		
газа	1,0	1,1
фракций, °С:		
н.к. 62	2,0	4,1
62—85	2,7	2,4
85—120	4,3	4,5

120—140	3,2	3,0
140—180	6,4	6,0
180—240	9,8	9,5
240—350	17,0	19,0
350—460	17,8	21,0
гудрона	35,1	28,4
Потери	0,7	1,0
Итого	100,0	100,0

Получаемая на АВТ и ЭЛОУ—АВТ широкая масляная фракция может быть использована в качестве сырья для производства дистиллятных масел или для каталитического крекинга и гидрокрекинга. Иногда на этих установках с одной или двумя вакуумными колоннами получают более узкие дистиллятные фракции для производства масел: 300—400, 350—420, 420—460 (или 420—490)°С. Они могут быть получены и при перегонке мазута на отдельных вакуумных установках. Во всех этих случаях перегонку мазута ведут в вакууме, при котором понижается температура кипения углеводородов, что позволяет при 410—420°С отобрать дистилляты, имеющие температуру кипения при атмосферном давлении до 500°С. При получении масляных дистиллятов разложение их сводят к минимуму, повышая расход водяного пара, снижая перепад давления в вакуумной колонне и т. д.

В вакуумных колоннах для получения узких масляных фракций увеличивают количество тарелок и устанавливают для каждой выводимой фракции отпарные колонны по схеме, применяемой для сложных колонн (см. выше). Чем больше тарелок в колонне, тем труднее поддерживать вакуум в зоне испарения (ввода сырья). Поэтому, особенно когда требуется высокая чистота фракций, прибегают к двукратному испарению, которое можно осуществлять по двум схемам: 1) отгон легких фракций проводить в первой колонне, а остаток, полученный в первой колонне (полугудрон), дополнительно нагревать и во второй колонне выделять остальные фракции; 2) в первой колонне отбирать широкую масляную фракцию (как при однократном испарении), которую во второй колонне разделять на более узкие фракции. Остаточное давление в верхней части вакуумных колонн АВТ 8—10,6 кПа (60—80 мм рт. ст.), расход водяного пара достигает

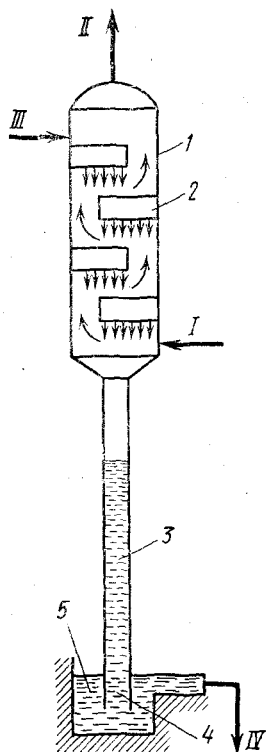


Рис. 57. Схема барометрического конденсатора смешения:

1 — корпус; 2 — тарелка; 3 — барометрическая труба (высотой 11—12 м); 4 — гидравлический затвор; 5 — колодец. Линии: I — пар и газ из вакуумной колонны; II — несконденсированные газы разложения и воздух; III — холодная вода; IV — сток воды в канализацию

1,5% (масс.) на мазут; чем больше вакуум, тем меньше расход водяного пара, подаваемого в вакуумную колонну.

Вакуум в колонне можно создавать конденсацией паров в барометрических конденсаторах смешения (рис. 57). Загрязненная нефтепродуктами вода направляется через колодец 5 в канализацию и далее — на очистные сооружения, а несконденсировавшиеся газы разложения и пары с верха конденсатора отсасываются парожекторами под давлением 1—1,2 МПа (10—12 кгс/см²) в атмосферу. При такой работе (расход воды примерно 1,7 т/т нефти) велик объем стоков, загрязненных нефтепродуктами и сероводородом. Это приводит к большим затратам на строительство канализации и очистных сооружений, а также к большим потерям и загрязнению окружающей среды.

Для того чтобы повысить эффективность производства, вновь сооружаемые установки взамен конденсаторов смешения оборудуют поверхностными конденсаторами кожухотрубчатого типа. При этом исключается непосредственный контакт между охлаждающей водой и парогазовой смесью. Пары и газы из вакуумной колонны 1 (рис. 58) поступают в межтрубное пространство по-

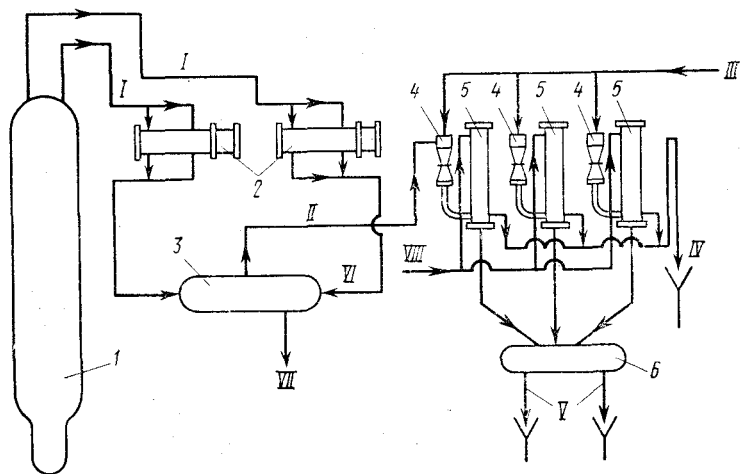


Рис. 58. Схема вакуумного узла с поверхностными конденсаторами:

I — пары и газы разложения; *II* — газы; *III* — пар высокого давления; *IV*, *V* — вода; *VI* — конденсат в емкость; *VII* — конденсат; *VIII* — вода в поверхностные конденсаторы (остальные обозначения объяснены в тексте)

верхностных конденсаторов 2, а по трубам стекает холодная вода. Образующийся конденсат поступает в приемник 3 и оттуда — в емкости. Газы разложения отсасываются парожекторами 4 (в основном трехступенчатыми) и выбрасываются в канализацию через конденсаторы 5 и емкость 6. Хорошие результаты достигаются при температуре воды 20—25° С (чем она ниже, тем лучше). Применение поверхностных конденсаторов позволяет значительно снизить

количество загрязненных стоков и потери, а также расходы на строительство канализации и очистных сооружений.

Комбинирование первичной перегонки нефти с термическими и каталитическими процессами

Лучшие технико-экономические показатели достигаются, если на комбинированных установках осуществляются процессы первичной перегонки нефти, термические и каталитические процессы. В Советском Союзе эксплуатируются такие установки ЛК-бу и ГК-3. На установке ЛК-бу скombинированы процессы перегонки нефти, гидроочистки керосиновых и дизельных фракций, каталитического риформинга бензиновых фракций и газофракционирования (мощность только по перегонке нефти 6 млн. т/год). На установке ГК-3 комбинируется первичная перегонка нефти (3 млн. т/год) с термическим и каталитическим крекингом, а также стабилизацией бензина.

Схему комбинированной установки выбирают в зависимости от качества нефти и нужного ассортимента и качества вырабатываемых нефтепродуктов. Комбинированные установки требуют меньше капиталовложений, чем отдельные установки такой же мощности. Они экономичнее и по эксплуатационным затратам, так как в них более рационально используется тепло потоков и вследствие этого расходуется меньше тепла, воды, электроэнергии. Производительность труда на этих установках значительно выше. Дальнейшее развитие нефтеперерабатывающей промышленности связано с широким внедрением укрупненных и комбинированных установок.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Под влиянием высоких температур связи между атомами и молекулами углеводородов нефти ослабевают, они могут разрываться, и тогда образуются новые соединения. В каждом гомологическом ряду более легкие, низкокипящие углеводороды расщепляются труднее, чем высококипящие. Наряду с расщеплением и образованием более легких углеводородов происходят и другие превращения, в том числе уплотнение с получением более крупных молекул. Процессы, в которых более тяжелые фракции первичной перегонки нефти подвергаются разложению под влиянием повышенных температур, называются *термическими*. В нефтеперерабатывающей промышленности применяют следующие термические процессы: термический крекинг, коксование и пиролиз.

Термический крекинг, обычно осуществляемый под давлением до 5 МПа (50 кгс/см²) и при температурах от 420 до 550°С, является процессом качественного изменения сырья с образованием новых соединений, отличающихся от исходных своими физико-химическими свойствами. В зависимости от состава сырья и условий процесса выход бензиновых фракций при крекинге составляет 7—30% от исходного сырья. Наряду с бензиновыми фракциями образуются другие продукты — газообразные, жидкие и твердые (кокс).

Коксование нефтяных остатков ведут при температурах от 445—460 (при коксовании в кубах) до 485—540°С. В зависимости от качества сырья, типа процесса и технологического режима получают (от исходного сырья) 15—38% товарного кокса, 49—77,5% жидких продуктов (в том числе 7—17% бензиновых фракций) и 5—12% газа до С₄ включительно.

Пиролиз дистиллятного сырья, а также легких углеводородов (от этана до бутана) проводят обычно при температурах от 650 до 850°С. Основное назначение пиролиза — получение этилена и пропилена, а раньше — получение ароматических углеводородов.

В 30—50-х гг. термический крекинг сыграл большую роль в увеличении производства бензина, необходимого для карбюраторных двигателей. Однако в дальнейшем качество бензинов, получаемых на установках термического крекинга, перестало удовлетворять возросшим требованиям потребителей. После появления каталитических процессов термический крекинг в основном применяют для получения низковязких мазутов из продуктов, остающихся при первичной переработке нефти, и термогазойлей — сырья для получения сажи. Процессы коксования продолжают развиваться в ос-

новном для удовлетворения нужд народного хозяйства в коксе, особенно электродном. Одновременно, а иногда и специально, жидкие продукты коксования используют для увеличения производства светлых нефтепродуктов. Пиролиз развивается быстрыми темпами в связи со все возрастающими потребностями в олефиновом сырье, необходимом для химической и нефтехимической промышленности.

§ 19. ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

В 1890 г. знаменитый русский ученый В. Г. Шухов спроектировал первую в мире крекинг-установку для получения легких нефтепродуктов из мазута. В дальнейшем, с увеличением потребности в автомобильном бензине, была создана система с реакционными камерами, в которых сырье, нагретое в трубчатом змеевике печи до температуры реакции, задерживалось и крекировалось до образования кокса. Время заполнения реактора коксом определяло продолжительность рабочего цикла установки. Затем вместо реакционной камеры стали создавать реакционный объем в трубах, расположенных в конвекционной камере печи. Во избежание закоксовывания аппаратуры продукты реакции на выходе из печи охлаждали холодным сырьем (так называемый квенч), тем самым прекращая процесс крекинга (по такой схеме работали установки Винклера—Коха). В дальнейшем были введены и другие усовершенствования как за рубежом, так и в Советском Союзе, где термический крекинг был внедрен в 1927—1928 гг.

Теоретические основы процесса

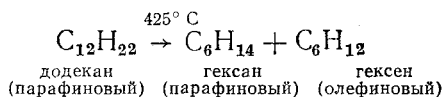
Как уже говорилось, основной реакцией при термическом крекинге является реакция разложения (расщепления, крекинга). Легче всего подвергаются крекингу парафиновые углеводороды, затем нафтеновые; наиболее устойчивы ароматические углеводороды. В каждом гомологическом ряду легче подвергаются крекингу углеводороды большей молекулярной массы. Таким образом, более тяжелые фракции



В. Г. Шухов

нефтяных продуктов менее стабильны и крекируются значительно легче, чем более легкие. Ниже приведены краткие сведения о химизме и механизме крекинга углеводородов основных классов.

Парафиновые углеводороды. При крекинге технического парафина, состоящего главным образом из углеводородов $C_{24}H_{50}$, $C_{25}H_{52}$ и $C_{26}H_{54}$, образуются парафиновые углеводороды и олефины, состоящие из 12, 13 и 14 атомов углерода, т. е. приблизительно из половины углеродных атомов исходного парафина. Это указывает на то, что разрыв С—С-связей при крекинге парафинов высокой молекулярной массы происходит в средней части молекулы. В результате крекинга вновь образовавшиеся парафиновые углеводороды в свою очередь могут распадаться на более простые молекулы, образуя также одну молекулу парафинового углеводорода и одну молекулу олефинового, например:



С увеличением температуры крекинга парафиновых углеводородов начинают преобладать реакции, при которых разрыв молекулы происходит не в середине, а в конце цепи. Большой осколок распавшейся молекулы представляет собой олефин, а меньший — парафиновый углеводород (газ) или водород. Изопарафиновые углеводороды термически менее устойчивы, чем парафиновые углеводороды нормального строения. Скорость реакции при одной и той же температуре увеличивается практически прямолинейно по мере увеличения молекулярной массы (рис. 59). Эта закономерность относится ко всем группам углеводородов.

Олефиновые углеводороды — основные из непредельных углеводородов в продуктах крекинга. Они преобладают в виде газов от этилена C_2H_4 до бутиленов C_4H_8 и жидких олефинов от амиленов C_5H_{10} до пентадеценов $C_{15}H_{30}$. Циклические олефины и диолефины образуются в сравнительно небольших количествах. В противоположность

парафиновым углеводородам первичные реакции крекинга олефинов значительно более разнообразны. Наиболее важными из них являются реакции полимеризации (соединения нескольких молекул в одну) и деполимеризации, особенно в первой стадии процесса. Полимеризация — главная реакция при умеренно высоких и

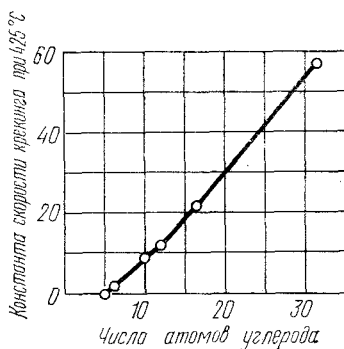
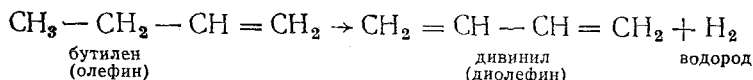


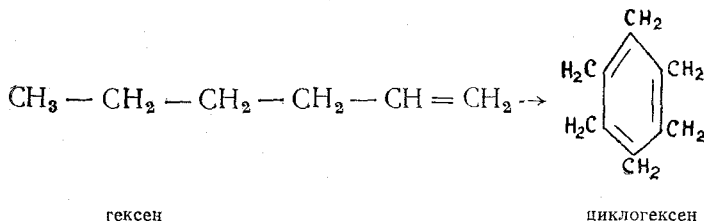
Рис. 59. Зависимость константы скорости крекинга нормальных парафиновых углеводородов при $425^\circ C$ от числа атомов углерода

высоких давлениях; она может проходить не только между одинаковыми, но и между различными молекулами олефина, например: $C_2H_4 + C_3H_6 \rightarrow C_5H_{10}$.

На более поздних стадиях процесса олефины частично дегидрируются, образуя диолефины, характеризующиеся наличием двух двойных связей, и водород, или расщепляются, давая диолефины и парафиновые углеводороды:

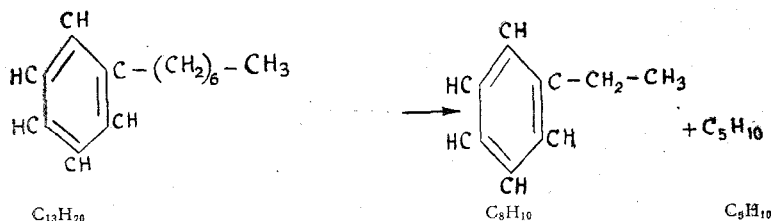


Вторичные реакции между олефинами и диолефинами могут дать циклоолефины, присутствующие в продуктах крекинга в очень небольших количествах. Олефины могут превращаться в циклические углеводороды — нафтены:



— **Нафтеновые углеводороды.** При их крекинге основными реакциями являются деалкилирование (отщепление парафиновых боковых цепей) и дегидрогенизация шестичленных нафтеновых углеводородов в ароматические углеводороды; эти реакции могут происходить одновременно.

Реакция деалкилирования проходит по схеме:

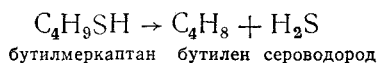


Дегидрогенизация при термическом крекинге шестичленных нафтенов с образованием ароматических углеводородов имеет сравнительно малое значение. В процессе крекинга за счет протекания реакции деалкилирования нафтеновые и ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями постепенно лишаются значительной их части. Парафиновые боковые цепи, в свою очередь, расщепляются с образованием газообразных и низкокипящих парафиновых углеводородов и олефинов. При высокотемпературном процессе может происходить разрыв нафтенового кольца, выражаю-

щийся в потере углеводородом циклической структуры или в частичной дециклизации полициклических структур (если было несколько колец). В этом случае образуются парафиновые, олефиновые и нафтеновые углеводороды.

— **Ароматические углеводороды** получают в результате дегидрогенизации циклоолефинов или нафтенов, образовавшихся на предыдущих стадиях процесса. Ароматические углеводороды, особенно бензол, толуол и ксилолы, весьма устойчивы в условиях высоких температур. Основными реакциями при крекинге ароматических углеводородов с алкильными цепями являются деалкилирование и конденсация. Конденсация ароматических углеводородов происходит между молекулами ароматических углеводородов либо ароматических и олефиновых углеводородов (или других непредельных углеводородов). В результате образуются полициклические ароматические углеводороды, которые могут конденсироваться дальше — до асфальтенов и кокса.

Серосодержащие соединения при крекинге разлагаются с образованием сероводорода, например:

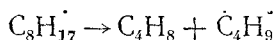
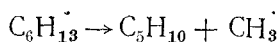


Наибольшей устойчивостью к разложению обладают циклические сероорганические соединения, например тиофен и тиофан. Образование сероводорода и элементной серы (как продукта окисления сероводорода) при крекинге сырья, полученного из сернистой и высокосернистой нефти, приводит к интенсивной коррозии аппаратуры.

— **Нейтральные смолы и асфальтены**, содержащие многие гетероциклические соединения (в которые входят, как правило, кислород, сера, азот и металлы), при крекинге образуют газы, жидкие продукты и большое количество кокса. Выход кокса при крекинге асфальтенов достигает 60%, а при крекинге нейтральных смол — от 7 до 20% (в зависимости от молекулярной массы смол).

Поскольку сырье для промышленных установок термического крекинга является смесью многих углеводородов сложного строения, детально объяснить механизм термического крекинга невозможно вследствие одновременного протекания различных реакций. Однако считают, что большинство реакций термического крекинга можно объяснить, основываясь на теории образования свободных радикалов. В условиях термического крекинга некоторые компоненты сырья диссоциируют с образованием свободных радикалов, например: $\text{C}_{10}\text{H}_{22} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{17} + \text{C}_2\text{H}_5$. Эти весьма реакционноспособные частицы с малой продолжительностью существования в зависимости от размеров и применяемых условий могут взаимодействовать с молекулами других углеводородов; разлагаться до олефинов и меньшего радикала; рекомбинировать с другими свободными радикалами; вступать в реакции с веществами, дезактивирующими катализатор, или с поверхностями металлов. Водород, метильный и этильный радикалы более стабильны, чем крупные радикалы. Они

взаимодействуют с другими углеводородами, отнимая у них атом водорода и образуя новый радикал: $C_2H_5 + C_6H_{14} \rightarrow C_2H_6 + C_6H_{13}$. Эти более крупные радикалы нестабильны, они разлагаются с образованием олефина и меньшего радикала:



Цепная реакция свободных радикалов обрывается в результате рекомбинации двух радикалов, например: $CH_3 + H \cdot \rightarrow CH_4$, или в результате взаимодействия радикала с поверхностью металла.

Основные факторы процесса

Результаты крекинга зависят от фракционного и химического состава сырья и технологического режима, особенно температуры и давления.

Сырье. При прочих равных условиях скорость крекинга зависит от фракционного и химического состава крекируемого сырья. Ниже приведены данные о крекинге различных фракций, полученных из одной и той же нефти при температуре $425^\circ C$ в продолжение 1 ч:

Пределы выкипания сырья, $^\circ C$	Выход бензина, % (масс.)	Выход всех образовав- шихся фрак- ций, %
180—200	—	17
220—270	15	25
270—300	16	33
300—325	18	46
Выше 300	18	—

Из этих данных видно, что как скорость образования бензина, так и выход всех образовавшихся фракций увеличиваются с повышением температуры выкипания (утяжелением) сырья. Вместе с тем выход кокса при одинаковом выходе бензина увеличивается при крекировании более тяжелого сырья. Так, при крекинге солярового дистиллята плотностью 0,833 и выходе бензина 29,7% образуется кокса только 0,01%, в то время как при крекинге мазута из той же нефти плотностью 0,906 и выходе бензина 31,4% кокса образуется в 500 раз больше (5,07%). В заводских условиях выход кокса допускается не более 0,1% от исходного сырья, при этом условии однократный крекинг мазута дает не более 8% бензина (с температурой конца кипения $200^\circ C$), крекинг керосина — не более 40%.

Скорость крекинга зависит также от химического состава сырья. Так, сырье с высоким содержанием ароматических углеводородов плохо поддается крекингу, поэтому скорость его значительно меньше, чем крекинга парафинистого сырья. Как уже говорилось, вы-

сокомолекулярные парафиновые углеводороды или парафиновые боковые цепи циклических углеводородов разрушаются легче, чем нафтеновые и особенно ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями. Таким образом, скорость крекинга тесно связана с химическим составом и молекулярной массой крекируемого сырья.

Температура — один из основных факторов крекинг-процесса. С повышением температуры скорость реакций крекинга увеличивается. Зависимость температуры и времени крекинга мазута при одинаковом (30%-ном) выходе бензина характеризуется следующими данными:

Температура крекинга, °С	400	425	450	475	500
Продолжительность крекинга, мин	720	120	20	2	0,6

Как видим, один и тот же выход бензина может быть достигнут и при 400 и при 500°С, продолжительность же крекинга в последнем случае только 36 с вместо 720 мин, т. е. в 1200 раз меньше. Обычно продолжительность крекинга керосино-дизельных фракций в промышленных условиях составляет 5—7 мин. Для упрощенных расчетов можно принять, что скорость крекинга удваивается при нагреве на каждые 10°С при температуре процесса около 400°С, на каждые 14°С — при 500°С и на каждые 17°С — при 600°С.

Давление заметно не влияет на скорость крекинга и образования бензина при обычных его выходах. Однако крекинг под давлением обеспечивает наиболее желательные условия для распределения тепла и устранения местного перегрева и поэтому дает меньший выход смол и кокса, протекает с максимальным эффектом и минимальным расходом топлива. Повышение давления позволяет увеличить производительность установок.

Первичные реакции не зависят от давления, а вторичные (полимеризации и конденсации) — зависят. Высокие давления благоприятствуют протеканию ряда вторичных реакций, в том числе превращению олефиновых углеводородов в нафтеновые. В результате реакций уплотнения, протекающих быстрее при крекинге под давлением (особенно в паровой фазе), продукты крекинга содержат меньше непредельных углеводородов, чем продукты крекинга, проведенного под низким давлением. Бензин, полученный при крекинге парафина при 450°С в течение 63—65 мин, обладает следующими значениями иодного числа (характеризующего содержание непредельных) в зависимости от давления: при 1 МПа (10 кгс/см²) — 129 г I₂/100 г; при 2 МПа (20 кгс/см²) — 110,9; при 3 МПа (30 кгс/см²) — 93,1; при 4 МПа (40 кгс/см²) — 79,7.

Ниже приведен состав газов термического крекинга в зависимости от давления:

Состав газа, % (об.):	Более 4 МПа	Менее 0,5 МПа
водород	3	9
парафиновые	82	46
этилен	2	20
пропилен	8	15

Как видно из этих данных, повышение давления способствует протеканию реакции полимеризации, в результате чего содержание в газе непредельных углеводородов, особенно легких олефинов, снижается.

— **Глубина превращения** определяется выходом бензина из исходного сырья. Она является сложной функцией продолжительности и скорости крекинга. Так как скорость крекинга определяется в основном температурой и временем, глубина превращения обычно является функцией времени и температуры.

На рис. 60 показано изменение выхода фракций до 300°С (кривая 2) и до 200°С (бензин) (кривая 1), а также карбоидов (кривая 3).

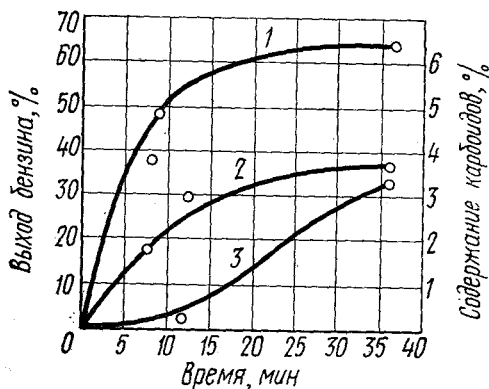


Рис. 60. Зависимость выхода продуктов крекинга парафинистого дистиллята от длительности процесса при 450°С и 1 МПа (10 кгс/см²)

С возрастанием глубины превращения, т. е. с увеличением выхода бензина, возрастает и выход карбоидов (а тем самым и кокса), причем скорость выхода бензина (так же как и фракции до 300°С) с увеличением времени крекинга замедляется, а после достижения выхода бензина 65% (и 36% фракции до 300°С) дальнейшее увеличение продолжительности крекинга приводит к уменьшению выходов этих продуктов из-за их разложения. В то

время как кривые бензина и фракции до 300°С становятся более пологими, кривая карбоидов указывает на их более быстрое образование, что делает невозможным дальнейшее углубление крекинга в трубчатой печи. Эти два момента — образование карбоидов и разложение бензина до газа — ограничивают глубину превращения при однократном крекинге. Коксообразование при крекинге крайне нежелательно, так как кокс отлагается в аппаратуре, в трубах печи и трубопроводах, что сокращает межремонтное время и может привести к прогару печных труб и ухудшению качества крекинг-остатка.

— **Теплота основных реакций термического крекинга.** Величиной, необходимой при расчете крекинг-печей, является теплота реакций, которая принимается равной: для легкого крекинга (висбрекинга) гудрона и полугудрона 117—234 кДж/кг (28—56 ккал/кг); для крекинга керосино-дизельных фракций 1256—1465 кДж/кг (300—350 ккал/кг) и для крекинга мазута 1256—1675 кДж/кг (300—400 ккал/кг). Приведенные выше значения теплоты реакций

термического крекинга являются разностью между теплотами реакций расщепления, которые проходят с поглощением тепла (эндотермические реакции), и реакций уплотнения, протекающих с выделением тепла (экзотермических). Как видно из приведенных данных, термический крекинг идет с поглощением тепла.

Термический крекинг с рециркуляцией. В результате совместного воздействия рассмотренных выше факторов определяются показатели однократного крекинга. Выход бензина в процессе однократного крекинга ограничивается, с одной стороны, началом его интенсивного разложения (что приводит к увеличению выхода газа), с другой — усилением коксообразования. Последнее влияет на межремонтное время установки и объем коксоочистительных работ, определяющие длительность ремонта установки. При однократном крекинге получают газ, бензин, промежуточные фракции, крекинг-остаток и иногда — крекинг-керосин. Максимальный выход бензина из легких дистиллятов прямой перегонки нефти при однократном крекинге без заметного коксообразования составляет до 30%, а из тяжелых дистиллятов и остатков (гудрона) — соответственно 20 и 6% исходного сырья.

Более высокие выходы крекинг-бензина с минимальным коксообразованием могут быть получены в результате многократного повторения крекинга, когда крекируются и дистилляты (промежуточные фракции), получаемые после отделения и удаления остатков, содержащих коксообразующие продукты конденсации. Промежуточную фракцию (крекинг-флегму) можно подвергать крекингу отдельно (так называемый крекинг «гуськом») или в смеси со свежим сырьем (крекинг с рециркуляцией).

В промышленности основным процессом является крекинг с рециркуляцией. Отношение количества крекинг-флегмы к количеству свежего сырья называется *коэффициентом рециркуляции*, а отношение полной загрузки реакционного аппарата к загрузке его свежим сырьем — *коэффициентом загрузки*. С увеличением коэффициента рециркуляции растет выход бензина, но снижается производительность установки.

Установки термического крекинга

С увеличением спроса на дизельное топливо термический крекинг был переведен на тяжелое сырье (мазут) и стал проводиться в двух печах. В середине 30-х гг. была разработана крекинг-установка системы «Нефтепроект» (теперь ВНИПИнефть). В одной из печей этой установки легкому крекингу [при 470—485°С и 4—4,5 МПа (40—45 кгс/см²)] подвергали тяжелую часть мазута, а во второй печи при том же давлении, что и в первой, глубокому крекингу при 500—510°С — керосино-газойлевые фракции, содержащиеся в исходном сырье (мазуте) и образующиеся после его легкого крекинга.

Из схемы (рис. 61) видно, что при глубоком крекинге в качестве сырья используют смесь фракций до 350°С (выделенных из ма-

зута) и 200—350° С, полученную при легком крекинге остатка > 350° С. На промышленной установке, работающей по такой схеме, в зависимости от природы нефти и фракционного состава мазута получали (в %): бензина от 18 до 26, крекинг-остатка от 75 до 60; газа от 5,4 до 8; кокс и потери составляли от 5 до 2%.

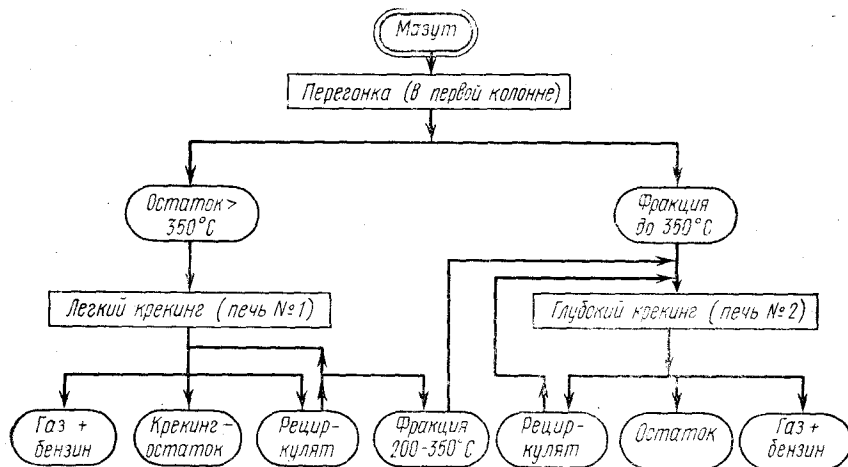


Рис. 61. Схема потоков сырья и продуктов двухпечного термического крекинга

Характеристики бензина, получаемого при термическом крекинге и первичной перегонке нефти, резко различаются. В крекинг-бензине содержится больше ароматических углеводородов, а также имеются непредельные углеводороды — олефины и даже диолефины, которых в бензинах первичной перегонки нет. В крекинг-бензине содержатся (в % масс.): 45—50 парафиновых, 5—10 нафтеновых, 10—15 ароматических, 25—40 непредельных углеводородов. Составом крекинг-бензина объясняется и другое его отличие — сравнительно высокое октановое число. Так, у крекинг-бензина оно равно 68—72 (по моторному методу), а у бензинов, получаемых при первичной перегонке сернистых нефтей, — 40—45. Наличие в крекинг-бензинах непредельных углеводородов обуславливает их нестойкость к окислению воздухом (нестабильность). Поэтому их очищают, после чего к ним или к смесям их с другими бензинами добавляют ингибиторы — вещества, способствующие повышению химической стабильности и увеличению тем самым срока хранения. В качестве ингибиторов используют, в частности, фракции древесных смол (от сухой перегонки древесины) и *n*-оксидифениламин. В газах крекинга также содержится много непредельных углеводородов, в основном нормального строения. Остаток, получаемый при термическом крекинге, является практически готовым котельным топливом. Его состав можно регулировать режимом работы испарителя (эвапоратора). Крекинг-остаток применяют также как раз-

бавитель для приготовления котельных топлив в смеси с гудроном и другими продуктами нефтепереработки, а также как сырье для коксования.

Автомобильные бензины, приготовляемые смешением бензинов первичной перегонки нефти и термического крекинга мазута, в последние годы перестали удовлетворять требованиям потребителей по октановой характеристике (из-за повышения степени сжатия горючей смеси в цилиндрах двигателей). Поэтому роль термического крекинга уменьшилась и на смену ему пришли каталитический крекинг, каталитический риформинг и другие каталитические процессы. Эти процессы позволяют получать бензин, более стабильный и с большим октановым числом (83—95 по моторному и 90—103 по исследовательскому методу без ТЭС). Поэтому новых установок термического крекинга сейчас не строят, а старые, в том числе и двухпечные, приспособляют для термической обработки сырья для сажи, реконструируют или демонтируют.

Реконструкция установок термического крекинга осуществляется в двух направлениях: для легкого крекинга (висбрекинга) гудронов с получением из них стандартных (по вязкости) топочных топлив и сортовых мазутов и для первичной перегонки нефти. Рассмотрим принципиальные схемы и показатели работы таких установок.

Двухпечная установка термического крекинга, реконструированная для проведения легкого крекинга (висбрекинга) гудрона. Сырье — гудрон по линии I (рис. 62) прокачивается через тепло-

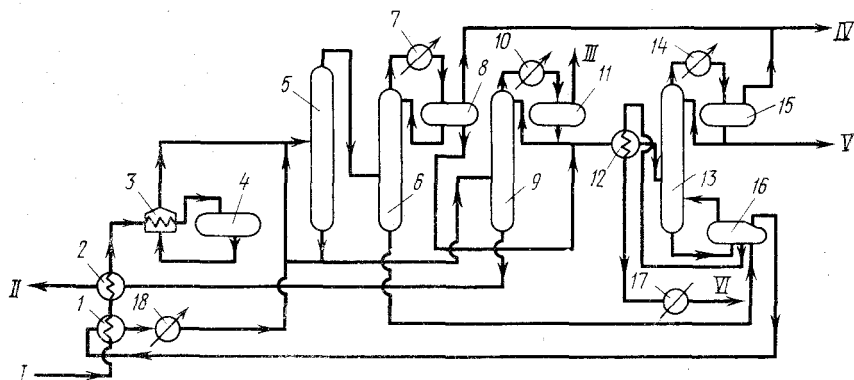


Рис. 62. Принципиальная технологическая схема установки двухпечного термического крекинга, реконструированной для легкого крекинга (висбрекинга) гудрона

обменники 1 и 2, где нагревается до 275°C теплом флегмы и крекинг-остатка и направляется в конвекционные камеры печей (на схеме показана одна печь 3). В этих камерах сырье нагревается до 370°C и поступает в промежуточную емкость 4, откуда насосы перекачивают его в радиантные камеры печей. В печах сырье под-

вергается легкому крекингу (висбрекингу). При температуре 480° С и давлении 2 МПа (20 кгс/см²) продукты висбрекинга из печей одним потоком поступают в испаритель (эвапоратор) 5. Для прекращения реакции в линию сырья на входе в испаритель 5 подается флегма с температурой 200° С, и температура в нем снижается до 435° С, а давление до 1,2 МПа (12 кгс/см²). Пары из испарителя направляются в ректификационную колонну 6, где от флегмы отделяются газ и нестабильный бензин.

Пары бензина из ректификационной колонны 6 через конденсатор-холодильник 7 поступают в газосепаратор 8, откуда часть бензина подается на орошение колонны, а избыток — в стабилизационную колонну 13. Флегма (фракция 180—350° С) с низа колонны 6 прокачивается через кипятильник 16 стабилизационной колонны 13, теплообменник 1 и холодильник 18, где охлаждается до 200° С, и подается частично в испаритель 5 для прекращения реакции, а основное количество флегмы с продуктом снизу испарителя 5 поступает на ректификацию в колонну 9. С низа этой колонны выходит крекинг-остаток, который прокачивается через теплообменник 2, охлаждается с 385 до 245° С, доохлаждается в холодильнике гудрона (на схеме не показан) и по линии II выводится с установки.

Пары с верха колонны 9 поступают в конденсатор-холодильник 10 и газосепаратор 11. Жидкая фаза из него подается на орошение колонны 9, а избыток вместе с нестабильным бензином из газосепаратора 8 через теплообменник 12, где нагревается до 120° С, поступает в стабилизационную колонну 13. Газ из сепаратора 11 сбрасывается в линию III, пары из стабилизационной колонны, пройдя через конденсатор-холодильник 14, поступают в газосепаратор 15. Жидкая газовая головка из него подается на орошение, а избыток по линии V откачивается с установки. Из газосепараторов 8 и 15 газ сбрасывается в линию жирного газа IV на абсорбционно-газофракционирующую установку (АГФУ). Стабильный бензин снизу кипятильника 16 через теплообменник 12 и холодильник 17 с температурой примерно 40° С выводится с установки по линии VI и подвергается очистке, в том числе тринатрийфосфатом.

Материальный баланс работы таких установок приведен ниже:

	Тыс. т/год	% (масс.)
Взято гудрона (сырье)	900,0	100,00
Получено:		
газа (C ₁ —C ₂)	37,3	4,15
газовой головки (C ₃ —C ₄)	28,4	3,15
стабильного бензина	55,7	6,20
крекинг-остатка	770,0	85,50
Потери	8,6	1,00
Итого	900,0	100,00

Варьируя режим, этот баланс можно несколько изменить (например, довести отбор бензина до 10%).

Установка двухпечного термического крекинга, реконструированная для проведения первичной перегонки нефти. Сырая нефть

по линии I (рис. 63) двумя параллельными потоками прокачивается через теплообменники и через общий коллектор поступает в электродегидраторы 1 и 2, проходит через теплообменники 3 мазута и поступает в испаритель (эвапоратор) 4. Пары с верха испарителя конденсируются в конденсаторах воздушного охлаждения 5 и поступают в емкость 6. Бензин из нее частично подается на орошение в испаритель, а большая его часть по линии II поступает в стабилизационную колонну 14. Отбензиненная нефть с низа испарителя 4 насосами (на схеме не показаны) прокачивается через печи 7. Основная часть отбензиненной нефти поступает в ректификационную колонну 8, а некоторое ее количество в виде «горячей струи» — в низ испарителя 4.

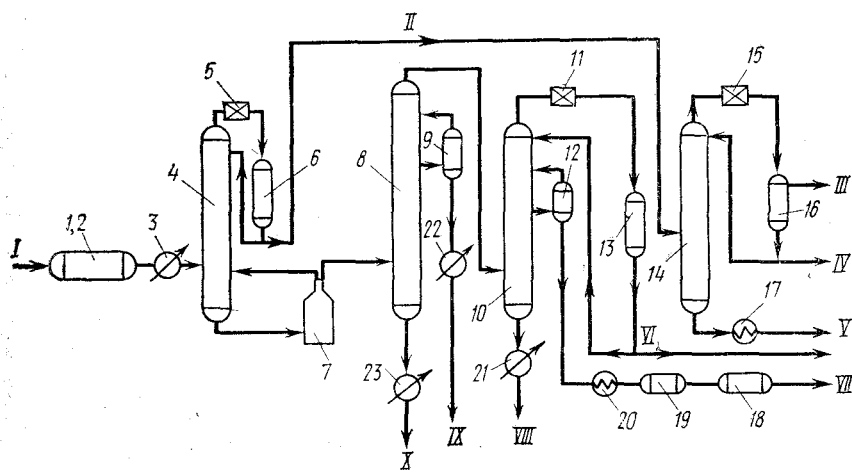


Рис. 63. Принципиальная технологическая схема установки двухпечного термического крекинга, реконструированной для проведения первичной перегонки нефти (АТ)

Пары фракций лигроина, керосина и легкого дизельного топлива с верха колонны 8 направляются в ректификационную колонну 10. Тяжелое дизельное топливо выводится с тарелки 11 (считая сверху) колонны 8 в отпарную колонну 9, в которой от него отпариваются легкие пары. С низа отпарной колонны 9 тяжелое дизельное топливо через теплообменник 22 и холодильники (на схеме не показаны) по линии IX выводятся с установки. Мазут с низа колонны 8 прокачивается через теплообменник 23 и холодильники (на схеме не показаны) и по линии X выводится с установки.

Пары с верха колонны 10 конденсируются в конденсаторах воздушного охлаждения 11 и поступают в емкость 13, откуда часть лигроина возвращается в верхнюю часть колонны как орошение, а основное количество его по линии VI откачивается с установки. Керосиновая фракция с тарелки 15 ректификационной колонны

10 после отпарки более легких фракций в отпарной колонне 12 с ее низа прокачивается через холодильник 20 и поступает на защелачивание в емкость 19, на промывку в емкость 18 и по линии VII выводится с установки. С низа колонны 10 после теплообменника 21 по линии VIII выводится легкая дизельная фракция. С верха стабилизационной колонны 14 пары бензина и газа поступают в конденсатор-холодильник 15, а сконденсировавшийся легкий бензин (рефлюкс) — в газосепаратор 16, откуда часть легкого бензина поступает на орошение колонны, а основная часть по линии IV откачивается для защелачивания. С верха газосепаратора 16 газ по линии III выводится с установки. С низа колонны 14 стабильный бензин, пройдя холодильник 17, по линии V также выводится с установки.

Примерные материальные балансы работы двухпечной установки термического крекинга без реконструкции и с реконструкцией на первичную перегонку нефти приведены ниже:

	Без реконструкции		С реконструкцией	
	тыс. т/год	%	тыс. т/год	%
Взято сырой нефти	1107,6	100,0	1500,0	100,0
Получено:				
газа прямой перегонки	12,6	1,14	15,0	1,0
бензина прямой перегонки	130,4	11,77	246,0	16,4
керосина	95,8	8,65	118,5	7,9
компонента дизельного топлива	163,7	14,78	345,0	23,0
компонента мазута	694,8	62,73	765,0	51,0
Потери	10,3	0,93	10,5	0,7
Итого	1107,6	100,0	1500,0	100,0

Как видно из этих данных, производительность установки после реконструкции повысилась на 35,4%, а выход светлых нефтепродуктов — на 12,1%. Это, а также сравнительно небольшие капиталовложения, необходимые для реконструкции, обусловили улучшение технико-экономических показателей работы реконструированной установки: удельные капитальные затраты снизились на 25%, эксплуатационные на 12,5%, себестоимость 1 т продукции на 11,3%, производительность труда возросла почти на 80%. Однако по мере ввода в эксплуатацию на новых и реконструируемых заводах укрупненных и комбинированных установок мощностью 6—8 млн. т/год (по первичной перегонке нефти) установки термического крекинга для перегонки нефти не должны использоваться из-за более низких технико-экономических показателей по сравнению с укрупненными установками ЭЛОУ — АТ-6 (не говоря уже о комбинированных).

Наиболее важными аппаратами и оборудованием на установках термического крекинга являются печи, горячие насосы и испаритель. *Змеевики печей* монтируют из цельнотянутых труб высоко-

го давления, стойких против коррозии (сталь Х5ВФ или Х5МА). Длина таких труб 8,84 м, внешний диаметр 102 мм, внутренний — 76,2 мм, число труб от 238 до 268. В большинстве случаев в печи размещают 242 трубы: в первом подогревателе 64, во втором 16, в потолочном экране 70, во фронтном экране 12, в реакционной секции 80. Их соединяют друг с другом двухпоточными ретурбентами из литой или ковальной стали тех же марок, что и трубы.

Горячие насосы при работе по варианту крекинга являются очень ответственным оборудованием. Они весьма дороги и поэтому ставятся без резерва. Предназначены они, как указывалось выше, для загрузки печей термического крекинга флегмой из первой и второй ректификационных колонн.

Испаритель (эвапоратор) низкого давления представляет собой стальной полый цилиндр (диаметр 2,8—3 м, высота 17,6 м) со стенками толщиной 20—22 мм. При переработке высокосернистого сырья применяют аппараты из биметалла: внутренний слой — коррозионностойкий из хромоникелевой стали толщиной 4 мм, наружный слой — из углеродистой стали.

В процессе работы на крекинг трубы в печи закоксовываются. Кокс отлагается также внутри аппаратов и трубопроводов. Поэтому цикл работы установки составляет от 20 до 45 дней, после чего аппараты и трубы очищают от кокса. Раньше это делали при помощи шарошек и бойков, приводившихся в движение сжатым воздухом. Теперь на многих заводах применяют более экономичный способ очистки труб — выжиг кокса в паровоздушном потоке. При этом исключаются пыльные и, следовательно, вредные ручные работы, но необходимо тщательно наблюдать за паровоздушной очисткой во избежание пережога труб и нарушения плотности в местах вальцовки. Можно очищать трубы только паром без подачи воздуха.

Остальное оборудование на крекинг-установках аналогично применяемому на установках первичной перегонки, только работает оно при более высоких температурах и давлениях.

— § 20. КОКСОВАНИЕ

Коксование тяжелых нефтяных остатков можно рассматривать как форму более глубокого термического крекинга, который осуществляют обычно при 445—540°С и давлении от атмосферного до 0,6 МПа (6 кгс/см²). При этом получают газообразные и жидкие продукты реакций деструкции, а также твердый продукт поликонденсации и глубокого уплотнения — кокс (углеродистый остаток). Коксование проводят как для получения кокса, так и для увеличения выхода светлых нефтепродуктов. С увеличением плотности сырья и его коксового числа выход газа, бензина и кокса возрастает, а коксового дистиллята снижается. Ниже приведены данные об изменении выхода продуктов коксования в зависимости от вида сырья:

	Мазут	Полугудрон	Гудрон	Крекинг-остаток
d_{4}^{20}	0,950	0,965	0,990	1,012
Коксуемость (по Конрадсону), %	9	13	16	20
Фракционный состав (по Богданову), %:				
до 300° С	10	8,5	1,5	8
» 350° С	21	13	5	13
» 400° С	—	16	15	23
» 500° С	—	46	36	56
Выход, % от сырья:				
газа и потери	9,5	10	11	13,2
бензина	7,5	12	16	6,8
коксового дистиллята	68	56	49	49
кокса	15	22	24	31

Газ коксования содержит значительно меньше непредельных углеводородов, чем газ термического крекинга. Например, в газе термического крекинга содержится 20—26% олефинов C_2-C_4 , а в газе замедленного коксования 5—15%, поэтому он является менее ценным сырьем для дальнейшей переработки. Но если температуру в кипящем слое мазута, например, арланской нефти поднять с 520 до 625°С, то выход газа возрастет в 4 раза и содержание в нем олефинов — в 1,4 раза. Бензины коксования хотя и содержат меньше олефинов, чем бензины термического крекинга, но тоже нестабильны и при хранении быстро осмоляются. Их октановое число (по моторному методу) составляет 57—67. Дистилляты коксования могут служить сырьем для других процессов или после очистки и фракционирования использоваться соответственно как компоненты бензина и дизельного топлива. Нефтяной кокс представляет собой твердый пористый продукт черного цвета с металлическим блеском. Его элементный состав (в %): углерода 90—97, водорода 1,5—8%, остальное — сера, азот, кислород и различные металлы.

При коксовании наряду с чисто физическим процессом испарения более легких фракций сырья протекают химические процессы расщепления сложных молекул, сопровождающиеся, во-первых, переходом в паровую фазу и удалением из зоны реакции продуктов распада низкой молекулярной массы, и, во-вторых, реакциями уплотнения, в результате которых продукты распада, остающиеся в жидкой фазе, подвергаются дальнейшим превращениям с образованием кокса и более тяжелых дистиллятов коксования.

В промышленности коксование нефтяного сырья осуществляют тремя способами: в горизонтальных обогреваемых кубах (периодический процесс); замедленное (полунепрерывный процесс); контактное на коксовом теплоносителе (непрерывный процесс). Последний способ подразделяется на коксование на гранулированном и на порошкообразном теплоносителе.

Перед переработкой сырья определяют его плотность, коксуемость и содержание воды. Чем выше плотность и коксуемость, тем

больше образуется кокса. Выход товарного кокса ($x\%$) ориентировочно можно определить по формуле $x = \text{коксуемость} \cdot K$, где K — коэффициент, равный 1,4—1,5 для процессов замедленного коксования и 0,6—0,8 для непрерывных процессов; при переработке крекинг-остатков, в том числе и в кубах, $K = 1,55—1,7$.

— Коксование в кубах

Принципиальная схема установки коксования с горизонтальным обогреваемым кубом показана на рис. 64. Применяются кубы диаметром 2,2—4,3 м и длиной 10—12,7 м. Установка представляет собой батарею из 8—12 кубов, каждый из которых работает самостоятельно. Кубы больших размеров используют обычно для коксования крекинг-остатка, а меньших — для переработки пиролизных остатков и других видов сырья. Кубы обогреваются снизу пламенем от сжигания жидкого или газообразного топлива.

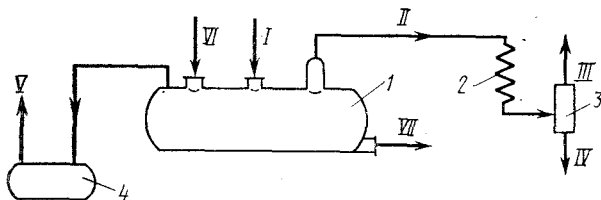


Рис. 64. Схема установки коксования с горизонтальным кубом:

1 — коксовый куб; 2 — конденсатор-холодильник; 3 — газосепаратор; 4 — бачок для парафинистых выделений. Линии: I — ввод сырья; II — вывод нефтяных паров; III — вывод газа; IV — вывод нефтяных дистиллятов; V — вывод паров после пропарки куба; VI — ввод пара; VII — выгрузка кокса

Количество загружаемого в куб сырья зависит от его коксообразующей способности: чем она больше, тем меньше следует его загружать, так как чрезмерная толщина слоя кокса (коксового «пирога»), образующегося на дне куба, может привести к прогоранию его днища.

Во избежание вскипания и выброса продукта при нагревании содержание воды в сырье не должно превышать 1%. Температура загружаемого сырья должна быть не ниже температуры листов днища куба. Обычно сырье загружают в куб нагретым до температуры не менее 100°C . Прежде всего куб пропаривают острым паром для удаления воздуха и предотвращения образования взрывчатой смеси с парами загружаемого нефтепродукта. Одновременно с поступлением сырья под кубом зажигают форсунку, но прежде необходимо продуть камеру сгорания и дымоход котла паром, чтобы вытеснить из них газ, который мог там случайно остаться.

Технологический режим коксования зависит от свойств исходного сырья и особенностей данной установки (конструкции куба, степени начального подогрева сырья и пр.). Если начальная температура загружаемого сырья невысока ($90—100^{\circ}\text{C}$), то шуровку ведут с таким расчетом, чтобы в первые 2 ч нагрева температура в кубе повышалась на $35—55$, а затем на $10—30^{\circ}\text{C}$ в 1 ч. Пока жид-

кость в кубе не прогреется полностью, форсированно вести шуровку опасно, так как это может вызвать преждевременное коксование пограничного слоя нефтепродукта и привести к образованию на днище куба корки кокса, ухудшающей теплообмен.

Скорость выделения погонов следует регулировать так, чтобы температура охлажденных погонов при поступлении их в резервуар была не выше 80°C . Это предупреждает вскипание воды в резервуаре и выброс продукта. Наиболее сильно идут погоны при температуре внутри куба $360\text{—}400^{\circ}\text{C}$. Выше 400°C температура повышается значительно медленнее, и скорость выделения погонов уменьшается. Наивысшая температура в кубе при отгоне жидких дистиллятов $450\text{—}460^{\circ}\text{C}$, при этом выделяются последние тяжелые погоны, затем температура начинает снижаться. Этот момент совпадает с началом покраснения днища куба и считается началом прокалки кокса.

Прокаливают (подсушивают) коксовый «пирог» для полного завершения процесса коксования и удаления из кокса дистиллятных паров (так называемых летучих). Для этого в течение 1,5 ч поднимают температуру днища куба от 550 до 750°C , т. е. доводят цвет днища до малинового, и поддерживают эту температуру в течение 2—3 ч. После окончания прокалки в течение 2,5 ч снижают температуру днища куба (доводят его цвет до темного), затем гасят форсунку и оставляют куб на 3—4 ч для «томления». Пропаривание куба после окончания «томления» преследует двоякую цель: удалить из куба углеводородные пары и газы и охладить куб. Когда температура в кубе снизится до $175\text{—}200^{\circ}\text{C}$, открывают разгрузочный люк, дают коксу еще остыть, продувочный пар закрывают и выгружают кокс при непрерывном вентилировании куба. Электролебедкой при помощи стального троса извлекают из куба на площадку предварительно заложенные в него поперечные пластины вместе с коксом. Затем куб доочищают от кокса вручную.

При переработке малосернистого сырья с малым содержанием солей выход электродного кокса от всего количества получаемого кокса достигает 98%. Однако коксование в кубах имеет много недостатков: малая производительность, значительный расход топлива (до 8%) и металла (быстрый износ куба, особенно днища), большая трудоемкость процесса, особенно при выгрузке кокса.

Замедленное коксование

Сущность этого процесса заключается в том, что предварительно нагретое до высокой температуры ($480\text{—}510^{\circ}\text{C}$) сырье закачивают в необогреваемые, изолированные снаружи реакторы (камеры), где проводится коксование под действием аккумулированного сырья тепла. Коксовые камеры представляют собой вертикальные полые цилиндры с люками сверху и внизу. Сырье нагревается в трубчатых печах. Непрерывно выделяющиеся из камеры горячие пары и газы подвергаются ректификации в колонне, а за-

тем, пройдя теплообменники, поступают в конденсаторы-холодильники. Производительность таких установок 1000—5000 т/сут.

Чтобы обеспечить нормальную работу трубчатой печи, процесс коксования ведут замедленно (отсюда и его название) до тех пор, пока сырье, нагревшись до требуемой температуры, не поступит в коксовые камеры. Это достигается благодаря большой скорости движения сырья, нагретого в трубах змеевика печи. Для увеличения скорости потока и уменьшения закоксовывания печных труб при температуре 430—460°С в нагреваемое сырье подают до 3% водяного пара (турбулизатора), который предварительно перегревают до 400—450°С. На установке бывает от 2 до 6 коксовых камер (диаметр до 7 м, высота до 30 м). Работают они поочередно: в то время как одну, две или три камеры загружают нагретым сырьем и заполняют образующимся коксом, остальные чистят (разгружают от кокса). Таким образом, каждая камера работает периодически, но так как их несколько, то это дает возможность другим аппаратам установки (трубчатой печи, ректификационной колонне), а следовательно, и всей установке в целом работать непрерывно.

Каждую камеру заполняют на 75—80% ее объема. После этого ее отключают, пропаривают (для отгона из кокса дистиллятных нефтяных фракций, которые поступают в колонну) и примерно через 30 мин поток паров сбрасывают в бачок, соединенный с вытяжной трубой. Затем кокс охлаждают водой и выгружают из камеры при помощи струй воды, вводимых специальными резаками в предварительно пробуренную центральную скважину под давлением 13—20 МПа (130—200 кгс/см²). Для создания требуемого напора применяют многоступенчатые центробежные насосы. Приводом для них служат турбины или электродвигатели. После выгрузки кокса камеру закрывают и подготавливают к новому циклу. Перед включением ее прогревают водяным паром, а затем парами продуктов коксования из работающего реактора до 150—180°С, т. е. до температуры, при которой гарантировано отсутствие воды; пары и конденсат отводят в соответствующие емкости, затем пары направляют в ректификационную колонну. Камеру включают на поток при помощи 4—5-ходового крана, который одновременно отключает действующую камеру.

Для нормальной работы установки большое значение имеет транспортировка кокса. Во время выгрузки из камер кокс частично измельчается от действия режущей струи воды и при падении кусков на выгрузочную площадку. Содержание мелочи (до 25 мм) не должно превышать 30% от всего полученного кокса. От способа дальнейшей транспортировки кокса с выгрузочной площадки до бункеров или погрузки в вагоны зависит работоспособность всей установки. Это особенно важно в зимнее время из-за смерзания частиц кокса с водой. Поэтому на установке нужно разделять кокс по крупности и одновременно обезвоживать. Обычно кокс разделяют на три фракции: крупнее 25; 8—25 и мельче 8 мм. Первая фракция может быть использована на алюминиевых и электродных

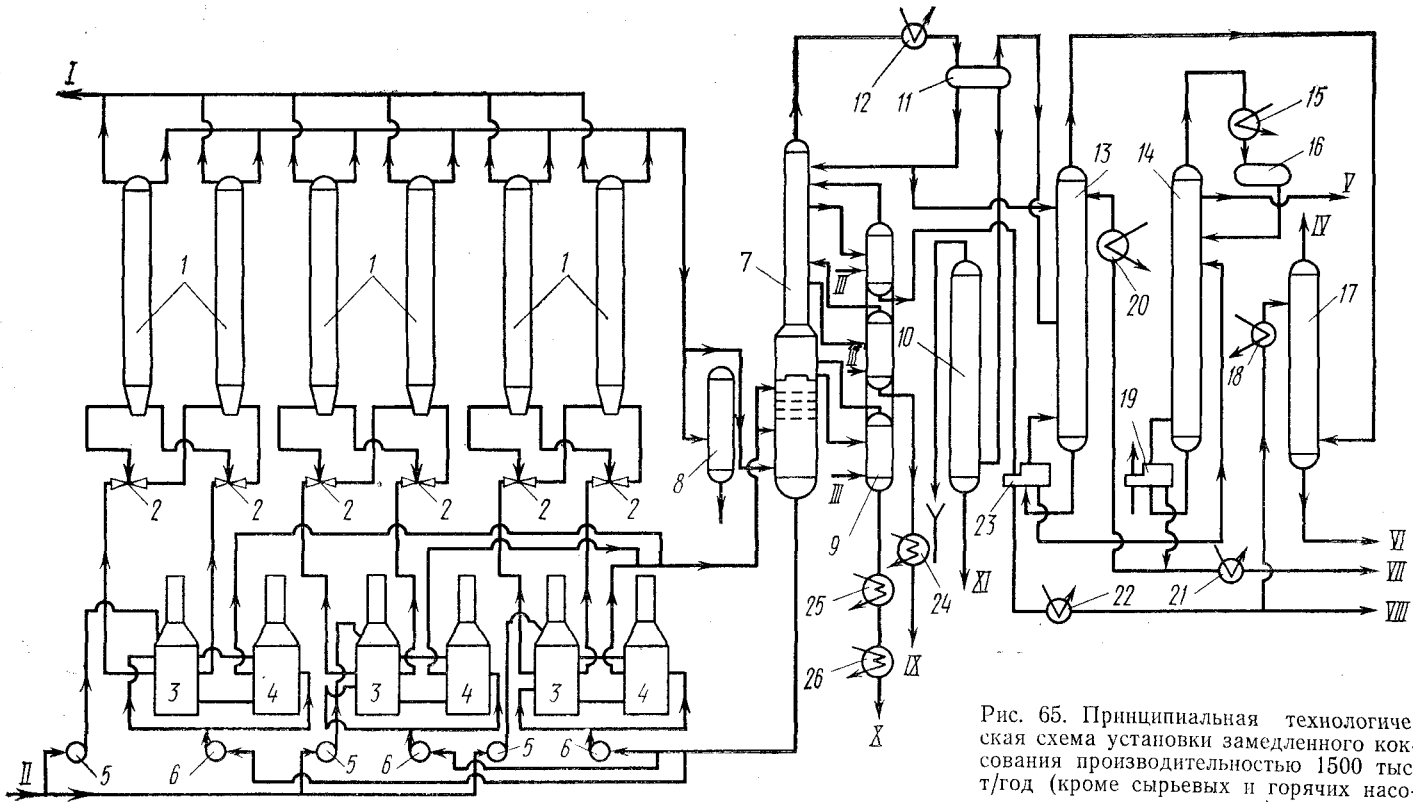


Рис. 65. Принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования производительностью 1500 тыс. т/год (кроме сырьевых и горячих насосы не показаны):
 1 — коксовая камера; 2 — пятиходовый кран; 3, 4 — печи; 5 — сырьевой насос; 6 — горячий насос; 7 — ректификационная колонна; 8 — эвапоратор; 9 — отпарная колонна; 10 — емкость для сбора воды; 11 — водогазоотделитель; 12, 15 — конденсаторы-холодильники; 13 — абсорбер-десорбер; 14 — бутановая колонна; 16 — емкость орошения; 17 — дополнительный абсорбер; 18, 22 — холодильники сырья абсорбера; 19, 23 — кипятильники; 20, 21 — холодильники абсорбента; 24 — теплообменник легкого газойля; 25, 26 — теплообменники тяжелого газойля. Линии: I — вывод газа; II — ввод сырья; III — ввод водяного пара; IV — вывод сухого газа в топливную сеть; V — вывод головки стабилизации; VI — вывод бензина; VII — абсорбент; VIII — вывод керосина; IX — вывод легкого газойля; X — вывод тяжелого газойля; XI — вывод воды

заводах, вторая — при производстве карбидов и ферросплавов, а третья — в производстве абразивных материалов и в качестве топлива; ее можно также брикетировать для превращения в кусковой кокс. На рис. 65 приведена принципиальная технологическая схема установки замедленного коксования производительностью 1500 тыс. т/год.

Контактное коксование

Контактное коксование заключается в том, что предварительно нагретое сырье контактирует с подвижным, нагретым до более высокой температуры инертным твердым теплоносителем и закоксовывается на нем. В процессе контактного коксования тяжелых нефтяных остатков на твердом теплоносителе кокс откладывается в количестве, соответствующем коксумости сырья или превышающем ее. Теплоносителем может служить минеральный материал или кокс.

Уже говорилось, что существует два типа контактного коксования: на гранулированном (кусковом) коксе, который в процессе передвижения внутри аппаратуры принимает вид округленных гранул размерами 3—11 мм, и на порошкообразном коксе с частицами размером 0,25—0,75 мм. Обычно первый процесс называют контактным коксованием, а второй имеет несколько названий: на порошкообразном коксе, в псевдооживленном состоянии, в кипящем слое и, наконец, термоконтактное коксование. В дальнейшем процесс второго типа мы будем называть «коксование на порошкообразном коксовом теплоносителе».

Контактное коксование на гранулированном коксовом теплоносителе. Основной установки для осуществления процесса (разработан ГрозНИИ и Гипрогрознефтью) яв-

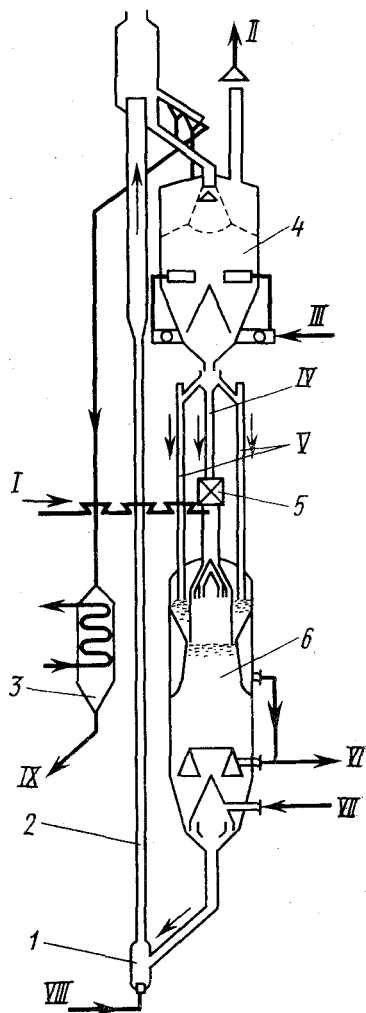


Рис. 66. Схема реакторного блока для коксования нефтяных остатков на гранулированном коксе:

I — ввод сырья; *II* — выход дымовых газов; *III* — воздух в коксоагрегаторе; *IV* — горячий теплоноситель в дозаторе; *V* — дополнительный поток теплоносителя в реактор; *VI* — выведение нефтяных паров из реактора в колонну; *VII* — пар для пропарки теплоносителя; *VIII* — пар в парлифте; *IX* — кокс на склад (остальные обозначения объяснены в тексте)

ляется реакторный блок, из которого нефтяные пары выводятся в ректификационную колонну, где разделяются на фракции. Важным продуктом процесса является кокс.

На рис. 66 показана схема реакторного блока для коксования нефтяных остатков на гранулированном коксе. Гранулированный кокс (теплоноситель) из дозатора парлифта 1 подается парлифтом 2 в бункер. Оттуда самотеком часть его проходит классификатор (на схеме не показан), и более крупные частицы кокса после охлаждения в коксоохладителе 3 выводятся на склад. Основное же количество кокса, предварительно нагретого до 580—600° С в коксонагревателе 4, через дозатор горячего теплоносителя 5 поступает в реактор 6. Туда же поступает и сырье для коксования, нагретое в теплообменниках и трубчатой печи до 380—420° С. Находящиеся внутри смесителя слабонаклонные стержни рассекают и несколько задерживают падающий сверху вниз поток теплоносителя и вызывают интенсивное перемешивание его и жидкого сырья. На поверхности стенок смесителя отлагается кокс, но он непрерывно сбивается потоком теплоносителя, поэтому смеситель остается чистым. Далее смоченный сырьем теплоноситель проходит через двойной конусный распределитель и падает вниз в виде двух кольцевых концентрических потоков на поверхность сплошного слоя теплоносителя в основной части реактора.

Через эту часть реактора теплоноситель проходит с небольшой скоростью в течение 6—8 мин. За это время сырье, покрывающее тонкой пленкой гранулы теплоносителя, успевает при температуре 510—520° С полностью разложиться с образованием кокса, который остается на поверхности гранул, и паровой фазы. Образующиеся пары выводятся из средней и нижней частей реактора. Для предупреждения закоксовывания трубопровода, по которому выводятся пары, их охлаждают в трубопроводе до 390° С струей более холодного нефтепродукта и подают далее во фракционирующую колонну для разделения на газ, фракции до 200, 200—350, 350—500° С и тяжелый остаток, который возвращается в реактор в смеси со свежим сырьем. Массовое соотношение потоков теплоносителя и сырья на входе в смеситель составляет примерно 14—15 : 1.

В нижней части реактора поток кокса продувается паром (2—3% от всего сырья), затем кокс из реактора попадает в дозатор парлифта 1. В системе должно циркулировать более или менее постоянное количество кокса с частицами определенного размера, поэтому часть кокса выводят из системы как товарный кокс, а часть наиболее крупных частиц (примерно 5% от общего потока) измельчают. Для сортировки кокса и служит классификатор. Фракционный состав кокса, циркулирующего в системе и выводимого из нее, характеризуется следующими данными (в %):

Фракция, мм:	Циркулирующий кокс	Выводимый кокс
мелкая (до 3) . . .	3—6	15—25
средняя (3—10) . . .	80—83	28—32
крупная (более 10) .	12—15	45—53

Чтобы получить тепло для процесса коксования, часть кокса в коксонагревателе сжигают, подавая необходимое для этого количество воздуха. Температуру в нагревателе поддерживают в пределах 570—625° С, давление 0,08 МПа (0,8 кгс/см²).

Контактное коксование на порошкообразном коксовом теплоносителе. При коксовании на порошкообразном коксе (процесс разработан ВНИИ НП и МИНХ и ГП им. акад. И. М. Губкина) теплоноситель нагревается в «кипящем» слое. Небольшие размеры частиц теплоносителя (не более 2 мм) позволяют сравнительно легко его транспортировать по трубопроводам и создавать «кипящий» слой. При этом осуществляется интенсивный теплообмен между теплоносителем и коксуемым сырьем с большой поверхностью контакта. На рис. 67 приведена принципиальная схема такой установки. Основной аппарат — реактор. В него поступает нагретый теплоноситель в количестве, в 6—8 раз превышающем количество подаваемого сырья. Теплоноситель приводится в «кипящее» состояние, которое поддерживается на определенном уровне водяным паром и парами продуктов коксования. В слой нагретого теплоносителя сырье распыливается и равномерно распределяется на поверхности теплоносителя и откоксовывается на нем. Газы и дистиллятные пары через циклоны в верхней части реактора поступают на разделение в ректификационную колонну. Теплоноситель нагревается в кипящем слое до 590—650° С при сжигании части кокса.

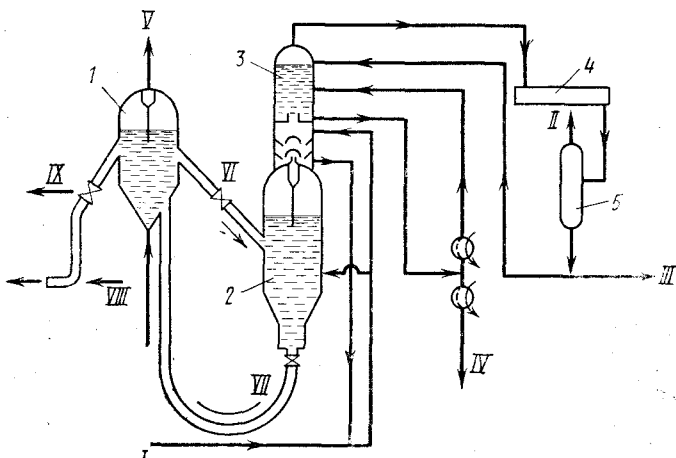


Рис. 67. Принципиальная схема установки коксования на порошкообразном коксовом теплоносителе:

1 — нагреватель кокса; 2 — реактор; 3 — ректификационная колонна; 4 — конденсатор; 5 — газосепаратор. Линии: I — сырье; II — газ; III — бензиновая фракция; IV — газойль на каталитический крекинг; V — горячие дымовые газы в котел-утилизатор; VI — кокс; VII — воздух; VIII — вода; IX — товарный кокс (теплообменники не показаны)

Воздух подается в нагреватель воздуходувками высокого давления через воздушный коллектор. Продукты горения выходят че-

рез циклоны в верхней части нагревателя и поступают в котел-утилизатор. Имеются устройства для дожигания окиси углерода. Избыточное давление над слоем кокса равно 0,04—0,08 МПа (0,4—0,8 кгс/см²), скорость газового потока 0,5—0,7 м/с. Общий расход водяного пара равен 0,6 т/т свежего сырья. Из этого количества 30% составляет пар низкого давления и 70% — пар давления 1,2—4,0 МПа (12—40 кгс/см²). Размеры частиц кокса в процессе коксообразования регулируются избирательным выводом более крупных частиц через вертикальные отвеиватели. В нижнюю часть отвеивателя подается со скоростью 0,6—3 м/с газ, выводящий мелкие зерна кокса в коксонагреватель; более крупные частицы кокса выводятся из системы как готовый продукт. Его охлаждают водой до требуемой температуры, при которой его можно транспортировать воздухом, не опасаясь самовозгорания.

Условия процесса, выход и качество продуктов

В табл. 4 приведена характеристика сырья и материальные балансы различных вариантов коксования.

Таблица 4

Характеристика процессов коксования

Показатели	Коксование в кубах (крекинг-остаток из смеси грозненских и туркменских нефтей)	Коксование в необогреваемых камерах (гудрон из самотлорской нефти)		Коксование на коксовом теплоносителе (гудрон из ромашкинской нефти)	
		режим № 1	режим № 2	гранулированным	порошкообразном
Характеристика сырья:					
выход на нефть, %	—	16,3	30,0	29,0	29,0
плотность d_4^{20}	1,050	0,999	1,015	1,007	1,028
коксуемость, %	24	15,9	19,3	18,2	20,0
содержание серы, %	<1,0	2,4	3,6	2,9	3,2
Температура процесса, °С	380—400	485	485—490	490—510	510—530
Выход, %:					
газа (C ₁ —C ₄)	9,5	7,6	8,5	14,4	14,6
дистиллятов	49,5	66,4	61,5	61,9	60,0
в том числе:					
C ₅ —180°С (C ₅ —200)	(17,0)	10,6	9,5	(15,8)	(20,0)
180—350°С (200—350)	(16,5)	38,8	30,0	} (46,1)	(40,0)
выше 350°С	16,0	17,0	22,0		
потери	3,0	3,0	3,0	2,5	3,0
кокса	38,0	23,0	27,0	21,2	22,4
в том числе:					
товарного	38,0	23,0	27,0	14,7	16,2
сжигаемого	—	—	—	6,5	6,2

Характеристики продуктов, полученных при коксовании гудрона плотностью $d_4^{20} = 1,000$ из девонских нефтей типа туймазинской, приведены ниже:

<i>Коксование в кубах</i>	<i>Замедленное коксование</i>	<i>Контактное коксование на коксовом теплоносителе</i>	
		<i>гранулированным</i>	<i>порошкообразном</i>

Состав газа, %

Сероводород и двуокись углерода	7,2	7,2	7,2	8,0
Водород	0,4	0,6	0,8	1,0
Метан	31,6	30,0	27,0	27,0
Этан-этиленовая фракция	19,8	21,0	25,0	25,0
Пропан-пропиленовая фракция	24,8	25,0	25,0	23,0
Бутан-бутиленовая фракция	16,2	16,2	15,0	16,0
Сумма C _n H _{2n}	14,0	15,0	25,0	32,0

Фракция C₅—200°С

Плотность d ₄ ²⁰	0,760	0,760	0,773	0,775
Иодное число, гI ₂ /100 г	90—105	95—110	150	150
Октановое число (по моторному методу без ТЭС)	63	63	66	66
Содержание серы, %	0,49	0,53	0,60	0,6

Фракция 200—350°С

Плотность d ₄ ²⁰	0,863	0,865	0,875	0,890
Температура застывания, °С	—16	—15,—20	—15	—11,—15
Иодное число, гI ₂ /100 г	43,3	42,0	50—70	70—90
Цетановое число	41,0	42,0	43,0	40—45
Коксуемость, %	0,04	0,04	0,10	0,10
Содержание серы, %	1,9	1,3	1,3	1,9

Фракция 350—500°С

Плотность d ₄ ²⁰	0,899	0,930	0,940	0,950
Температура застывания, °С	20	23	27	27
Коксуемость, %	0,09	0,30	0,40	0,50
Содержание серы, %	1,9	2,3	2,3	2,3
Вязкость условная ВУ ₅₀	1,8	2,0	2,4	2,4

Кокс

Выход летучих, %	5—7	6,5—10,5	0,4—3,0	3,4—3,0
Содержание серы, %	4,0	4,0	4,0	4,0
Зольность, %	0,5—0,8	0,5—0,8	0,6—1,0	0,6—1,0
Гранулометриче-				

ский состав* —
содержание
(в %) гранул ве-
личины, мм:

более 25	96—98	40—60	—	—
8—25	—	15—20	—	—
5—15	—	—	50—60	—
2—15	—	—	20—25	—
0—25	2—4	—	—	—
0—8	—	30—50	—	—
0—2	—	—	20—25	100

* Определен после прокаливания при 1300° С в течение 5 ч.

Из приведенных данных видно, что выход товарного кокса при коксовании крекинг-остатка значительно больше, чем при коксовании гудрона. При использовании наиболее массового сырья — гудрона выход товарного кокса при контактных процессах коксования меньше, чем при процессах замедленного коксования. Это объясняется в основном тем, что кокс-теплоноситель в контактных процессах нагревается за счет сжигания части кокса (до 6% на сырье). Выход газа и дистиллятных фракций при контактных процессах, так же как содержание в них непредельных углеводородов, больше, чем при замедленном коксовании и коксовании в кубах. Для увеличения выхода товарного кокса при контактных процессах рекомендуется использовать сырье, коксуемость которого не ниже 20%, а теплоноситель нагревать в потоке дымовых газов, получаемых сжиганием газообразного или жидкого топлива.

Благодаря простоте конструкции и обслуживания, высокой производительности и возможности получать все продукты коксования (в том числе и кусковой электродный кокс) удовлетворительного качества установки замедленного коксования наиболее распространены для коксования тяжелых нефтяных остатков. Одна установка замедленного коксования производительностью 600 тыс. т/год перерабатывает столько сырья, сколько батарея, состоящая из 80—100 кубов периодического действия. Однако выход кокса на этих установках меньше, а его качество (по содержанию влаги и летучих) хуже, чем кокса, получаемого в кубах (подробнее о качестве кокса см. выше).

Обычно в коксе содержится в 1,5—2 раза больше серы, чем в сырье. Высокосернистые коксы применяют для сульфидирования руд и концентратов цветных металлов, что способствует их отделению от нежелательных примесей и увеличивает их выход. Чаще всего наличие в коксе серы и тяжелых металлов (особенно ванадия при изготовлении электродов) вредно. В таких случаях применяют кокс, полученный из малосернистых нефтей, или прибегают к очистке (облагораживанию) высокосернистых коксов, полученных при переработке сернистых и высокосернистых нефтей. Для удаления гетероэлементов, в частности серы, требуются довольно жесткие условия. Так, температура обессеривания сернистых коксов составляет 1400—1600° С. Напомним, что для исполь-

зования в электродной промышленности даже малосернистый кокс должен пройти стадию прокаливания при 1100—1300° С.

Коксы с высокомолекулярной упорядоченной структурой и специального качества получают графитацией при 2200—2800° С — превращением кристаллитов в кристаллы трехмерной упорядоченности (графит). При прокалке кокса выделяются сероводород, элементная сера, водород и газообразные углеводороды. Выход кокса при прокалке составляет 88—98%. Прокалку осуществляют в печах разного типа: горизонтальных вращающихся печах (ГВП), печах с вращающимся подом (МП) и вертикальных печах.

Истинная плотность кокса при температурах 1000—1400° С увеличивается медленно, от 1400 до 2100° С она снижается с 2,12—2,14 до 2,04—2,10 г/см³, выше 2100° С истинная плотность снова начинает возрастать, достигая предельного значения 2,25 г/см³ при 2500° С и выше, когда кокс приобретает кристаллическую форму графита.

В последнее время исследуют и испытывают в промышленности новые процессы, в том числе двухступенчатое коксование сернистого сырья, при котором остаток выше 350° С от первой ступени подвергают коксованию на второй ступени с получением 11—12% кокса высокого качества*. Обессеривание сернистых коксов можно проводить и водородом при 800° С под давлением до 1 МПа (10 кгс/см²) или синтез-газом (смесью СО и Н₂) при 700° С и выше. В последнем случае сернистые соединения кокса и сероводорода катализируют карбонилирование металлов и способствуют получению кокса с меньшим содержанием серы и металлов. При этом гидрообессеривание можно совместить с получением синтез-газа, обрабатывая кокс кислородом (воздухом) и водяным паром при 700—1000° С.

§ 21. ПИРОЛИЗ

Пиролиз нефтяного и особенно газового сырья протекает при более высоких температурах (650—1100° С) и меньших давлениях, чем термический крекинг под давлением или коксование. При пиролизе наряду с продуктами распада образуются продукты синтеза, состоящие как из простых ароматических углеводородов (бензола, толуола и ксилола), так и из высокомолекулярных многоядерных соединений (нафталина, антрацена, фенантрена и их производных). В результате по сравнению с термическим крекингом и коксованием при пиролизе возрастает выход газа с большим содержанием непредельных углеводородов, а жидкие продукты переработки получают более ароматизированные и служат для получения ароматических углеводородов.

Работы Д. И. Менделеева, Н. Д. Зелинского и других русских ученых показали, что в результате пиролиза получают ценные

* Бочарова Т. И., Смидович Е. В., Ландо М. О. Двухступенчатое коксование сернистого сырья. — Химия и технология топлив и масел, 1973, № 3, с. 6—9.

продукты. Однако из-за общей отсталости царской России промышленное осуществление этого процесса шло медленно. Заводские установки были разнохарактерны и несовершенны. Пиролизные заводы ранее предназначались для получения из нефти газа для освещения и отопления и поэтому назывались нефтегазовыми. При пиролизе керосина стали получать более 10% легких ароматических углеводородов, и за процессом постепенно закрепилось другое название — ароматизация нефти. Впоследствии, с развитием нефтегазовой, химической, металлургической и других отраслей промышленности, большое значение помимо ароматических углеводородов приобрели пиролизный газ с высоким содержанием олефинов, малозольный кокс и зеленое масло.

Основными аппаратами установок пиролиза были печи русско-го инженера Пиккеринга с вертикальными шамотными ретортами и газогенераторы с насадкой из огнеупорного кирпича. В дальнейшем пиролиз осуществляли в трубчатых печах, оснащенных контрольно-измерительными приборами и регуляторами, значительно облегчавшими труд рабочих. Сейчас эти установки потеряли промышленное значение, так как себестоимость получаемых на них ароматических углеводородов значительно выше, чем получаемых на установках для каталитического риформинга.

Установки пиролиза

В связи с увеличением спроса на синтетические и полимерные материалы резко возросло производство низших олефинов (особенно этилена) и ароматических углеводородов — важнейших видов сырья для нефтехимической и химической промышленности. Основной процесс производства этилена и других олефинов — пиролиз нефтяного и газового сырья. Для получения необходимого количества этилена созданы установки мощностью от 200 до 450 тыс. т/год (по этилену).

В процессе пиролиза бензина (нафты) получают пирогаз (по C_4 включительно), пиробензин ($C_5 - 190^\circ C$), пироконденсат — тяжелое масло (выше $190^\circ C$) и пар. Современные установки пиролиза очень сложны. Основными частями их являются: печи, секции конденсации, абсорбции H_2S и CO_2 , секции осушки, сжижения, группа колонн для выделения отдельных фракций и углеводородов, узел закалочного охлаждения, оборудование для обеспечения холода и регенерации тепла и др. На современных установках пиролиз углеводородов сырья осуществляют в трубчатых печах с повышенной теплонапряженностью и малым временем пребывания сырья в зоне реакции. На установках предусмотрено максимальное использование тепла и получение пара высокого давления — до 12 МПа (120 кгс/см^2), применяемого для привода турбокомпрессоров и пара среднего давления, используемого для разбавления и нагрева сырья пиролиза.

Разделение пирогаза проводится конденсационно-ректификационным методом. Технологическая схема его имеет узлы выделения:

водорода при 4,5 МПа (45 кгс/см²); метановой фракции при 3,5 МПа (35 кгс/см²); этан-этиленовой фракции при 2,8—2,9 МПа (28—29 кгс/см²); пропан-пропиленовой фракции при 1,8 МПа (18 кгс/см²); бутилен-дивинильной фракции и фракции углеводородов С₅. На этой же установке этан-этиленовую фракцию каталитическим гидрированием очищают от ацетилена и затем из нее при давлении 2 МПа (20 кгс/см²) с применением низких температур выделяют этилен (концентрацией 99,9%), а этан возвращают в качестве сырья для пиролиза в самостоятельных печах.

Аналогично, но при более высоких температурах и давлении 1,2 МПа (12 кгс/см²) из пропан-пропиленовой фракции выделяют пропилен (концентрацией 99,9%). Дивинил из бутилен-дивинильной фракции выделяют двухступенчатой экстрактивной ректификацией с водным раствором ацетонитрила (или другим способом). Из фракции С₅ можно выделить изопрен и циклопентадиен. Переработку пиробензина с получением из него бензола в последнее время ведут по схеме двухступенчатого гидрирования и последующего гидродеалкилирования содержащихся в гидрогенизате ароматических углеводородов. В ряде случаев из пиробензина фракционированием можно выделить высокоароматизированный высокооктановый компонент автомобильного бензина.

Мощность установки и выбор сырья определяются его ресурсами и экономическими показателями процесса. Выход этилена — основного продукта пиролиза — зависит от состава сырья и применяемого режима. Наибольший выход этилена получается при пиролизе этана (до 80%), с увеличением молекулярной массы сырья выход этилена снижается до 22%, а выход побочных продуктов увеличивается (табл. 5).

Таблица 5

Примерные показатели пиролиза разного сырья (с рециркуляцией)

Показатели	Сырье						
	этан	пропан	н-бутан	бензин		рафинат *	дизельная фракция **
				мягкий режим	жесткий режим		
Характеристика сырья:							
плотность (жидкости), кг/м ³	373	506	583	713	713	720	835
пределы выкипания, °С	—	—	—	45—171	45—171	66—177	220—335
Условия процесса:							
температура, °С	835	820	835	840	880	850	810
водяной пар/сырье (масс.)	—	0,4/1	0,5/1	0,6/1	0,7/1	0,6/1	1,1/1
Выход, % (масс.):							
газа	16,0	29,2	24,3	16,5	17,5	20,7	13,7
этилена	78,0	44,0	36,5	29,8	32,8	28,8	22,0

Показатели	Сырье						
	этан	пропан	н-бутан	бензин		рафинат*	дизельная фракция**
				мягкий режим	жесткий режим		
фракции C ₃	2,5	15,6	18,2	16,2	13,5	17,4	13,8
фракции C ₄	2,0	2,7	7,9	11,2	8,2	9,1	8,3
в том числе:							
C ₄ H ₆	—	1,4	2,7	3,3	4,2	3,0	4,3
пиробензина (C ₅ — 200° С)	1,5	8,5	13,1	20,8	22,0	21,6	20,2
пироконденсата (выше 200° С)	—	—	—	5,5	6,0	2,4	22,0
Расход сырья для производства этилена, тыс. т/год	562	1023	1233	1510	1372	1563	2045

* С установок риформинга бензина.

** С установок атмосферной перегонки нефти.

Существенные недостатки печей (необходимость остановок для выжигания кокса, большая металлоемкость, в том числе и высококачественных легированных сталей) явились причиной поисков других методов пиролиза. За последнее время интенсивно изучены и опробованы термодетальный пиролиз, особенно в псевдооживленном слое теплоносителя, гомогенный пиролиз в токе водяного пара, предварительно перегретого до 2000° С, а также пиролиз углеводородного сырья в условиях конденсации паров таких металлов, как кадмий, цинк и свинец. В последнем случае количество тепла, передаваемого парами металлов сырью, составляет 1257—1885 кДж/кг (300—450 ккал/кг), тогда как для водяных паров эта величина не превышает 628,5 кДж/кг (150 ккал/кг) (при перепаде температур теплоносителя с 1000 до 700° С).

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Особенностью каталитических процессов является применение катализаторов — веществ, ускоряющих (или замедляющих) ход реакций, приводящих к образованию новых, часто не содержащихся в исходном сырье углеводородов и веществ. Любой каталитический процесс протекает в более мягких условиях (при более низких температуре и давлении), чем термический, при этом осуществляются даже те реакции, которые не протекают в условиях чисто термического процесса.

Обычно катализатор состоит из активного вещества, определяющего протекание нужных реакций, нанесенного на вещество-носитель (большей частью окись алюминия), обладающее большой поверхностью. В ряде случаев в катализатор добавляют вещества, которые улучшают показатели каталитических процессов (так называемые промоторы). Катализатор работает не столько внешней поверхностью частиц (гранул), сколько внутренней — внутренней поверхностью очень велика. Название катализатора определяется процессом, в котором его применяют, например катализатор риформинга, крекинга и т. д.

Технико-экономические показатели каждого каталитического процесса зависят не только от свойств катализатора, но и от качества сырья и технологического режима процесса. Способность катализатора увеличивать скорость желательных реакций и сохранять неизменными малые скорости нежелательных называется его избирательностью (селективностью). Важной характеристикой катализатора является также активность, которую принято оценивать по выходу из сырья целевого продукта. Так, при каталитическом крекинге активность катализатора оценивают по выходу бензина (целевого продукта) из сырья.

Катализатор применяют в стационарном (без перемещения) или подвижном (циркуляция в системе) состоянии. В обоих случаях он постепенно стареет — частично теряет свою активность, и избирательность его ухудшается. Это нормальное старение, оно неустранимо и ускоряется с увеличением жесткости условий процесса. Наряду с нормальным старением катализатора может происходить быстрое его старение. Обычно это случается при резком нарушении технологического режима, особенно при повышении температуры.

На многие катализаторы вредно влияет также наличие в сырье соединений, содержащих серу, азот и тяжелые металлы (V, Ni и др.), а иногда и воды.

Восстановление активности и частично избирательности катализатора достигается регенерацией, сущность которой в большинстве случаев заключается в удалении (выжиге) кокса, отлагающегося на нем в процессе работы. Кроме того, применяют метод постепенного повышения температуры в реакторе, особенно для неподвижного катализатора, а для систем с циркулирующим катализатором — добавление свежего катализатора в количестве, компенсирующем его потери в системе.

Каталитические процессы позволяют удалять нежелательные примеси, например сернистые соединения, и преобразовывать отдельные углеводороды для получения продуктов, отличающихся по своим качествам от продуктов, полученных при первичной переработке и термических процессах.

§ 22. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Каталитический крекинг представляет собой процесс превращения высококипящих нефтяных фракций в базовые высокооктановые компоненты авиационных и автомобильных бензинов и в средние дистилляты.

Промышленные процессы каталитического крекинга основаны на контактировании сырья с активным катализатором в условиях, при которых значительная часть сырья превращается в бензин и другие легкие продукты. При реакции крекинга на катализаторе образуются углеродистые отложения, которые резко снижают его активность, в данном случае крекирующую способность. Для восстановления активности катализаторы регенерируют — выжигают углеродистые отложения (обычно называемые коксом) в среде воздуха.

Существует много систем и типов установок каталитического крекинга. Наиболее распространены установки с циркулирующим катализатором, движущимся в потоке, особенно в псевдооживленном («кипящем») слое.

Каталитический риформинг — широко применяемый процесс получения высокооктановых бензинов из низкооктановых бензиновых фракций. Риформинг бензина или его фракций в сочетании с различными методами выделения ароматических углеводородов, например экстракцией растворителями, позволяет получать ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы и высшие), используемые в нефтехимической и химической промышленности.

Процессы каталитического риформинга основаны на контактировании сырья с активным катализатором, обычно содержащим платину; выход риформата колеблется от 63 до 85% от сырья. Для поддержания активности катализатора его регенерируют. Важной особенностью каталитического риформинга является то, что он про-

текает не только при высоких температурах и давлениях, но и в среде водородсодержащего газа. Водород, образующийся при различных реакциях риформинга, удаляется из системы в виде избыточного количества водородсодержащего газа. Высокое содержание водорода в водородсодержащем газе (до 80% об.) позволяет использовать его в гидрогенизационных процессах, особенно при гидроочистке дизельных топлив.

Гидрогенизационные процессы — процессы, протекающие в среде водорода при повышенных температурах и давлениях. В зависимости от их назначения можно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей получать высококачественные нефтепродукты, выход и качество которых изменяются в зависимости от степени деструкции и преобладающих реакций. Наибольшее значение из этих процессов имеет гидроочистка различных фракций и продуктов.

Гидроочистка нефтяных дистиллятов и продуктов является одним из наиболее распространенных каталитических процессов, особенно на предприятиях, перерабатывающих сернистые и высокосернистые нефти. Процесс протекает под давлением 3—5 МПа (30—50 кгс/см²) и в среде водорода. Основная цель гидроочистки нефтяных дистиллятов и продуктов — уменьшение содержания в них серосодержащих и других вредных соединений. В условиях промышленного процесса происходит их разрушение, и они в преобразованном виде (сероводород и аммиак) удаляются из системы вместе с газом.

Процессы гидроочистки основаны на контактировании нефтяных дистиллятов и продуктов с находящимися в стационарном или подвижном состоянии активным катализатором, обычно алюмокобальтмолибденовым или алюмоникельмолибденовым. Процесс протекает при повышенных давлениях и температурах в среде водорода в условиях, при которых 95—99% исходного сырья превращается в очищенный продукт или дистиллят (гидрогенизат). Одновременно образуются незначительные количества бензина, сероводорода и аммиака.

Деалкилирование — важный процесс для получения бензола из толуола и ксилолов. Он, как и другие гидрогенизационные процессы, протекает в среде водорода.

Полимеризация. В зависимости от исходного сырья, катализатора и режима процесса количество получаемого полимеризата может изменяться в широких пределах. Установки для полимеризации на нефтеперерабатывающих заводах в последнее время обычно используют для получения сырья для нефтехимической промышленности и реже — компонента бензина.

Алкилирование — процесс, в результате которого изопарафиновые углеводороды соединяются с олефиновыми, при этом образуются более высококипящие изопарафиновые углеводороды, являющиеся высокооктановым компонентом авиационного и автомобильного бензинов. Применяют и другие виды алкилирования, в том числе алкилирование ароматических углеводородов олефиновыми

(например, алкилирование бензола этиленом с получением этилбензола или алкилирование бензола пропиленом с получением изопропилбензола).

До недавнего времени применялось лишь каталитическое алкилирование изобутана бутиленами в присутствии катализатора — серной или фтористоводородной кислоты. Сейчас работают установки алкилирования изобутана сырьем, содержащим не только бутилены, но и этилен, пропилен и даже амилены.

Процессы алкилирования различаются сырьем, катализаторами, производительностью и особенно конструктивным оформлением. Характерными особенностями процесса алкилирования при использовании в качестве катализатора серной кислоты являются низкая температура реакции и необходимость поддерживать в реакционной зоне высокое соотношение изобутана и олефинов. Суммарный выход алкилата из олефинового сырья составляет в зависимости от его качества и режима от 1,5 до 1,8 единиц на каждую единицу объема сырья. Эти же факторы влияют на качество получаемого алкилата. Значение и объем процесса алкилирования возрастают по мере увеличения производства высокооктановых автомобильных бензинов с малым содержанием ТЭС.

Изомеризация — процесс превращения сравнительно низкооктановых парафиновых углеводородов (преимущественно C_5 — C_6 или их смесей) в соответствующие изопарафиновые углеводороды с более высоким октановым числом. На промышленных установках изомеризации с различными катализаторами, в том числе алюмоплатиновыми, в соответствующих условиях получают до 97% (от сырья) изомеризатов. Процесс изомеризации протекает в среде водорода; катализатор, так же как в других процессах, периодически регенерируют.

Изомеризаты используют наряду с алкилатами для приготовления высокосортных бензинов, компаундируя их с высокоароматизированными бензинами каталитического крекинга и риформинга.

Новые каталитические процессы. В последнее время большое внимание уделяется изучению новых процессов, в частности *диспропорционирования*. Основой этого процесса является получение из двух молекул одного углеводорода двух других молекул, в одной из которых на один атом углерода меньше, а в другой — на один атом больше, чем в исходной, например: $2C_3H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_4H_8$. Процесс ведут при 66—260°С, давлении 1,4—4,1 МПа (14—41 кгс/см²) и высокой скорости подачи сырья — от 10 до 100 ч⁻¹. Диспропорционирование идет с большой селективностью: сумма выходов этилена и бутиленов достигает 97% от превращенного пропилена, а его конверсия — до 45%. Диспропорционирование можно использовать и для получения бензола из толуола ($2C_7H_8 \rightarrow C_6H_6 + C_8H_8$) вместо менее экономичного процесса деалкилирования толуола.

Кроме новых каталитических процессов в промышленной практике применяют комбинирование ряда процессов на одной установке (например, гидрокрекинга и каталитического риформинга). Это

позволяет получать из низкооктанового сырья высокооктановый бензин с большим содержанием не только ароматических (благодаря риформингу), но и изопарафиновых углеводородов (благодаря гидрокрекингу). При этом процесс гидрокрекинга проходит без привлечения водорода извне.

§ 23. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ

Различают каталитический крекинг двух типов: проводимый в присутствии катализаторов — твердых частиц пористого вещества определенного химического состава и строения и проводимый не только в присутствии катализаторов, но и в среде водорода при высоком давлении — до 30 МПа (300 кгс/см²) и несколько сниженной температуре (гидрокрекинг).

Каталитический крекинг по сравнению с термическим характеризуется меньшим выходом метана, этана и олефинов, большим выходом углеводородов C₃ и C₄, а также бензинов с повышенным содержанием ароматических и изопарафиновых углеводородов. В этом заключается главное преимущество каталитического крекинга перед термическим. В качестве катализаторов крекинга обычно применяют алюмосиликаты. В последнее время стали широко применять цеолитсодержащие (кристаллические алюмосиликаты) катализаторы с добавлением редкоземельных металлов.

Основное назначение каталитического крекинга — получение высокооктанового компонента автомобильного, реже авиационного бензина. Этот процесс позволяет получать светлые нефтепродукты с наибольшим выходом при переработке любых нефтей. Кроме целевого продукта — бензина на установках каталитического крекинга получают газ, каталитические газойли (легкие, выкипающие до 350° С, и тяжелые — с началом кипения выше 350° С) и кокс, отлагающийся на катализаторе и выжигаемый при регенерации.

Важным показателем работы установок каталитического крекинга является глубина крекинга (глубина превращения сырья), показывающая, какое количество сырья превратилось в бензин, газ и кокс. Таким образом, глубина превращения равна 100 минус выход газойля (в %). При однократном крекинге глубина превращения обычно не превышает 55%, а при глубоких формах крекинга (с рисайклом) она достигает 80% (масс.). Иногда применяют показатель «коэффициент эффективности крекинга», который является отношением суммарного выхода дебутанизованного бензина и фракции C₄ к глубине превращения сырья, выраженной в тех же единицах. Значение коэффициента эффективности крекинга обычно составляет 0,75—0,80.

Основные реакции каталитического крекинга

При контакте нефтяного сырья с катализатором в условиях крекинга образуются газ, бензин, кокс, а также жидкие продукты с температурой начала кипения выше температуры конца кипения

бензина. Эти продукты являются результатом следующих основных реакций.

— **Расщепление углеводородов** с образованием более легких молекул: например, от молекулы *n*-бутилбензола отщепляется *n*-бутильный радикал и образуются бензол и бутилен. При распаде молекул цетана $C_{16}H_{34}$ получаются наряду с другими углеводородами C_8H_{18} и C_8H_{16} . С повышением температуры скорость расщепления углеводородов сильно возрастает, что позволяет регулировать этот показатель изменением температуры в реакторе и направлять процесс в сторону увеличения или уменьшения выхода желательных продуктов.

— **Дегидрогенизация.** При этой реакции от молекул углеводорода отщепляются только молекулы водорода. Примером может служить каталитическая реакция дегидроциклизации нафтенного углеводорода метилциклогексана C_7H_{14} , от молекулы которого отщепляются три молекулы водорода и образуется молекула толуола. Часть выделяющегося при дегидрогенизации водорода присоединяется в процессе каталитического крекинга к олефиновым углеводородам, в результате чего в бензинах каталитического крекинга уменьшается содержание непредельных углеводородов.

— **Изомеризация** характеризуется изменением расположения атомов внутри молекулы без изменения общего их числа в молекуле. При изомеризации нормальных парафиновых углеводородов получаются углеводороды разветвленного строения: например, из *n*-пентана — изопентан.

— **Гидрогенизация.** При этой реакции к молекулам сырья присоединяется водород и образуются новые соединения, более насыщенные водородом; например, олефиновый углеводород октилен, присоединяя молекулу водорода, превращается в октан по уравнению: $C_8H_{16} + H_2 \rightarrow C_8H_{18}$.

Реакция гидрогенизации весьма распространена и возможна не только с олефинами, но и с углеводородами других классов (например, получение циклогексана при гидрогенизации бензола).

— **Полимеризация.** При этой реакции две или несколько молекул соединяются, образуя одну, более крупную молекулу. Например, две молекулы этилена C_2H_4 при полимеризации дают более высококипящий углеводород — бутилен C_4H_8 . В результате полимеризации из газообразных олефиновых углеводородов (этилена, пропилена, бутиленов) образуются углеводороды большей молекулярной массы вплоть до твердых веществ. При крекинге скорость распада парафиновых углеводородов растет с повышением их молекулярной массы. При обычных температурах каталитического крекинга — 450—520°С катализаторы практически не действуют на легкие парафиновые углеводороды — пропан и бутан, высококипящие же парафиновые углеводороды подвергаются глубоким превращениям. Так, скорость крекинга цетана $C_{16}H_{34}$, температура кипения которого 287°С, приблизительно в 13 раз больше скорости крекинга гептана C_7H_{16} , температура кипения которого 98°С. Образующиеся при распаде нормальных парафиновых углеводородов оле-

фины изомеризуются, часть их насыщается водородом и превращается в парафиновые углеводороды разветвленной структуры меньшей молекулярной массы, чем исходный нормальный парафиновый углеводород. Олефины подвергаются каталитическому крекингу значительно легче, чем парафиновые углеводороды. Для них характерны реакции расщепления, изомеризации, полимеризации и присоединения водорода. Протекают также реакции, которые приводят к образованию из олефинов ароматических углеводородов и высококипящих соединений.

Каталитический крекинг нафтенowych углеводородов протекает с большими скоростями, чем парафиновых, и дает больше легких жидких продуктов крекинга и меньше газа. Кроме того, при отщеплении атомов водорода от молекул нафтенowych углеводородов образуется довольно много ароматических углеводородов. Богатые нафтенowymi углеводородами дистилляты являются ценным сырьем каталитического крекинга. Из них получают бензина больше и лучшего качества, чем из дистиллятов такого же фракционного состава, выделенных из парафинистых нефтей.

Ядра ароматических углеводородов термически устойчивы и при 450—500°С расщепляются в весьма небольшой степени. Молекулы же ароматических углеводородов с боковыми парафиновыми цепями крекируются легко: у них связи разрываются главным образом в месте присоединения боковой цепи к бензольному ядру. В условиях каталитического крекинга наиболее устойчивы ароматические углеводороды, молекулы которых не содержат боковых цепей, и парафиновые углеводороды нормального строения. Углеводороды с тем же числом атомов углерода в молекуле, но других гомологических рядов — олефиновые, нафтенowe, ароматические с длинными боковыми цепями — менее устойчивы и крекируются легче.

Катализаторы крекинга

Первыми катализаторами крекинга были кислые глины (монтмориллониты); их заменили более активными и селективными аморфными кислыми и кристаллическими алюмосиликатными катализаторами. Основными компонентами этих катализаторов являются окись алюминия (от 10 до 48,8%) и окись кремния; кроме того, в них содержатся окислы кальция, магния, натрия и других металлов. Аморфные и кристаллические (цеолитсодержащие) катализаторы изготавливают в виде шариков диаметром 3—5 мм или микросферических частиц с удельной поверхностью 105—440 м²/г (в зависимости от марки и сорта), удельным объемом пор 0,35—0,90 см³/г, средним диаметром пор 56—135·10⁻¹⁰ м (5,6—13,5 нм) и индексом активности 30—55. Эти данные показывают, что катализаторы обладают большими поверхностями и объемом пор.

Цеолиты — кристаллические алюмосиликаты обладают исключительно большой активностью, поэтому их применяют в смеси с

аморфными катализаторами (15—20% цеолитов). Но даже и в таком виде они значительно превосходят аморфные катализаторы, и применение их в нефтепереработке дает значительный экономический эффект. Основными элементами строения цеолитов, определяемыми типом исходного минерала, являются полости, соединенные между собой окнами или каналами. На рис. 68 показана структура одного из цеолитов. Пересечения сетей пор и полостей способствуют лучшему диффузионному обмену между парами сырья и продуктов реакции. Наибольшее промышленное применение получили синтетические цеолиты формы X и Y с размером полостей (окон) около 1 нм. Они обладают такой же кристаллической структурой, что и фожазит (природный цеолит).

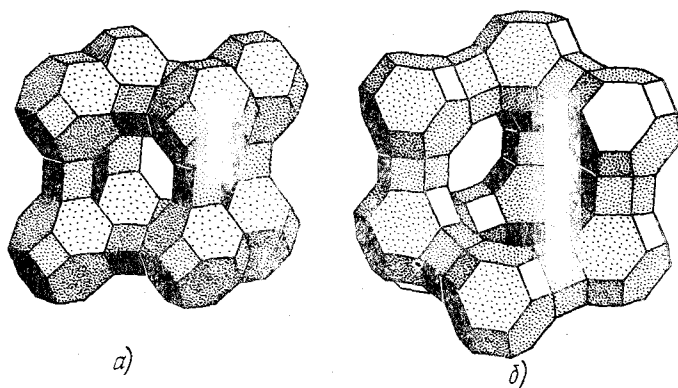


Рис. 68. Структура цеолита типа А (а) и фожазита (б)

Цеолиты содержат катионы, способные вступать в реакции обмена с другими катионами. Некоторые катионные формы, особенно содержащие трехвалентные ионы редкоземельных элементов (церия и др.), обладают большой стабильностью даже при высоких температурах и в присутствии водяного пара, который быстро отравляет аморфный алюмосиликатный катализатор.

Катализаторы имеют различный состав (табл. 6). В основном они состоят из окиси алюминия (9,7—48,8% для шариковых и 10—36% для микросферических) и окиси кремния (49,5—90% для шариковых и 63—88,1% для микросферических); кроме того, содержится немного окислов кальция, натрия и других металлов.

В последнее время наблюдается тенденция к увеличению доли окиси алюминия в цеолитсодержащих катализаторах, так как при этом повышается их теплопроводность; последнее желательно для передачи тепла (выделяющегося при выжиге кокса в регенераторе) в реактор для проведения эндотермических реакций крекинга. Увеличить содержание в катализаторе окиси алюминия можно, тонко диспергируя (размеры кристаллов меньше 10 мкм) небольшую часть (10—20%) активного компонента кристаллического цеолита

Таблица 6

Характеристика алюмосиликатных катализаторов крекинга

Показатели	Аморфные			Кристаллические — цеолитсодержащие							
	шариковые		микро- сфериче- ские	шариковые				микро- сфериче- ские			
	стан- дартный	Д-1		РСГ-2	АШНЦ-3	ЦЕОКАР-2	Д-5	Д-8	РСГ-2ц	Д-5	XZ-36
Химический состав, % (масс.):											
Al ₂ O ₃	10,36	9,70	15,54	10,80	10,00	12,00	48,80	13,00	14,90	36,00	
SiO ₂	87,15	90,00	83,52	87,06	84,70	85,00	49,50	84,29	88,10	63,00	
Fe ₂ O ₃	0,63	—	0,18	0,20	0,20	—	0,20	0,13	0,05	0,09	
Cr ₂ O ₃	—	0,15	—	—	—	0,15	—	—	—	—	
РЗЭ (Re ₂ O ₃) *	—	—	—	—	3,5	2,50	1,20	—	—	—	
CaO	1,54	—	0,58	0,80	1,1	0,10	—	1,70	—	—	
Na ₂ O	0,32	0,27	0,18	До 0,60	До 0,30	0,27	0,27	0,88	0,05	0,07	
Насыпная плотность, кг/м ³	785	740	710	До 700	До 710	670	830	640	490	550	
Средний диаметр частиц, мм	3—6	3—6	—	3—6	3—4	3,5	—	—	—	—	
Удельный объем пор, мл/г	0—375	0,350	0,590	0,530	0,500	0,46	0,35	0,47	0,90	0,60	
Удельная поверхность, м ² /г	187	195	416	264	263	200	105	245	440	270	
Индекс активности	32,3	30,0	42,0	48,7	49,0	43,0	52,0	48	—	89	
» стабильности	25,6	—	32,5	51,4	50,0	—	—	51,6	—	—	
Средний диаметр пор, 0,1 нм	80,2	72,0	56,0	80,0	77,0	92,0	135,0	76,4	—	—	

* Редкоземельные элементы (Re).

в содержащей кремний матрице (обычно алюмосиликагеле, глине и др.). Выполняя роль поглотителя тепла в регенераторе, матрица в то же время отводит тепло от цеолита, обладающего термической чувствительностью, т. е. оказывает влияние как на стабильность, так и на активность чистого цеолита. Эти свойства цеолитсодержащих катализаторов резко улучшаются при введении в них окисей редкоземельных элементов, например церия.

Рассмотрим основные свойства алюмосиликатных катализаторов для крекинга нефтяного сырья.

Активность. При каталитическом крекинге нефтяных дистиллятов целевым продуктом является бензин, выходом которого (в %) и принято оценивать каталитическую активность катализатора. Для синтетических катализаторов она составляет: для аморфных 30—42%, для цеолитсодержащих 43—55% (имеется в виду бензин с температурой конца кипения 195—204°С). Часто вместо выражения «активность» применяют выражение «индекс активности», под которым понимают выход бензина (в % масс.) при каталитическом крекинге эталонного сырья в стандартных условиях.

При снижении активности (в системах с подвижным катализатором) добавляют свежие порции катализатора, и тогда устанавливается определенный уровень его активности. Таковую активность принято называть равновесной. При недостаточной активности катализатора снижается глубина превращения сырья. Ее можно увеличить повышением температуры и давления, усилением циркуляции катализатора и уменьшением подачи сырья. Однако при малых активности и избирательности катализатора такая регулировка режима может привести к снижению производительности и ухудшению технико-экономических показателей работы установки.

Избирательность. Избирательность (селективность) катализаторов крекинга нефтяных дистиллятов определяется отношением выхода бензина к выходу кокса и газа или (в отдельных случаях) отношением выхода кокса или газа при работе на данном катализаторе к выходу кокса или газа при работе на стандартном катализаторе при тех же условиях процесса и степени превращения сырья.

Старение. Как уже отмечалось, нормальное старение с постепенным снижением активности катализатора и без существенного изменения его избирательности неустранимо. Оно ускоряется с увеличением жесткости условий процесса и объясняется действием высоких температур и водяного пара, а также аммиака, сероводорода, сернистого газа и накоплением на катализаторе окислов металлов (железа, меди, никеля, ванадия, натрия и др.).

Совместное действие высокой температуры и водяного пара приводит к значительному снижению общей активности катализатора. Поэтому при каталитическом крекинге на синтетических алюмосиликатных катализаторах надо поддерживать условия, не приводящие к большому отложению кокса и перегревам катализатора во время регенерации. Это особенно важно при использовании кристаллических катализаторов. Вместе с тем надо избегать очень малого отложения кокса на катализаторе, так как в этом случае из-за

недостатка тепла, выделяющегося при выжиге кокса, нельзя добиться устойчивой работы регенератора и реактора. Содержание кокса на катализаторе при выходе из реактора должно составлять 1,5—1,8%, а после регенерации 0,2—0,3% для аморфного и не более 0,05% для цеолитсодержащего катализатора. Снижение активности закоксуванного катализатора, особенно цеолитсодержащего, объясняется блокировкой участков цеолита в матрице катализатора.

Общим признаком структурных изменений для всех катализаторов является возрастание их насыпной плотности. Изменяются и другие их физико-химические свойства, что видно из следующих данных для свежих и равновесных (после 2000 ч работы) катализаторов АШНЦ-3 и аморфного:

	Свежий АШНЦ-3 аморф- ный		Равновесный АШНЦ-3 аморф- ный	
Насыпная плот- ность, кг/м ³ . . .	689	690	703	785
Содержание целевой фракции (3—5 мм), % (масс.)	87,7	95,3	82,6	80,0
Удельный объем пор, мл/г	0,532	0,524	0,506	0,375
Удельная поверх- ность, м ² /г	264	363	242	187
Индекс активности .	48,7	38,6	48,5	32,5
» стабильности	51,4	28,8	51,5	25,6
Средний диаметр пор, 10 ⁻¹⁰ м	80,0	57,8	83,6	80,2

Наряду с повышением насыпной плотности в равновесном катализаторе повышается средний диаметр пор и снижаются их удельная поверхность и удельный объем, а также индексы активности и стабильности. Характерно, что ухудшение качества цеолитсодержащих катализаторов по сравнению со свежими значительно меньше, чем аморфных. Так, активность катализатора АШНЦ-3 снижается только на 0,2%, а аморфного — на 6,1%.

— Сырье и продукты процесса

— **Сырье.** Сырьем каталитического крекинга являются различные дистиллятные фракции, получаемые при атмосферной и вакуумной перегонке нефти. Если установка каталитического крекинга предназначена для получения компонента базового авиационного бензина, то используют более легкое сырье — дистиллят с пределами выкипания 220—360°С и относительной плотностью 0,83—0,87. Если на установке получают компонент автомобильного бензина, то применяют тяжелое дистиллятное сырье с пределами выкипания 300—550°С и относительной плотностью 0,87—0,93. Кроме того, применяют сырье так называемого промежуточного состава, представляющее собой смесь разных дистиллятов, получаемых не толь-

ко при первичной переработке нефти (атмосферной и вакуумной перегонке), но и при вторичных процессах топливного и масляного производства. Такое сырье можно применять только для получения компонента автомобильного бензина. В последнее время делаются попытки перерабатывать малозольные мазуты и деасфальтизаты.

Сырье не должно содержать фракций, выкипающих до 190°С, так как они при каталитическом крекинге практически не изменяются и при попадании в бензин снижают его октановое число. Важной характеристикой сырья является коксуемость; чем она выше, тем больше кокса образуется при крекинге. Высокий выход кокса может привести к перегрузке регенератора и снижению производительности установки. Поэтому следует помнить, что по мере углубления отбора вакуумного дистиллята при вакуумной перегонке мазута коксуемость его увеличивается; кроме того, в нем увеличивается содержание соединений, понижающих активность катализатора (органические соединения, содержащие серу и азот, а также металлорганические соединения железа, никеля, ванадия и меди). Эти соединения содержатся в больших количествах в тяжелых фракциях перегонки сернистых и особенно высокосернистых нефтей.

Переработка сырья, содержащего вредные примеси, связана с рядом осложнений: усилением коррозии аппаратуры и оборудования, увеличением отложения кокса на катализаторе, что приводит к уменьшению выхода бензина и снижению производительности установки. Соединения, содержащие металлы, попадают в дистилляты при вакуумной перегонке вследствие как заноса в верхнюю часть колонны капелек гудрона, в котором они концентрируются, так и летучести некоторых соединений при высоких температурах. Поэтому при подготовке сырья надо тщательно следить за работой вакуумной колонны, а иногда и снижать температуру конца кипения вакуумного дистиллята, служащего сырьем установок каталитического крекинга.

Обычно коксуемость сырья должна быть не выше 0,25%. Если регенератор имеет запас мощности по выжигаемому коксу, то можно перерабатывать сырье с коксуемостью до 0,7%. Важно, чтобы на установку не поступало обводненное сырье. При переработке такого сырья нарушается технологический режим: повышается давление в реакторе, нарушается циркуляция катализатора, увеличивается скорость паров в ректификационной колонне, ухудшается качество получаемых продуктов. Иногда это может привести даже к аварийной ситуации на установке. Химический состав сырья также влияет на выход и качество продуктов каталитического крекинга.

Поступающее в реактор сырье должно быть свежим, т. е. подаваться на установку извне или вместе с каталитическим газойлем, который получается в процессе крекинга. Этот газойль (рисайкл) может также поступать в реактор самостоятельно. Применение активных цеолитсодержащих катализаторов позволило резко снизить расход рисайкла, а в ряде случаев даже отказаться от него.

Продукты каталитического крекинга. На установках каталитического крекинга получают (в % масс.): газа, содержащего водород и легкие углеводороды по C_4 включительно, — до 20; высокооктанового компонента автомобильного бензина — до 60; кокса — от 2,5 до 8; остальное (за исключением потерь) — легкий и тяжелый газойли. На некоторых установках получают нестабильный бензин, который направляют на газоразделение. Кроме того, для производства базового авиационного компонента получают лигроин и полимер, а также промежуточный продукт — мотобензин, подвергаемый каталитической очистке на второй ступени.

Жирный газ. Его состав характеризуется значительным содержанием углеводородов изостроения, особенно изобутана, что повышает ценность газа как сырья для дальнейшей переработки. Примерный состав жирного газа при каталитическом крекинге легкого и тяжелого дистиллятного сырья следующий (в % масс.):

	Легкое сырье	Тяжелое сырье
Водород	0,80	13,65
Метан	3,20	
Этилен	0,25	
Этан	2,40	
Пропилен	10,75	13,30
Пропан	11,70	10,85
Изобутилен	1,00	3,65
<i>n</i> -Бутилены	12,00	11,50
Изобутан	23,40	19,75
<i>n</i> -Бутан	5,80	8,75
Амилены	7,20	18,55
Изопентан	15,50	
<i>n</i> -Пентан	6,00	
Итого	100,0	100

В этих данных не учтены водяной пар, сероводород и инертные газы, содержащиеся в разных количествах в газах каталитического крекинга.

Жирный газ с установок каталитического крекинга и нестабильный бензин для удаления легких газов поступают в абсорбционно-газофракционирующую установку (АГФУ). Кроме стабильного бензина на АГФУ получают пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую и пентан-амиленовую фракции. Пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции используют в качестве сырья для полимеризации и алкилирования с получением компонентов бензина или для нефтехимических процессов (пропан и бутан можно также использовать в качестве бытового топлива).

Нестабильный бензин. Из него после стабилизации получают стабильный компонент, который используют для приготовления высокооктановых автомобильных и авиационных бензинов.

Легкий каталитический газойль. По сравнению с продуктами аналогичного фракционного состава, полученными при первичной перегонке нефти, легкий каталитический газойль (дистиллят с н. к. 175—200 и к. к. 320—350° С) имеет более низкое цетановое число

(до 25), повышенное содержание серы (примерно как в нефти) и ароматических углеводородов (до 55%) и содержит непредельные углеводороды. Однако температура застывания этих газойлей значительно ниже, чем исходного сырья каталитического крекинга. При более жестком режиме, а также увеличении рециркуляции его выход сокращается, возрастает содержание ароматических углеводородов и снижается цетановое число.

Легкий каталитический газойль используют как сырье для получения технического углерода (сажи), компонент для получения сортовых мазутов и для других целей. В качестве компонента дизельного топлива его используют лишь в том случае, если компоненты дизельного топлива первичной перегонки имеют большее, чем требуется по норме, цетановое число и меньшее содержание серы. В некоторых случаях легкий каталитический газойль подвергают экстракции; рафинатный слой с меньшим содержанием ароматических углеводородов и более высоким цетановым числом используют как компонент дизельного топлива, а экстрактивный с большим содержанием ароматических углеводородов — как хорошее сырье для производства сажи.

Тяжелый каталитический газойль является остаточным жидким продуктом каталитического крекинга. Качество его зависит в основном от технологического режима и температуры конца кипения легкого газойля. В нем часто содержится много механических примесей — катализаторной мелочи. Серы в тяжелом газойле обычно содержится больше, чем в исходном сырье для крекинга. Тяжелый каталитический газойль используют для приготовления сортовых и топочных мазутов, а также в качестве сырья для производства сажи.

— Основные факторы процесса

В зависимости от вида перерабатываемого сырья и системы или типа установки, а также состава и свойств катализатора процесс можно вести при различном технологическом режиме. Основными факторами процесса каталитического крекинга являются температура, давление, объемная скорость подачи сырья и кратность циркуляции катализатора.

Каталитический крекинг практически на установках всех типов протекает при 470—535°С и давлении 0,13—0,28 МПа (1,3—2,8 кгс/см²), а регенерация катализатора — в атмосфере воздуха (в некоторых случаях с добавлением кислорода) или в смеси его с продуктами сгорания при 540—680°С и 0,13—0,31 МПа (1,3—3,1 кгс/см²).

Температура в реакторе. Выход бензина при повышении температуры сначала увеличивается, достигает максимума и при дальнейшем росте температуры уменьшается вследствие глубокого разложения ранее образовавшихся углеводородов. С повышением температуры усиливаются реакции распада и увеличивается скорость вторичных реакций дегидрирования нафтеновых углеводородов в

ароматические. Это приводит к увеличению содержания ароматических и непредельных углеводородов в газе и бензине. При этом в газе возрастает содержание углеводородов C_1-C_3 и снижается содержание C_4 . Октановое число бензина с повышением температуры увеличивается. Повышение температуры приводит также к увеличению соотношения выходов бензина и кокса и дезактивации катализатора с утратой его кристаллической структуры.

Давление в реакторе. Повышение давления оказывает действие, обратное повышению температуры, — снижает выход бензина, газов C_1-C_3 , олефиновых и ароматических углеводородов. В последнее время наметилась тенденция к увеличению давления до 0,21—0,28 МПа (2,1—2,8 кгс/см²) и соответственно повышению температуры. Одновременно повышаются давление и температура (до 700—760°С) в регенераторе, что способствует более полному выжигу кокса.

Объемная скорость подачи сырья. Напомним, что объемной скоростью называют отношение объема сырья, подаваемого в реактор за 1 ч, к объему катализатора в зоне крекинга. Выражают ее в м³/(м³·ч) или ч⁻¹. На установках с циркулирующим микросферическим катализатором используют понятие «массовая скорость», так как плотность слоя катализатора в реакционном объеме изменяется в широких пределах в зависимости от скорости паров, проходящих через слой катализатора, и его гранулометрического состава.

Объемная скорость может быть подсчитана для свежей загрузки реактора либо для общей загрузки, т. е. с учетом рециркулирующего сырья (рисайкла). Обычно в качестве рециркулирующего сырья используют газойли каталитического крекинга. С уменьшением объемной скорости глубина превращения (крекинга) возрастает вследствие увеличения времени пребывания углеводородных фракций в реакторе, т. е. более продолжительного контакта их с катализатором. При применении катализатора повышенной активности легко крекируемое сырье можно перерабатывать при более высоких значениях объемной скорости — до 3—5 ч⁻¹ и выше.

Кратность циркуляции катализатора. В системах для каталитического крекинга с циркулирующим микросферическим катализатором на каждую тонну поступающего в реактор сырья вводят 6—10 т регенерированного катализатора, а на установках с крупнозернистым катализатором (частицы диаметром 3—5 мм) — от 3 до 4 т (в зависимости от конструкции установки). Это отношение называют массовой кратностью циркуляции катализатора. Иногда его выражают в объемных единицах и называют объемной кратностью циркуляции катализатора. Значение объемной кратности циркуляции больше, чем массовой.

Следует различать кратность циркуляции катализатора, отнесенную к свежему сырию, и отнесенную ко всей загрузке реактора (свежее сырье плюс рисайкл). Естественно, что в последнем случае при сохранении количества циркулирующего катализатора кратность меньше. Изменяя кратность циркуляции катализатора, можно

регулировать температуру в реакторе, а также длительность пребывания катализатора в реакционном объеме и степень закоксованности катализатора, отводимого из реактора. При прочих равных условиях с увеличением кратности катализатора глубина крекинга увеличивается, а закоксованность катализатора уменьшается, хотя общий выход кокса от сырья возрастает. Это объясняется тем, что образующееся количество кокса приходится на большее количество циркулирующего катализатора.

Кратность циркуляции катализатора является важным показателем технологического режима, влияющим не только на режим процесса каталитического крекинга, но и на мощность и размеры (при проектировании) воздуходувок-компрессоров, катализаторопроводов, охлаждающих змеевиков в регенераторе и некоторых других устройств.

Глубина превращения. Выше отмечалось, что глубина превращения (в %) равна 100 минус выход (от сырья) газойлей. Если хотя бы достигнуть более глубокого превращения и получить из сырья больше бензина, то крекингу подвергаются не только исходное сырье, но и часть образующихся газойлевых фракций. В последнее время свежее сырье и газойли стали подавать в реактор отдельно.

Однако увеличение глубины превращения требует больших энергетических затрат и, что особенно важно, приводит к снижению производительности установок по исходному сырью. Это имеет большое значение при использовании малоактивных катализаторов. С применением же активных цеолитсодержащих катализаторов, когда количество рисайкла резко снижается (а в отдельных случаях он даже исключается), производительность установки изменяется мало.

Промышленные установки каталитического крекинга

Изменяя технологический режим, а также используя разные сырье и катализатор, можно в весьма широких пределах изменять выход и качество получаемых продуктов. В табл. 7 приведены примерные показатели работы установок каталитического крекинга на алюмосиликатных катализаторах.

Приведенные данные показывают эффективность применения цеолитсодержащих катализаторов, особенно содержащих окислы редкоземельных элементов.

Процесс каталитического крекинга стали внедрять в промышленность в конце 30-х гг. Это были установки Гудри со стационарным слоем аморфного катализатора, сложной и дорогой системой автоматического управления. С тех пор процесс каталитического крекинга непрерывно совершенствуется. Установки Гудри были вытеснены более экономичными и менее сложными системами с подвижным циркулирующим слоем катализатора. В промышленности стали эксплуатировать установки двух типов: на установках первого типа каталитический крекинг сырья и регенерация катализатора осуществляются в сплошном, медленно опускающемся слое

Таблица 7

Примерные показатели каталитического крекинга на алюмосиликатных катализаторах

Катализатор	Характеристика сырья			Условия процесса			Выход, % (масс.)						
	класс нефти	плотность d_4^{20}	пределы кипения (90% об.), °С	температура в реакторе, °С	объемная скорость, ч ⁻¹	кратность циркуляции, кг/кг	сухого газа (C ₁ -C ₃)	газов C ₄	бензина C ₅ -195°С	газолей			Глубина превращения, % (масс.)
										легкого	тяжелого	кокса + потори	
<i>Подвижный слой</i>													
Аморфный:													
стандартный	II	0,920	345—500	470	1,0	3,0	12,6	10,4	26,1	21,0	23,3	6,6	55,7
Д-1	I	0,879	204—487	479	2,0	3,9	6,7	8,6	34,0	47,2	3,5	52,8	
Кристаллический (цеолитсодержащий):													
Цеокар-2	I	0,867	До 478	490	1,5	3,0	20,2		51,9	18,2	4,4	5,3	77,4
АШНЦ-3	II	0,920	345—500	490	2,0	3,0	18,1		40,7	22,2	14,0	5,0	63,8
АШНЦ-6	I	—	—	—	—	—	20,3		51,9	22,8		5,0	77,2
Д-5	I	0,891	204—479	477	1,75	3,8	7,1	6,9	45,1	24,3	9,1	4,8	66,6
Д-8	I	0,882	188—503	479	1,75	3,9	9,6	10,2	51,7	22,0	5,6	3,6	72,4
<i>Псевдооживленный слой</i>													
Аморфный, РСГ-2	II	0,920	345—500	490	2,0	6—7	20,5		31,1	21,8	20,4	6,2	57,8
Кристаллический (цеолитсодержащий):													
РСГ-2Ц	II	0,920	345—500	490	3,0	6—7	20,7		43,1	18,4	12,5	5,3	69,1
Д-9	II	0,927	212—463	515	—	9,8	7,6	7,2	40,6	31,8	6,1	6,7	62,1
XZ-36	II	0,890	196—523	493	1,0	—	4,9	4,1	51,0	13,0	24,9	2,1	62,1

Примечание. Октановое число (без ТЭС) большинства бензинов составляет: 80,2—82,6 по моторному методу, 90,4—92,3 по исследовательскому (для катализаторов Д-5 и Д-9 соответственно 93,6 и 94,7).

шарикового катализатора (диаметр 3—6 мм); на установках второго типа процессы каталитического крекинга и регенерации катализатора протекают в «кипящем» (псевдооживленном) слое порошкообразного или микросферического катализатора. Большое значение для совершенствования установок первого типа имело пневмотранспортирование катализатора с одним подъемом его (реактор над регенератором), впервые в мире осуществленное на установке 43-1 в г. Грозном.

В дальнейшем аморфные алюмосиликатные катализаторы были заменены кристаллическими (цеолитсодержащими). Вскоре стали применять установки нового типа — двухступенчатые: в первой ступени крекинг происходит в восходящем потоке в катализаторо-

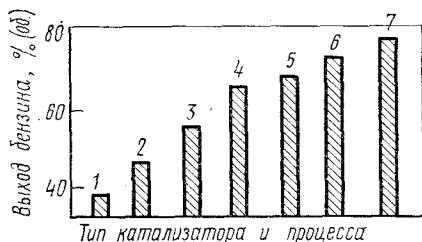


Рис. 69. Повышение выхода бензина при каталитическом крекинге в псевдооживленном слое по мере совершенствования процесса:

1 — при использовании аморфного катализатора; 2—7 — при использовании цеолитсодержащего катализатора (2 — в начале его появления; 3 — при промышленном его производстве в 1974 г.; 4 — при крекинге в восходящем потоке; 5, 6 — при крекинге гидроочищенного сырья с расходом водорода соответственно 35 и 90 м³/м³ сырья; 7 — с максимальной рециркулирующей газовой каталитического крекинга)

приводе после контакта с нагретым сырьем (эту ступень часто называют крекингом в лифт-реакторе), во второй ступени — в ограниченном объеме псевдооживленного («кипящего») слоя. Иногда ограничиваются крекингом только в восходящем потоке (лифт-реакторе). Широкому применению установок последнего типа в значительной степени способствовало использование высокоактивных цеолитсодержащих катализаторов. Наконец, в последнее время стали применять установки с практически полным дожигом окиси углерода не в котлах-утилизаторах, а непосредственно в регенераторах. Совершенствуется также конструкция аппаратуры и оборудования на этих установках, а также катализаторы и технология процесса (рис. 69).

Установки с подвижным слоем шарикового катализатора. Установка с подвижным слоем шарикового катализатора (рис. 70) состоит из двух основных частей — нагревательно-фракционирующей и реакторной. Назначение нагревательно-фракционирующей части — нагрев и испарение сырья, а также разделение продуктов крекинга. Главное назначение реакторной части — непрерывная подача катализатора в реактор, осуществление реакций каталитического крекинга, пневмотранспорт катализатора и регенерация закоксованного катализатора. В нагревательно-фракционирующей части установки применяются обычные для нефтеперерабатывающих заводов аппаратура и оборудование. В реакторной части имеется специфическое оборудование.

Реактор предназначен для непрерывного контактирования паров сырья с горячим катализатором. Он состоит из трех частей:

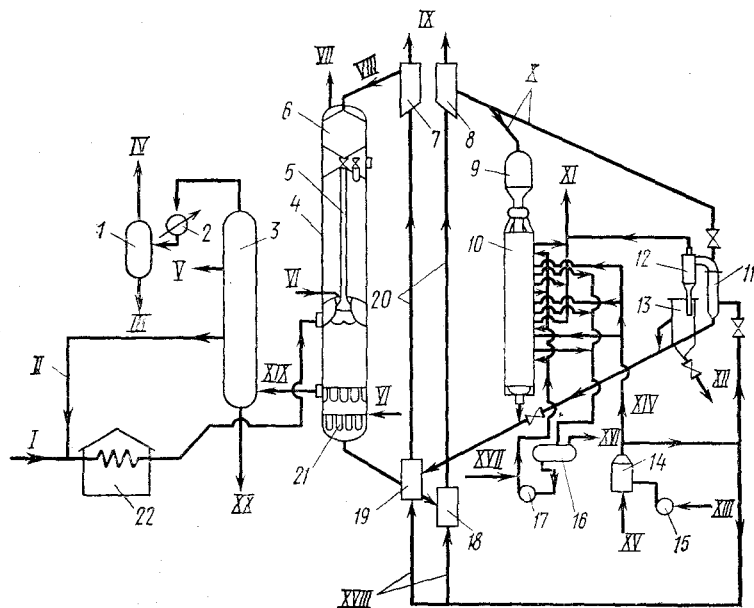
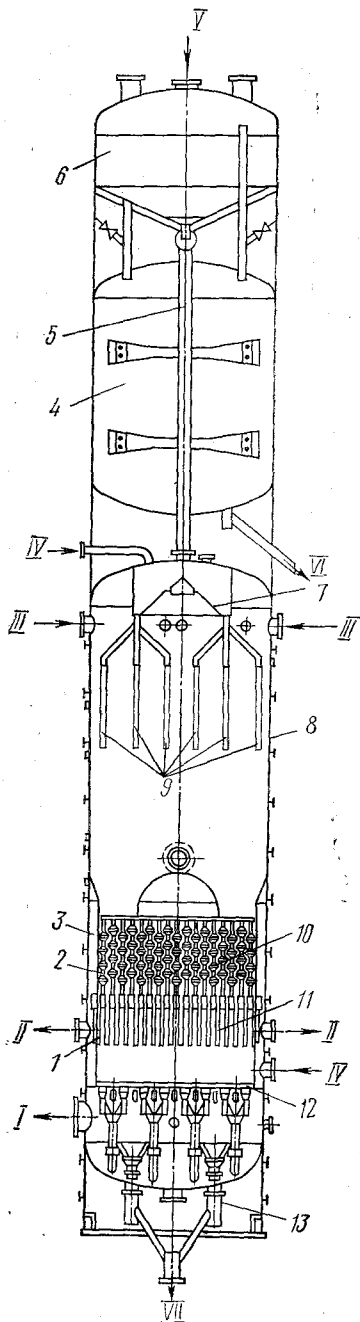


Рис. 70. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга дистиллятного сырья с подвижным шариковым катализатором:

1 — газосепаратор; 2 — конденсатор-холодильник; 3 — ректификационная колонна; 4 — реактор; 5 — напорный стоик для сыпания катализатора; 6 — бункер для катализатора; 7 — бункер пневмотранспорта для регенерированного катализатора; 8 — бункер пневмотранспорта для закоксованного катализатора; 9 — бункер для закоксованного катализатора; 10 — регенератор; 11 — сепаратор-отвешиватель; 12 — циклонный сепаратор; 13 — бункер для катализаторной крошки (мелочи); 14 — топка для нагрева воздуха смешиванием с продуктами сгорания топлива; 15 — воздуходувка (на схеме одна); 16 — паровой барабан (отделитель пара); 17 — насос для подачи горячей воды, циркулирующей через змеевики регенератора; 18, 19 — дозаторы для катализатора; 20 — стволы пневмотранспорта; 21 — распределительная решетка; 22 — печь (бункер для свежего катализатора с предварительным его нагревом, а также ввод деаэрированной котельной воды для компенсации потерь в системе в паровой барабан и ряд насосов на схеме не показаны). Линии: I — сырье; II — подача рециркулята; III — бензин на стабилизацию; IV — углеводородный газ; V — легкий газойль; VI — ввод водяного пара; VII — вывод паров при продувке реактора паром; VIII — регенерированный катализатор; IX — вывод дымовых газов с бункеров пневмотранспорта; X — закоксованный катализатор; XI — сброс дымовых газов из регенератора в атмосферу; XII — вывод катализаторной крошки (мелочи); XIII — прием воздуха; XIV — вывод нагретого воздуха; XV — подача топлива в топку; XVI — вывод пара; XVII — подача горячей воды для циркуляции через змеевики регенератора; XVIII — подача нагретого воздуха в смеси с дымовыми газами в дозаторы пневмотранспорта; XIX — продукты реакций из реактора в ректификационную колонну; XX — вывод тяжелого газойля

верхней — бункера 6 для катализатора (рис. 71), средней — промежуточной емкости 4 (для разгрузки катализатора по линии VI во время ремонта установки) и реакционной зоны, где протекают реакции крекинга. Деталь секции для разделения паров и катализатора показана на рис. 72.

Регенератор предназначен для регенерации катализатора. В регенератор катализатор поступает сверху через бункер 1 (рис. 73) и, спускаясь по рукавам, равномерно распределяется по горизонтальному сечению аппарата, заполненному по всей высоте катализатором. Воздух, необходимый для поддержания горения кокса в регене-



раторе, поступает в воздушные короба каждой секции (показан воздушный короб 2 второй секции) и, выходя из-под желобов, входит слой катализатора каждой секции, а продукты горения через газовые короба 3 — в дымовую трубу. Для предупреждения чрезмерного повышения температуры в регенераторе между воздушными и газовыми коробами расположены, начиная с четвертой секции, охлаждающие змеевики 4, в которые подается химически очищенная деаэрированная (лишенная воздуха для предупреждения коррозии) вода.

Катализатор после выжига кокса проходит через выравнивающее устройство 5, обеспечивающее равномерное движение катализатора по поперечному сечению регенератора, и затем по трубе 6 отводится из нижней части аппарата к дозатору пневмоподъемника. Назначение нижней секции — охлаждение катализатора до требуемой температуры. Здесь находится охлаждающий змеевик с большой поверхностью. Часть тепла, выделяющегося при сжигании кокса, поглощается водой, непрерывно прокачиваемой через трубы охлаждающих змеевиков. Во избежание быстрого отложения солей на внутренних поверхностях труб змеевиков и их коррозии применяют химически очищенную и деаэрированную воду, расход которой должен в 5—6 раз превышать количе-

Рис. 71. Схема реактора установки каталитического крекинга с подвижным шариковым катализатором:

1 — переточные трубы; 2 — трубы с колпачками для отвода паров; 3, 4 — емкость для катализатора; 5 — напорный стояк для катализатора; 6 — бункер для катализатора; 7 — верхнее распределительное устройство для катализатора; 8 — корпус реактора; 9 — удлинитель (для изменения реакционного объема); 10 — секция для разделения паров и катализатора; 11 — переточные трубы; 12 — тарелка распределительного устройства; 13 — нижнее распределительное устройство для катализатора. Линии: I — вывод пара (от пропарки катализатора); II — вывод продуктов реакции (кроме кокса на катализаторе); III — ввод сырья; IV — ввод водяного пара; V — ввод регенерированного катализатора; VI — вывод катализатора при разгрузке емкости; VII — вывод закоксованного катализатора

ство образующегося пара, который применяют на этой же и других установках завода. Бесперебойная эксплуатация регенератора — одно из основных условий нормальной работы установки.

Для нормальной эксплуатации установки необходимо, чтобы содержание кокса в катализаторе, поступающем из реактора в регенератор, составляло 1,5—1,8%, а в регенерированном, выходящем из регенератора, — не более 0,3% на аморфном и 0,05% — на кристаллическом. Температура в регенераторе должна быть не выше 680°С. Для требуемой глубины регенерации начало горения кокса надо обеспечить в первой секции регенератора, а выжиг 45—50% кокса — в 1—4-й секциях. Это достигается также четким регулированием процесса при подаче воздуха в секции регенератора и воды в его змеевики. Надо следить за тем, чтобы не образовывалось много окиси углерода СО, так как это может привести к ее догоранию и резкому повышению температуры в системе (до 1100°С) и, как следствие этого, — к аварии и выводу из строя катализатора. Если началось догорание (дожиг) СО, то надо срочно выключить реактор, прекратить доступ воздуха в регенератор (сначала в те секции, где наблюдается резкий подъем температуры), а если этого недостаточно, подать в пневмоподъемник пар.

Пневмотранспорт катализатора. На установках каталитического крекинга подъем отработанного (из реактора в регенератор) и регенерированного (из регенератора в реактор) катализатора осуществляется смесью воздуха и дымовых газов. Способ передвижения сыпучих материалов в виде взвеси в газоздушном потоке носит название пневмотранспорта. Система пневмотранспорта на описываемой установке включает: воздуходувки, топки под давлением для нагрева воздуха, воздуховоды, загрузочные устройства — дозаторы, стволы пневмоподъемников, сепараторы с циклонами, бункер-подогреватель, катализаторопроводы, устройство для удаления мелочи.

Топки под давлением предназначены для нагрева воздуха, нагреваемого в регенератор и пневмоподъемники. Каждая топка представляет собой горизонтальный аппарат цилиндрической формы, состоящий из камеры сгорания топлива и камеры смешения холодного воздуха с горячими дымовыми газами. Режим работы пневмоподъемника поддерживается таким, чтобы скорость движения гранул катализатора не превышала 15 м/с. Дальнейшее увеличение скорости вызывает усиленный износ катализатора вследствие интенсивного соударения его гранул и ударов их о стенки. Резкое снижение скорости может привести к прекращению подъема катализатора и падению его вниз — так называемому завалу катализа-

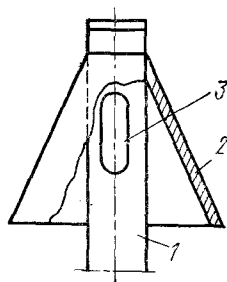


Рис. 72. Деталь секции для разделения паров и катализатора (см. рис. 71, поз. 10):

1 — патрубкок; 2 — колпачок; 3 — прорезь для вывода паров

тора с забивкой дозатора и прекращением циркуляции катализатора.

Дозатор (рис. 74) является частью пневмоподъемника. Его ствол состоит из отдельных звеньев и по высоте имеет два тормозных участка с увеличенным диаметром. Конец ствола входит в бункера-сепараторы, где катализатор отделяется от пыли и смеси

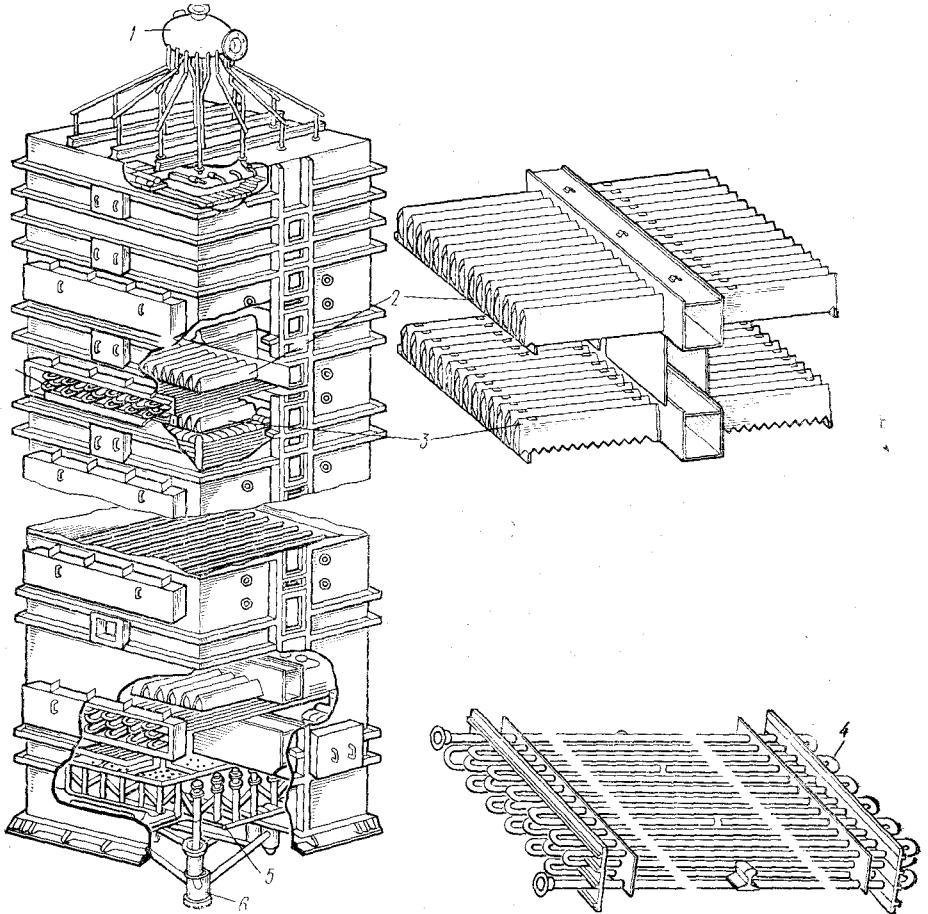


Рис. 73. Схема регенератора с конструктивными элементами

воздуха с дымовыми газами. Катализатор остается в бункере-сепараторе, а катализаторная пыль уносится горячей смесью воздуха с дымовыми газами в мультициклон, установленный в верхней части бункера. Контроль за работой системы пневмотранспорта ведется по давлению воздуха в дозаторе.

При циркуляции шарики катализатора в системе частично разрушаются и в циркулирующем потоке накапливается мелочь — обломки гранул и фракции катализатора до 2 мм в поперечнике. Для обеспечения нормальной работы установки содержание крошки в катализаторе не должно превышать 1,5%. Повышенное содержание крошки способствует зависанию или завалу катализатора и нарушению режима, а также увеличению расхода катализатора. Часть закоксованного катализатора и дымовых газов направляется в сепаратор-отвеиватель, из которого мелочь — частицы катализатора размером 1,5—2 мм — выводится из системы.

Количество катализаторной мелочи может увеличиваться при повышении скорости в подъемниках, подаче на установку катализатора, содержащего влагу (его нужно предварительно подсушивать), а также при низком качестве катализатора или прорыве змеевика в регенераторе, попадании влаги на раскаленный катализатор и его разрушении. Наблюдение за работой отвеивателя и анализ катализатора, выводимого из системы, позволяют обнаружить накопление мелочи и принять меры для устранения причин, вызвавших разрушение катализатора.

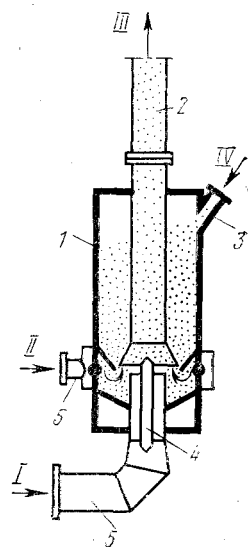


Рис. 74. Схема дозатора пневмоподъемника:

1 — корпус; 2 — стояк пневмоподъемника; 3 — штуцер для ввода катализатора; 4 — направляющая пластина; 5 — штуцер для ввода воздуха в смеси с дымовыми газами. Линии: I — ввод основного количества воздуха; II — ввод дополнительного количества воздуха (для автоматического регулирования работы пневмоподъемника); III — вывод катализатора; IV — ввод катализатора

Высокооктановый компонент автомобильного бензина получают при работе установки в одну ступень, авиационный (базовый) бензин — в две ступени. На первой ступени при крекинге более легкого сырья получают моторный бензин (к. к. = 230—240° С), который во второй ступени подвергают каталитической очистке. В процессе очистки качество бензина улучшается, повышается содержание ароматических углеводородов и, следовательно, октановое число бензина, а также стабильность благодаря снижению содержания в нем непредельных углеводородов. Вторая ступень крекинга проводится при более жестком режиме на отдельной установке или периодически (по мере накопления мотобензина) на той же установке.

Показатели каталитического крекинга (с получением авиационного бензина) значительно улучшаются при переходе с аморфных катализаторов на кристаллические. Кроме того, выход компонента авиационного бензина увеличивается при переходе с сырья из сернистых парафинистых нефтей на сырье из малосернистых нефтей (48,1%), особенно нафтенных (53,7%). Эффективность применения кристаллических катализаторов при переработке этих нефтей видна из данных о выходе базового компонента авиационного бен-

зина (если принять за 100% выход его при применении аморфного катализатора и переработке сырья из парафинистых сернистых нефтей):

Сырье, полученное при переработке нефтей:	Катализатор	
	аморфный	кристаллический
парафинистых сернистых	100	170
парафинистых малосернистых	117	230
нафтеновых малосернистых	130	255

Установки с псевдооживленным слоем микросферического катализатора. Особенностью этой системы является осуществление превращений углеводородов в слое мелких частиц твердого катализатора (основная часть размером 20—160 мкм), энергично и непрерывно перемешиваемых в реакторе восходящим потоком паров сырья и продуктов реакции. Регенерация катализатора проводится в отдельном аппарате — регенераторе также в слое взвешенных частиц катализатора, но в потоке воздуха в смеси с дымовыми газами. Каково поведение мелких частиц катализатора при прохождении через него снизу вверх потока паров или газов? При небольшой скорости их движения заметного перемешивания частиц в слое катализатора не наблюдается. По мере увеличения скорости газового (парового) потока частицы начинают отделяться друг от друга и энергично перемешиваться. Образующийся при этом слой катализатора с довольно четко обозначенным уровнем взвешенных в газе твердых частиц напоминает кипящую жидкость. Эту «кипящую» (псевдооживленную) смесь, состоящую из катализатора и газа (или пара), можно, подобно жидкости, легко перемещать из одного аппарата в другой.

В практике используют несколько режимов псевдооживления: 1) спокойный (ламинарный), при котором начинается перемешивание частиц катализатора, 2) турбулентный, при котором частицы катализатора быстро меняют положение относительно друг друга, а часть наиболее быстродвижущихся частиц вылетает из псевдооживленного («кипящего») слоя. Этот режим отличается от ламинарного большими скоростями газового потока. Если скорость газа увеличить еще больше, то над плотным «кипящим» слоем образуется зона с невысокой концентрацией частиц катализатора — уровень «кипящего» слоя повышается, а плотность его уменьшается; 3) режим перемещения (пневмотранспорта), возникающий при форсированной подаче газа. При этом образуется однородный слой взвеси твердых частиц в газе. Если скорость такого потока резко снизить, введя его в сосуд большего диаметра, то смесь расслоится и в нижней части сосуда снова образуется относительно плотный псевдооживленный слой катализатора. Режим турбулентного псевдооживления используют в реакторе и регенераторе, режим пнев-

мотранспорта — в транспортных катализаторопроводах, ламинарный режим — в основном в стояках реактора и регенератора.

Одноступенчатый каталитический крекинг в псевдооживленном слое катализатора. Принципиальная схема движения катализатора, потоков сырья и воздуха на установках одноступенчатого каталитического крекинга в «кипящем» слое показана на рис. 75. Длительность пребывания частиц катализатора в турбулентном плотном слое неодинакова: некоторые частицы находятся в нем недолго, другие — длительное время, третьи — время, близкое к расчетному. Поэтому высоту плотного слоя устанавливают такой, чтобы обеспечить требуемую длительность пребывания в нем паров сырья и желаемую глубину их крекинга в присутствии катализатора.

Выходящий из плотного слоя газопаровый поток продуктов крекинга проходит через верхнюю часть 19 реактора и расположен-

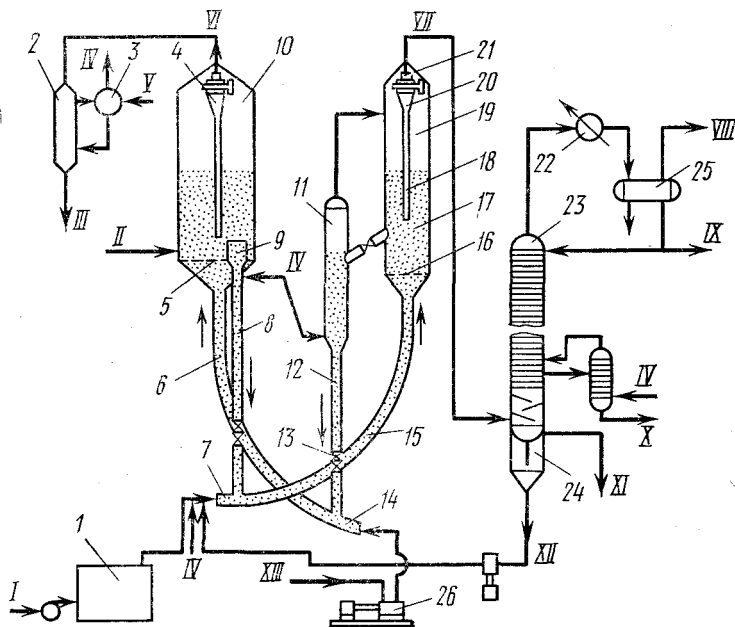


Рис. 75. Схема движения катализатора, потоков сырья, продуктов и воздуха на установках каталитического крекинга в «кипящем» слое:

1 — печь; 2 — паровой котел-утилизатор; 3 — паровой барабан; 4, 20 — циклонные сепараторы соответственно в регенераторе и реакторе; 5, 16 — распределительные решетки; 6, 15 — подводящие катализаторопроводы; 7, 14 — узлы смешения; 8, 12 — отводящие катализаторопроводы; 9 — колодец; 10 — регенератор; 11 — отпарная секция; 13 — задвижка; 17 — «кипящий» слой катализатора; 18 — труба для возврата уловленного в циклонных сепараторах катализатора; 19 — верхняя часть реактора; 21 — реактор; 22 — конденсатор-холодильник; 23 — ректификационная колонна; 24 — нижняя секция колонны; 25 — сепаратор; 26 — воздуходувка. Линии: I — сырье; II — возврат уловленного катализатора; III — вывод мелочи в выдосадитель; IV — водяной пар; V — ввод воды; VI — вывод газов регенерации; VII — вывод продуктов реакции; VIII — вывод жирного газа; IX — вывод нестабильного бензина; X — вывод легкого газойля; XI — вывод тяжелого газойля; XII — вывод рециркулирующего газойля; XIII — прием воздуха

ные внутри него циклонные сепараторы 20. Значительная часть уносимых частиц катализатора осаждается в верхней части реактора до поступления потока в циклонные сепараторы, которые служат для более полного отделения частиц и возврата их по трубам 18 под «кипящий» слой катализатора 17 в реакторе 21. Из реактора закоксованный катализатор поступает через отпарную секцию 11 в отводящий 12 катализаторопровод. В отпарной секции катализатор продувается острым перегретым водяным паром для удаления углеводородных паров, что способствует сокращению потерь сырья и нагрузки регенератора. Однако ввод в отпарную секцию чрезмерно больших количеств водяного пара может привести к нарушению нормальной циркуляции катализатора и провисанию его.

В регенераторе 10, также в псевдооживленном слое, выжигается кокс, отложившийся на частицах катализатора при крекинге сырья. Регенерированный катализатор отводится через колодец 9 регенератора в отводящий катализаторопровод 8. В колодце, расположенном над распределительной решеткой 5, катализатор продувается водяным паром для удаления адсорбированных им продуктов сгорания. Уносимые газами регенерации частицы катализатора улавливаются расположенными сверху регенератора циклонными сепараторами 4, а иногда — также вторичными улавливающими устройствами, находящимися вне регенератора.

Вследствие неодинаковой длительности пребывания в слое выводимые из реактора и регенератора частицы катализатора содержат разное количество кокса. Поэтому для нормальной работы установки весьма важно не допускать проскока паров сырья в реакторе и газа в регенераторе через псевдооживленный слой и выброса катализатора из плотной фазы, а также образования застойных областей. Во избежание слеживания и зависания катализатора в стояки вводят небольшое количество водяного пара или инертного газа. Обычно имеется несколько равномерно распределенных по высоте вводов для «аэрации» катализатора и в случае необходимости — для продувки катализаторопровода. Защитная облицовка применяется не только в малых по размерам аппаратах и оборудовании, например в узле смешения, но и в таких больших аппаратах, как реактор и регенератор. Это позволяет предохранить сталь, из которой они изготовлены, от эрозии и частично от коррозии. Для уменьшения потерь тепла реактор, регенератор и другие аппараты, как и катализаторопроводы, покрывают снаружи тепловой изоляцией.

При переработке сырья с малой коксуемостью и пуске установки для вывода регенератора на режим в него специальной форсункой подают некоторое количество нефтяного продукта (обычно каталитического газойля). При переработке же сырья с большой коксуемостью в регенераторе при сжигании кокса выделяется значительно больше тепла, чем необходимо для ведения процесса крекинга. В этом случае избыток тепла отводят из «кипящего» слоя при помощи охлаждающих змеевиков. Коэффициент теплопередачи от «кипящего» слоя к змеевику достигает $407 \text{ BT}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$

[350 ккал/(ч·м²·°С)]. Давление в реакторе определяется потерей напора в погоноразделительной системе и обычно равно 0,14—0,28 (1,4—2,8 кгс/см²). Если регенератор расположен выше реактора, то давление в нем должно быть ниже, чем в реакторе, и наоборот. При расположении реактора и регенератора на одинаковой высоте давления в них практически равны.

В СССР эксплуатируются установки типа 1А и 1А/1М, 43-103М и ГК-3 (блок в комбинированной установке). Принцип их работы такой же, как описано выше. Основными аппаратами на этих установках являются реактор и регенератор. Устройство реконструированных реактора и регенератора наиболее часто применяемых установок — 1А/1М — следующее.

Реактор (рис. 76) представляет собой цилиндрический аппарат с конусным или сферическим дном. Обычно его высота 10—18 м, диаметр 4—14 м. Для обеспечения длительной работы при переработке сернистого сырья корпус реактора из углеродистой стали футеруют или изготавливают двухслойным. Толщина внутреннего легированного (нержавеющего) слоя стали составляет 15—20% всей толщины листа. В днищах реактора имеются штуцера для ввода сырья и катализатора и вывода продуктов реакции и закоксованного катализатора. Для равномерного распределения взвеси катализатора с парами сырья по поперечному сечению реактора в нижней его части имеется распределительная решетка с отверстиями. Внутри реактора или вне его катализатор отпаривают для удаления адсорбированных углеводородов. В верхней части реактора расположены циклонные сепараторы для улавливания катализаторной пыли.

Регенератор (рис. 77) — это вертикальный цилиндрический сосуд с днищами конической формы. В зависимости от производительности установки и количества сжигаемого кокса диаметр регенератора составляет 6—18 м, общая высота 12—20 м. Корпус регенератора внутри облицован термостойким бетоном с армирующей сеткой толщиной 80—180 мм или огнеупорным кирпичом. Это позволяет изготавливать корпус регенератора из углеродистой стали, снижает толщину и температуру металлических стенок и удлиняет срок службы регенератора. Наружную поверхность регенератора (и реактора) облицовывают для уменьшения теплопотерь специальным кирпичом. Толщина корпуса регенератора 22—30 мм. В регенераторе имеется четыре зоны: распределения смеси закок-

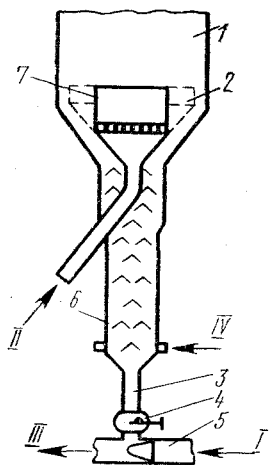


Рис. 76. Принципиальная схема реконструированного реактора:

1 — реактор; 2 — неработающая часть распределительного устройства; 3 — стояк; 4 — задвижка; 5 — эжектор; 6 — секция отпарки отработанного катализатора; 7 — расширитель. Линии: I — воздух; II — сырье и регенерированный катализатор; III — воздух и отработанный катализатор; IV — водяной пар

сованного катализатора с воздухом, плотного «кипящего» слоя, устойчивая, улавливания пыли в циклонных сепараторах. Некоторые регенераторы снабжены внутренними или выносными холодильниками для снижения температуры катализатора. Тепло используют для получения водяного пара.

При резком подъеме температуры обычно в аварийных ситуациях (из-за догорания CO в CO_2) в зону отстоя подают воду (конденсат). С этой же целью сверху регенератора впрыскивают водяной пар. На последних, более совершенных установках с применением соответствующих катализаторов процесс ведут с дожигом CO в CO_2 в самом регенераторе.

Двухступенчатый каталитический крекинг в псевдоожиженном слое катализатора. Анализ работы установок каталитического крекинга показал, что этот процесс в значительной степени протекает в транспортной трубе по тракту от начала контакта катализатора с сырьем до выхода смеси в «кипящий» слой катализатора в реакторе. Поэтому в промышленной практике все шире применяют каталитический крекинг в две ступени: первая ступень — внешний каталиторопровод (лифт-реактор) с восходящим потоком катализатора, который поступает вместе с продуктами крекинга и остатками непрореагировавшего сырья на вторую ступень — в реактор с «кипящим» слоем.

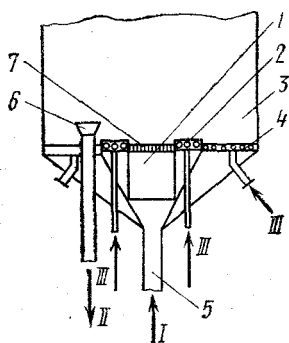


Рис. 77. Принципиальная схема реконструированного регенератора:

1 — цилиндр; 2 — дополнительные короба и маточники; 3 — регенератор; 4 — основные короба и маточники; 5 — транспортная линия регенератора; 6 — стояк для вывода регенерированного катализатора; 7 — распределительная решетка. Линии: I — воздух и отработанный катализатор; II — регенерированный катализатор; III — воздух в короба

ступенчатом крекинге, причем более 70% его образуется на первой ступени.

В последние годы продолжают работы по совершенствованию каталитического крекинга: применению новых катализаторов, улучшению конструкции аппаратов (секционирование, ступенчато-противоточный поток и др.).

§ 24. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ

При помощи каталитического риформинга низкооктановые бензиновые фракции, получаемые при первичной перегонке нефти, превращают в высокооктановые компоненты автомобильного и да-

же авиационного бензина. Обычно такой вариант процесса называют каталитическим риформингом с целью облагораживания, другим вариантом является каталитический риформинг для получения бензола, толуола и ксилолов, являющихся важным сырьем для органического синтеза. Исходным сырьем являются те же бензиновые фракции или более узкие. В настоящее время процесс получения ароматических углеводородов указанным способом наиболее экономичен. В отдельных случаях каталитический риформинг используют для получения других продуктов, например топливного газа из легких углеводородов. Возможность выработки столь разнообразных продуктов объясняет широкое применение этого процесса.

Особенностью каталитического риформинга является его протекание в среде водородсодержащего газа при высоких температурах, сравнительно низких давлениях и с применением высокоактивных катализаторов. При этом образуется избыток водорода, который выводят из системы в виде водородсодержащего газа (в нем содержится до 80% об. водорода). Этот водород значительно дешевле водорода, получаемого на специальных установках; его используют при гидроочистке нефтяных дистиллятов.

В зависимости от системы, типа, назначения и вида катализатора технологический режим на установках каталитического риформинга, а также выход продуктов колеблется в широких пределах: температура в реакторах 470—535° С, давление 0,6—3,5 МПа (6—35 кгс/см²), объемная скорость 1,5—3 ч⁻¹, циркуляция водородсодержащего газа 400—1700 м³/м³ сырья (мольное отношение — от 2 до 9), выход риформата (облагороженного бензина) 68—90% (масс.), содержание в них ароматических углеводородов до 68%, октановое число 78—90 (по моторному методу) и 93—103 (по исследовательскому методу). При переработке различных видов сырья с получением ароматических углеводородов выход бензола, толуола и ксилолов достигает 60%.

Основные реакции каталитического риформинга

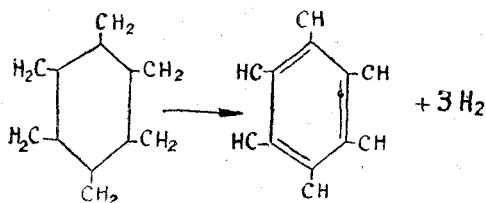
В начале XX в. знаменитый русский химик Н. Д. Зелинский установил, что в присутствии платиновых и палладиевых катализаторов без побочных реакций протекают реакции каталитической дегидрогенизации (дегидрирования) шестичленных нафтенowych углеводородов с образованием ароматических углеводородов. Эти исследования, явившиеся научными основами процесса каталитического риформинга, и более поздние труды советских и зарубежных ученых позволили разработать ряд периодических и непрерывных процессов каталитического риформинга с разными катализаторами (алюмоплатиновыми, алюмохромовыми, алюмомолибденовыми и др.).

Наибольшее значение приобрели процессы каталитического риформинга с использованием алюмоплатиновых и би- и полиметал-

лических катализаторов. Ниже приведены сведения о каталитическом риформинге в основном на этих катализаторах.

В условиях каталитического риформинга могут протекать многие реакции: дегидрирование нафтеновых углеводородов, гидрокрекинг и дегидроциклизация парафиновых углеводородов, изомеризация парафиновых углеводородов и гомологов циклопентана в циклогексановые углеводороды с последующей их ароматизацией. Определенную роль играют реакции гидрирования серосодержащих соединений и гидрогенизации кокса, скапливающегося на поверхности катализатора.

Дегидрирование нафтеновых углеводородов — в основном гомологов циклогексана (шестичленных) — в ароматические углеводороды проходит с выделением водорода (часто эту реакцию называют ароматизацией). Например, циклогексан превращается в бензол и водород:



Реакция дегидрирования нафтеновых углеводородов играет весьма важную роль в образовании ароматических углеводородов. Наиболее полно и быстро протекает дегидрирование шестичленных нафтеновых углеводородов. При высоком их содержании в сырье резко увеличивается выход ароматических углеводородов в продуктах каталитического риформинга (риформатах).

Гидрокрекинг. В результате этих реакций, протекающих при взаимодействии высокомолекулярных, в основном парафиновых, углеводородов с водородом, образуются два или несколько углеводородов. Например, нонан превращается в бутан и пентан: $C_9H_{20} + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + C_5H_{12}$. Эта реакция, которую иногда называют деструктивным гидрированием, имеет наряду с дегидрированием и дегидроциклизацией особенно важное значение при риформинге сырья с большим содержанием парафиновых углеводородов. Преимущество реакции гидрокрекинга уменьшается, если образуется слишком много низкомолекулярных продуктов ($C_1—C_3$). Однако если сырье каталитического риформинга более тяжелое (углеводороды $C_9—C_{12}$), то высокий выход углеводородов $C_4—C_9$ оказывается выгодным, несмотря на одновременное образование пропана.

Дегидроциклизация парафиновых углеводородов проходит через ряд стадий: образование пятичленных нафтенов, изомеризация их в шестичленные, которые, как показано выше, дегидрируются в соответствующие ароматические углеводороды. Например, *n*-гептан превращается в толуол и водород, а *n*-гексан — в бензол и водород.

Общее количество молей продуктов реакции в обоих случаях превышает количество молей исходного сырья (одна молекула ароматического углеводорода и четыре молекулы водорода).

Изомеризация приводит к изменению строения молекулы углеводородов — образованию изомеров. В условиях каталитического риформинга реакции изомеризации играют второстепенную роль. Изомеризации частично подвергаются углеводороды n - C_4H_{10} и n - C_5H_{12} , частично изомеризуются пятичленные нафтеновые углеводороды в шестичленные, которые, как показано выше, легко дегидрируются в ароматические углеводороды.

Гидрирование серосодержащих соединений, протекающее при их взаимодействии с водородом, приводит к снижению содержания серы в сырье (продукте) и образованию сероводорода. Например, бутилмеркаптан в присутствии водорода превращается в бутан и сероводород: $C_4H_9SH + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$. Независимо от вида исходного серосодержащего соединения при этой реакции всегда образуется сероводород.

Платиновые катализаторы, используемые при каталитическом риформинге, быстро отравляются в присутствии серы, поэтому в промышленности эти реакции осуществляют в виде самостоятельного процесса: для очистки сырья (процесс гидроочистки) перед каталитическим риформингом или для очистки от сероводорода (образующегося в процессе риформинга) циркулирующего водородсодержащего газа. При реакциях риформинга некоторая часть ароматических углеводородов, содержащихся в сырье и образующихся в процессе риформинга, разлагается. Очевидно, уменьшение содержания ароматических углеводородов C_9 — C_{10} и выше при большой жесткости режима объясняется отщеплением боковых цепей (реакция деалкилирования, см. ниже) и даже разрывом бензольного ядра.

Большая часть реакций, протекающих при каталитическом риформинге, эндотермична, поэтому в условиях промышленных установок проблема подвода тепла для протекания реакции исключительно важна. От ее решения может зависеть и тип реакторов и другие особенности процесса. Правильно подбирая сырье, катализатор и условия процесса риформинга, можно регулировать протекание рассмотренных выше реакций. Получаемый при каталитическом риформинге бензин (риформат) является смесью многих углеводородов, среди которых преобладают ароматические и частично изопарафиновые; поэтому он обладает высокими антидетонационными свойствами, очень стабилен и почти не содержит серы.

Катализаторы риформинга

Для ускорения реакций риформинга применяют катализаторы, которые должны обладать двумя основными функциями: дегидрирующей и кислотной.

Дегидрирующую функцию в катализаторе обычно выполняют металлы VIII группы периодической системы Д. М. Менделеева.

В качестве дегидрирующего компонента применяют главным образом платину, молибден и никель. Наибольшими дегидрирующими свойствами обладает платина. Ее функцией является ускорение реакций дегидрирования и гидрирования, что способствует образованию ароматических углеводородов, непрерывному гидрированию и частичному удалению промежуточных продуктов реакций, ведущих к коксообразованию. Содержание платины в катализаторе составляет 0,3—0,6%. Пониженное содержание платины уменьшает его устойчивость против ядов; при повышенном содержании платины обнаруживается тенденция к усилению реакций диметилирования, а также реакций, ведущих к раскрытию кольца нафтеновых углеводородов. Другим фактором, лимитирующим содержание платины в катализаторе, является ее дороговизна.

Кислотной функцией обладает носитель катализатора — окись алюминия, промотированная галогеном — фтором или хлором*. Иногда для увеличения кислотной функции в качестве носителя применяют алюмосиликат. Активность катализатора, обусловленная кислотностью, вызывает реакции гидрокрекинга парафиновых углеводородов, а также изомеризации парафиновых и пятичленных нафтеновых углеводородов с переводом последних в шестичленные (при дегидрировании). При катализаторе, сочетающем обе функции (его обычно называют *бифункциональным*), осуществляются такие важные реакции, как дегидроциклизация, особенно необходимая при переработке сырья с высоким содержанием парафиновых углеводородов. Обе функции катализатора способствуют протеканию не только желательных реакций, но и побочных (крекинга, полимеризации и образования кокса, которое наблюдается при повышении температуры и особенно при снижении давления в системе). Вот почему для достижения оптимальных результатов при выбранных условиях процесса необходимо найти нужное сочетание свойств бифункционального катализатора.

Основными критериями для оценки катализаторов служат: объемная скорость подачи сырья, выход стабильного риформата (катализата), октановое число продукта или выход ароматических углеводородов, содержание легких фракций в риформинге, выход и состав газа, а также срок службы катализатора.

Вначале (с 1939 г.) каталитический риформинг осуществляли на алюмомолибденовом катализаторе, но с 1949 г. практически все установки каталитического риформинга в мире были переведены на алюмоплатиновые катализаторы. С конца 60-х — начала 70-х гг. во все возрастающем объеме используют биметаллические, в основном платинорениевые, катализаторы. Их преимуществами по сравнению с платиновыми являются повышенная стабильность и малая чувствительность к закоксовыванию (до 15—18% кокса в порах катализатора). Это позволяет, несмотря на меньшую активность катализатора, в результате повышения температуры и снижения дав-

* В последнем случае для поддержания кислотности катализатора хлорорганические соединения обычно добавляют на входе газо-сырьевой смеси в реакторы риформинга.

ления в системе получать риформаты и водород с более высоким выходом.

Иногда в биметаллических катализаторах вместо рения применяют иридий, германий и другие металлы. В последнее время появились полиметаллические катализаторы, например триметаллический, содержащий платину, свинец и кадмий. Проводятся работы по созданию катализаторов с различными сочетаниями металлов или их сплавов и с цеолитами в качестве носителя. В табл. 8 приведены данные о некоторых катализаторах.

Таблица 8

Характеристика катализаторов риформинга, содержащих платину *

Показатели	АП-56 (СССР)	АП-64 (СССР)	Н-3 Гудри (США)	R-150 (США и ФРГ)	R-150с (США и ФРГ)	RY-302 (Франция)	8815S (ГДР)	R-16 (США)
Химический состав, % (масс.):								
платина	0,58	0,60—0,65	0,55	0,60	0,35	0,60	0,57	0,55
рений	—	—	—	—	—	—	—	0,50
железо	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,03	0,07	—
натрий	0,01	0,02	0,05	0,01	0,01	0,02	0,02	—
Промотор	F	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl
Насыпная плотность, кг/м ³	600	600—650	820	800	750— —850	670— —770	720	750
Размер таблеток, мм:								
диаметр	2,6	1,8	1,6	1,5	1,5	2,2	2,0	1,5—3
высота	4,0	—	—	4,5	4,5	—	—	—
Удельная поверхность, м ² /г	210	180	250	330	300	260	190	160— —200
Индекс прочности, кг/мм	—	1,0	1,97	1,0	1,2	1,2	1,0	—

* В качестве носителя используется активная окись алюминия.

Сырье и продукты процесса

Сырье. В качестве сырья каталитического риформинга используют бензиновые фракции 62—180°С (иногда и выше); при этом для получения компонентов высокооктановых бензинов чаще используют фракции 85—180°С, а для получения ароматических углеводородов — более узкие (62—85°С — для получения бензола, 62—105°С — бензола и толуола, 105—140°С — ксилолов). При производстве ароматических углеводородов из широкой фракции 62—180°С из риформата выделяют бензол и толуол, а к остатку

добавляют головную фракцию (н. к. — 62° С) и высокооктановые добавки. Правда, в этом случае исключается возможность получения ксилолов из всего сырья, подвергнутого такой переработке.

Наряду с фракциями прямой перегонки нефти можно применять и бензиновые фракции вторичных процессов — термического крекинга и коксования. Однако из-за наличия в них олефиновых и диолефиновых углеводородов, которые очень быстро отравляют катализатор, особенно платиновый, эти фракции предварительно (перед каталитическим риформингом) следует подвергать гидроочистке. При гидроочистке непредельные углеводороды насыщаются водородом, превращаясь в предельные — парафиновые углеводороды; кроме того, удаляются другие вредные примеси (серо- и азотсодержащие соединения). Этим соединений во фракциях, полученных при переработке сернистых и особенно высокосернистых нефтей, содержится значительно больше, чем в соответствующих фракциях из малосернистых нефтей. Поэтому для предупреждения отравления платинового катализатора и улучшения показателей работы установок каталитического риформинга сырье, получаемое из сернистых и высокосернистых нефтей, перед каталитическим риформингом также подвергают гидроочистке. Гидроочистка бензиновых фракций осуществляется в отдельном реакторе на алюмокобальтмолибденовом или алюмоникельмолибденовом катализаторе при 350—375° С, давлении 3,4—4 МПа (34—40 кгс/см²), объемной скорости подачи сырья 3,5—5 ч⁻¹ и циркуляции водородсодержащего газа до 550 м³/м³ сырья. После гидроочистки содержание серы в сырье, поступающем на каталитический риформинг, снижается до 2·10⁻⁴%.

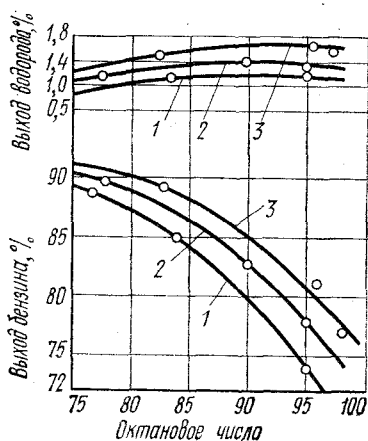


Рис. 78. Зависимость между октановым числом бензина (по исследовательскому методу без ТЭС), его выходом и выходом водорода при риформинге фракций ромашкинской нефти: 1 — 60—180° С; 2 — 85—180° С; 3 — 105—180° С

С переводом каталитического риформинга на биметаллические катализаторы стало возможным применять сырье с несколько повышенной температурой конца кипения. Однако эти катализаторы более чувствительны к ядам, особенно к сере. Для большинства из них содержание серы не должно превышать 3·10⁻⁴%. Дезактивация платинорениевого катализатора — снижение выхода риформата объясняется образованием соединений Re₂S и ReS₂, которые труднее восстанавливаются водородом, чем аналогичные соединения платины. А платиногерманиевый катализатор отравляется в результате возгонки сульфида германия при температуре 450° С.

Фракционный и особенно химический состав сырья существенно влияют на показатели работы уста-

новок каталитического риформинга. Общей закономерностью является ухудшение селективности процесса при облегчении сырья, особенно парафинового основания. Выход бензина и водорода при риформинге возрастает по мере утяжеления перерабатываемой фракции (рис. 78). Октановое число бензинов при равном выходе тем выше, чем тяжелее по фракционному составу сырье. Так, снижение температуры н. к. сырья со 105 до 85° С приводит к уменьшению выхода бензина на 3%, а до 60° С — почти на 4%. В результате выход бензина с октановым числом 95 (по исследовательскому методу) приблизительно на 7% меньше при риформинге фракции 60—180° С, чем фракции 105—180° С.

Таким образом, для получения высокооктанового бензина и водорода с максимальным выходом каталитическому риформингу лучше подвергать более тяжелое сырье. Это правило действительно для всех случаев, когда ресурсы сырья позволяют полностью загрузить мощности установок каталитического риформинга. Каталитический риформинг на более тяжелом сырье выгоден также, если низкокипящие фракции используют в качестве сырья для получения индивидуальных ароматических углеводородов.

На результаты каталитического риформинга большое влияние оказывает углеводородный состав сырья. При переработке сырья с большим содержанием нафтеновых углеводородов ароматические углеводороды образуются почти целиком вследствие их дегидрирования. Следовательно, чем больше в сырье нафтеновых углеводородов, тем больше в полученном бензине ароматических углеводородов и тем выше его октановое число. С увеличением содержания в сырье парафиновых углеводородов усиливается роль реакций гидрокрекинга. Часть ароматических углеводородов образуется в результате дегидрирования и дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Эти закономерности можно проиллюстрировать данными табл. 9. Для сопоставимости результатов и исключения влияния серы все виды сырья перед каталитическим риформингом подвергали гидроочистке; кроме того, во всех случаях температура конца кипения бензина была примерно одинаковой и октановое число составляло 95 (по исследовательскому методу без ТЭС); это достигалось разной глубиной превращения сырья при изменении температуры в пределах 470—510° С. Остальные показатели режима были одинаковы: давление 3,5 МПа (35 кгс/см²), объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹ и циркулирующая водородсодержащего газа 1800 м³/м³ сырья.

Из данных табл. 9 следует, что для получения бензина с одинаковым октановым числом из различного сырья при большом содержании парафиновых углеводородов риформинг необходимо вести в более жестком режиме. При этом повышается выход газа и кокса, снижается выход бензина и повышается давление его насыщенных паров. Так, из фракции 85—180° С, полученной из высокосернистой нефти и содержащей 26% нафтеновых углеводородов, выход бензина с октановым числом 95 составил 75%, а из такого же (по фракционному составу) сырья, содержащего 37,2% нафтеновых, —

Данные о каталитическом риформинге бензиновых фракций
85—180° С из различных нефтей

Показатели	Парафиновые нефти		Малосернистые нефти	
	высоко-сернистые	сернистые	высоко-парафинистые	нафтенные
<i>Качество сырья</i>				
Плотность d_4^{20}	0,738	0,739	0,748	0,754
Углеводородный состав, % (масс.):				
ароматические	6,5	8,7	10,0	11,8
нафтенные	26,5	27,2	31,0	37,2
парафиновые	67,5	64,1	59,0	51,0
Октановое число (по исследовательскому методу без ТЭС)	37,0	39,5	33,8	44,5
Выход, % (масс.):				
дебутанизованного бензина	75,0	77,1	79,8	83,8
водорода	1,2	1,3	1,5	1,7
<i>Качество дебутанизованного бензина</i>				
Плотность d_4^{20}	0,785	0,792	0,796	0,800
Фракционный состав, °С:				
н. к.	50	52	52	47
10%	82	86	85	83
50%	124	126	123	120
к. к.	202	204	200	193
Углеводородный состав, % (масс.):				
непредельные	1,2	0,8	0,8	0,6
ароматические	64,5	65,1	67,4	66
парафиновые	34,5	34,1	31,8	33,4
Октановое число (по исследовательскому методу без ТЭС)	95	95	95	95

83,8%, т. е. на 8,8% больше. Увеличивается и выход водорода, в рассматриваемом случае — почти в 1,4 раза (с 1,2 до 1,7%).

Октановое число риформинг-бензинов в основном определяется содержанием в них ароматических и изопарафиновых углеводородов. Содержание ароматических углеводородов при одинаковом октановом числе меняется незначительно: от 64,5 до 67,4% (см. табл. 9). Соотношение между выходом бензина и его октановым числом тем выгоднее, чем меньше в сырье парафиновых углеводородов. При одинаковом октановом числе бензинов, получаемых из разного сырья одинакового фракционного состава, выход их тем больше, чем меньше парафиновых углеводородов в сырье. Он возрастает в зависимости от природы нефти в такой последовательности: высокосернистая — сернистая — высокопарафинистая — нафтенная. Для фракции 85—180° С этот ряд характеризуется следующими данными (в %): 75, 77,1, 79,8, 83,8 (рис. 79). Аналогичные кривые можно построить и для других фракций. Пользуясь ими и

зная углеводородный состав сырья и пределы его выкипания, можно с достаточной точностью определить выход бензина.

Продукты риформинга. Водород. Как указывалось выше, в процессе каталитического риформинга образуется избыток водорода. Концентрация его в водородсодержащем газе зависит в основном от свойств перерабатываемого сырья и режима. При мягком режиме содержание водорода достигает 85% (об.), а при жестком снижается до 65%.

Газы. В процессе каталитического риформинга образуется и сухой газ, выход которого возрастает с ужесточением режима. Выход газа может служить показателем развития реакций гидрокрекинга. Чем больше выход ароматических углеводородов при данном выходе газа, тем избирательнее протекает процесс. При каталитическом риформинге в результате стабилизации риформинг-бензина получают также стабильный, обычно дебутанизированный бензин и сжиженные газы (стабильную головку). При гидроочистке получают также сероводород, который вместе с его потоками от других процессов используют как сырье для получения серы или серной кислоты.

Ароматические углеводороды получают каталитическим риформингом узких или широких бензиновых фракций (но уже, чем при производстве высокооктанового бензина). Из катализата, содержащего ароматические углеводороды, их выделяют различными методами. Данные о каталитическом риформинге (катализатор АП-64) гидроочищенной узкой бензиновой фракции 62—105°С с получением бензола и толуола приведены ниже:

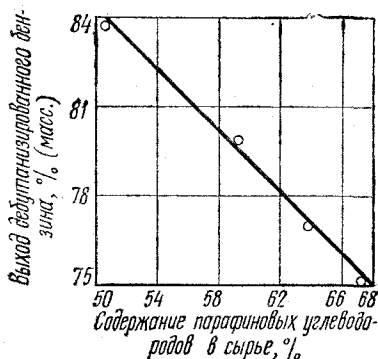


Рис. 79. Примерная зависимость между выходом бензина и содержанием в сырье парафиновых углеводородов

Установка
Л-35-8 Л-35-6

Качество сырья		Установка Л-35-8	Установка Л-35-6
Плотность, кг/м ³		706	699
Углеводородный состав, % (масс.):			
ароматические		6,5	4,3
нафтеновые		30,1	24,2
парафиновые		62,8	71,4
олефиновые		0,6	0,1
Выход бензола, % (масс.):			
всего		11,55	9,56
в том числе:			
образовавшегося		8,15	7,56
содержавшегося в сырье		3,40	2,00

Степень превращения в бензол, %:		
циклогексана	85	82
метилциклопентана	51	46
Выход толуола, % (масс.) —		
всего	19,15	14,55
в том числе:		
образовавшегося	16,05	12,25
содержавшегося в сырье	3,10	2,30
<i>Условия процесса</i>		
Температура в реакторах, °С .	502—505	500—505
Давление в последнем реакторе, МПа (кгс/см ²)	1,86 (18,6)	2,03 (20,3)
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,5	1,5
Кратность циркуляции газа, м ³ /м ³ сырья	1380	1230
Концентрация водорода в газе, % (об.)	71	71
Распределение катализатора по реакторам в соотношении	1 : 2 : 4	1 : 2 : 3

При каталитическом риформинге широкой бензиновой фракции 62—140° С, полученной из сернистой нефти (содержание парафиновых углеводородов 63,5%), на различных режимах выход ароматических углеводородов примерно следующий (в % масс. от сырья):

	мягкий	Режим средний	жесткий
Бензол	4,2	5,6	7,6
Толуол	14,5	18,4	20,6
Ксилолы и этилбензол	15,8	16,2	16,8
Прочие	1,7	2,8	1,8
Всего	36,2	43,0	46,8

Выход бензола при жестком режиме процесса возрастает в 1,8, а толуола при среднем режиме — почти в 1,3 раза. Выход же ароматических углеводородов С₈ почти не увеличивается, что указывает на частичное деалкилирование высококипящих ароматических углеводородов в жестких условиях риформинга. Выход соответствующих ароматических углеводородов из бензиновых фракций нафтеных нефтей значительно больше, чем из парафиновых. Например, при переработке узкой фракции 60—85° С, полученной из нафтеных нефтей, выход бензола в 1,7—2,2 раза больше, чем из такой же фракции, но полученной из парафинистых нефтей.

Ароматические углеводороды выделяют из риформатов различными методами: азеотропной перегонкой, экстракцией растворителями, адсорбцией на силикагеле и ректификацией.

При азеотропной перегонке используют свойство парафиновых и нафтеных углеводородов образовывать в смеси с некоторыми растворителями постоянно кипящую смесь, температура которой ниже температуры кипения ароматических углеводородов. Например, метиловый спирт (метанол) применяют для получения толуола из фракции, содержащей также парафиновые и нафтеные

углеводороды с температурой кипения, близкой к температуре кипения толуола. Эти углеводороды образуют с растворителем постоянно кипящую азеотропную смесь, которая отгоняется сверху колонны. Снизу же колонны отводят толуол в смеси с небольшим количеством непредельных углеводородов, удаляемых последующей очисткой. Отгон из колонны после конденсации промывают водой, которая хорошо растворяет метанол.

Наибольшее значение приобрело выделение ароматических углеводородов экстракцией растворителями: гликолями, сульфолоном, N-метилпирролидоном, диметилсульфоксидом, алкилкарбонатами, алкилкарбаматами и др. На рис. 80 показана схема установки экстракции ароматических углеводородов, применяемая для извлечения ароматических углеводородов не только из риформатов, но также из другого сырья. Существует много схем выделения и разделения ароматических углеводородов на C_6 (бензол), C_7 (толуол) и C_8 (ксилолы и этилбензол) с использованием различ-

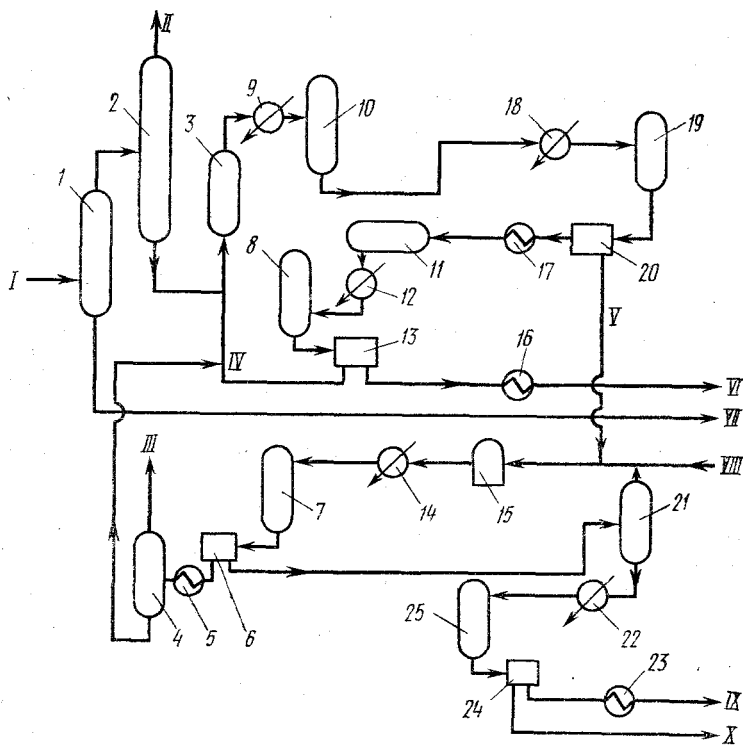


Рис. 80. Принципиальная схема установки для разделения ароматических углеводородов C_8 на этилбензол и изомеры ксилола (насосы не показаны):

1 — колонна выделения о-ксилола; 2 — колонна выделения этилбензола; 3 — осушитель; 4, 21 — колонны выделения четыреххлористого углерода CCl_4 ; 5, 16, 17, 23 — теплообменники; 6, 13, 20, 24 — centrifуги; 7, 8, 10, 19, 25 — кристаллизаторы; 9, 12, 14, 18, 22 — холодильники; 11 — плавильная емкость; 15 — сырьевая емкость концентрата м-ксилола. Линии: I — сырье; II — этилбензол; III — CCl_4 на циркуляцию; IV — фильтрат II ступени; V — фильтрат I ступени; VI — п-ксилол; VII — о-ксилол; VIII — CCl_4 ; IX — м-ксилол; X — смесь ксилолов

ных растворителей. Во всех случаях риформат поступает в экстракционную колонну, где контактирует с нисходящим потоком растворителя, который растворяет ароматические углеводороды. Некоторые свойства растворителей и основные технологические показатели экстракции с их использованием приведены в табл. 10.

Таблица 10

Примерные технологические показатели экстракции ароматических углеводородов различными растворителями

Показатели	Растворитель			
	диэтиленгликоль (ДЭГ)	триэтилленгликоль	сульфолан	пропиленкарбонат
<i>Характеристика растворителей</i>				
Плотность при 20° С, кг/м ³	1118	1125	1260	1200
Температура, °С:				
плавления	—8	—7	27,8	—49
кипения	246	287	287	242
<i>Режим экстракций</i>				
Отношение растворитель : сырье, кг/кг	12 : 1	8 : 1	3 : 1	3 : 1
Температура экстракции, °С	145	145	95	20
Давление в экстракционной колонне, МПа (кгс/см ²)	0,9(9)	0,8(8)	0,4(4)	0,1(1)
Рециркуляция, % на сырье	80	55	35	20
<i>Режим регенерации</i>				
Температура в колонне, °С:				
вверху	115	75	40	—
внизу	150	150	190	140
Давление, МПа (кгс/см ²)	0,15(1,5)	0,15(1,5)	0,10(1,0)	0,1(1,0)
<i>Общие результаты — извлечение ароматических углеводородов</i>				
Выход, % (масс.)	98,5	99,0	95,0	97,0

Исследования механизма экстракции показали, что чем больше расход полярной добавки, тем выше селективность процесса, но меньше выход ароматических углеводородов.

Рафинат, отводимый с верха экстракционной колонны, состоит преимущественно из высококипящих низкооктановых парафиновых углеводородов. Насыщенный растворитель выводится с низа экстракционной колонны и подается в отпарную колонну, в которой отгоняются ароматические углеводороды и регенерируется растворитель. Из нижней части отпарной колонны растворитель поступает в экстракционную колонну, а смесь ароматических углеводородов подвергается разделению с выделением индивидуальных аро-

матических углеводородов высокой степени чистоты. При работе установки каталитического риформинга на узких фракциях ассортимент извлекаемых ароматических углеводородов соответственно изменяется.

Из риформата, полученного при каталитическом риформинге соответствующей фракции, выделяют концентрат ароматических углеводородов. Предположим, что надо получить и разделить ароматическую фракцию C_8 . Для этого на комплексной или специальной установке выделяют суммарные, так называемые сырые ксилолы. Они имеют следующий состав (в % масс.): этилбензола 13—20, *n*-ксилола 18—20, *m*-ксилола 40—45, *o*-ксилола 15—25. Этот состав, так же как соотношение между изомерами, практически не зависит от характеристики сырья и режима риформинга.

Из изомеров, содержащихся в сырых ксилолах, наибольшее применение имеет *n*-ксилол. Его используют для получения (окислением) диметилтерефталата, являющегося составной частью полиэфирных полимеров, применяемых в производстве синтетических волокон и пленок. Синтетическое волокно, полученное на основе *n*-ксилола, обладает свойствами шерсти. В различных странах его называют по-разному: терилен, дакрон, лавсан (в СССР). Большое значение приобрел также *o*-ксилол. При его окислении получают фталевый ангидрид (другим сырьем для окисления служит нафталин), который используют для получения ряда химических веществ. Окислением *m*-ксилола получают изофталевую, бензойную и другие кислоты.

В зависимости от условий процесса и окисляющих агентов окисление ксилолов можно вести с образованием промежуточных продуктов: кислот, ангидридов, альдегидов, спиртов, перекисей, эфиров и кетонов. Для разделения изомеров ксилола в промышленных масштабах используют следующие различия в их физических свойствах:

	Плотность, ρ_4^{20}	Температура, °C	
		кипения	плавления
Этилбензол . . .	0,8670	136,2	—95,1
<i>n</i> -Ксилол . . .	0,8610	138,4	+13,2
<i>m</i> -Ксилол . . .	0,8641	139,1	—48,0
<i>o</i> -Ксилол . . .	0,8801	144,1	—25,0

Как видно из приведенных данных, температура кипения *o*-ксилола на 5°С выше, чем *m*-ксилола, поэтому он легко выделяется фракционированием. Для выделения этилбензола требуется сверхчистая ректификация (150—200 теоретических тарелок). Выделение же *n*-ксилола основано на различии температур плавления, поэтому его выделяют кристаллизацией при низких температурах. Существуют и другие методы разделения изомеров ксилолов.

После выделения ароматических углеводородов из риформата получают рафинаты с низким октановым числом, особенно после выделения ксилолов и этилбензола. Кроме рафинатов, так же как при получении высокооктановых бензинов, получают сухой газ, стабильную головку и водородсодержащий газ.

Основные факторы процесса

В процессе каталитического риформинга важную роль играют давление и температура в реакторе, соотношение водородсодержащего газа и сырья и объемная скорость подачи сырья. Влияние этих параметров принципиально такое же, как при каталитическом крекинге, но особенно важен выбор рабочего давления, так как оно в значительной мере определяет технологию и результаты процесса. Напомним, что процесс каталитического риформинга осуществляется в среде газа с большим содержанием водорода — до 80% (об.). Это позволяет повысить температуру процесса, не допуская глубокого распада сырья и коксообразования. При этом увеличиваются скорости реакций дегидрирования и дегидроизомеризации нафтеновых углеводородов, дегидроциклизации и изомеризации.

Давление в реакторе. Снижение рабочего давления, а следовательно, и парциального давления водорода смещает равновесие реакций дегидрирования и дегидроциклизации в сторону образования ароматических углеводородов. Влияние давления на выход ароматических и газообразных углеводородов при риформинге фракции 105—140°С из сернистой нефти видно из рис. 81: при снижении

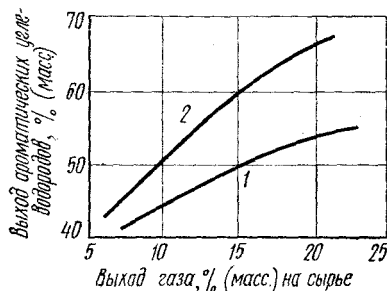


Рис. 81. Влияние давления на избирательность каталитического риформинга фракции 105—140°С:

1—4 МПа (40 кгс/см²); 2—2 МПа (20 кгс/см²)

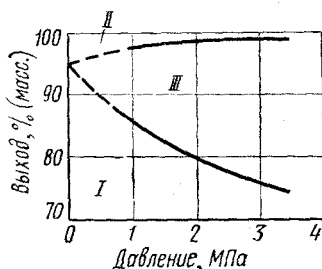


Рис. 82. Влияние давления на каталитический риформинг фракции 80—205°С, области получения:

I — дебутанизированного риформинг-бензина; II — водорода; III — газообразных углеводородов C₁-C₄

давления не только увеличивается выход ароматических углеводородов, но и подавляется образование газообразных углеводородов, что увеличивает селективность процесса каталитического риформинга. Эта закономерность сохраняется и при каталитическом риформинге более широких фракций для получения бензина с октановым числом 98 (без ТЭС по исследовательскому методу) при различных давлениях (рис. 82).

Однако при снижении давления резко увеличивается скорость закоксовывания катализатора, а следовательно сокращается рабочий цикл установки, поэтому для промышленной реализации процесса при пониженном давлении с межрегенерационным периодом

6—9 месяцев нужны усовершенствованные платиновые катализаторы риформинга (биметаллические или полиметаллические). Переход на биметаллические катализаторы позволил значительно увеличить выход и качество риформата (содержание ароматических, октановое число), но только при низких давлениях и более высоких температурах.

Падение активности катализатора в процессе работы компенсируют повышением температуры. После 6—12 месяцев работы (в зависимости от применяемого катализатора и сырья) катализатор подвергают регенерации. В последнее время стали применять установки с непрерывной регенерацией (см. ниже).

Температура в реакторе. С повышением температуры снижается выход риформата и увеличивается содержание в нем ароматических углеводородов, его плотность, а также выход газов, в том числе циркуляционного. На современных установках каталитического риформинга с учетом типа реакций и их скорости увеличивают загрузку катализатора и температуру в реакторах по ходу сырья. Например, на установках с тремя реакторами соотношение загрузки катализатора в них обычно составляет 1 : 2 : 4, а разница в температуре между первым и хвостовым реактором достигает 30°С. Данные о влиянии температуры на выход и качество бензина риформинга фракции 140—180°С из высокопарафинистой нефти приведены ниже:

	Температура процесса, °С		
	480	490	505
Выход, % (масс.):			
стабильного бензина	88,5	85,4	82,0
газов	11,5	14,6	18,0
Качество стабильного бензина:			
плотность, кг/м ³	789	793	801
пределы выкипания, °С	50—208	48—208	51—210
содержание ароматических углеводородов, % (масс.)	55,0	60,0	61,0
октановое число (по исследовательскому методу):			
без ТЭС	83,0	87,2	94,4
0,82 г ТЭС/кг бензина	91,7	94,1	>100

Зависимость выхода бензина и содержания в нем ароматических углеводородов от температуры при риформинге фракции 100—180°С показана на рис. 83 [условия: 3 МПа (30 кгс/см²), 1,5 ч⁻¹, циркуляция водородсодержащего газа 1700 м³/м³ сырья]. С повышением температуры процесса увеличиваются также образование водорода и давление насыщенных паров нестабильного бензина. Однако повышение температуры в реакторах при частичной дезактивации катализатора приводит обычно к увеличению газообразования и снижению концентрации водорода в газе.

Отношение циркулирующего водородсодержащего газа к сырью. Повышение парциального давления водорода подавляет реакцию дегидрирования, но вместе с тем увеличение количества циркулирующего через реакторы газа, уменьшая падение в них температуры, ускоряет все реакции.

Применение биметаллических катализаторов позволяет наряду с уменьшением давления в системе снизить циркуляцию водородсодержащего газа; такое снижение следует также применять при переработке сырья с высоким содержанием нафтеновых углеводородов, так как подавление реакции их дегидрирования уменьшает выход риформата.

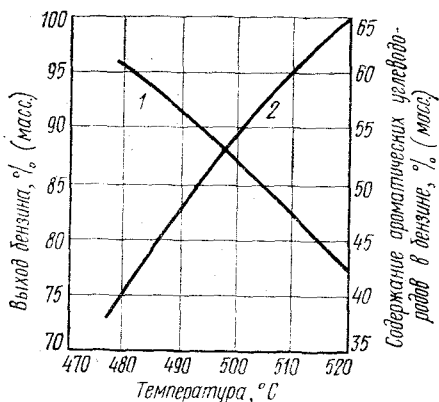


Рис. 83. Зависимость выхода бензина (1) и содержания в нем ароматических углеводородов (2) от температуры при риформинге фракции 100—180°С

Объемная скорость подачи сырья. При повышении объемной скорости увеличивается выход бензина, а содержание в нем ароматических углеводородов и октановое число его снижаются. Так как каталитическому риформингу в СССР подвергают в основном сырье парафинового основания, этот процесс для увеличения степени ароматизации парафиновых углеводородов приходится проводить при жестком режиме: повышать температуру, особенно в последнем (по ходу сырья) реакторе, уменьшать

объемную скорость подачи сырья. Это приводит к возрастанию скорости гидрокрекинга углеводородов и газообразования.

Промышленные установки каталитического риформинга

Промышленные установки платформинга со стационарным слоем платинового катализатора. Сначала процесс платформинга проводили на стационарном слое катализатора без регенерации под давлением 4—4,5 МПа (40—45 кгс/см²) с постоянным подъемом температуры для компенсации падения активности катализатора. В дальнейшем для повышения октанового числа риформинг-бензина и увеличения выхода ароматических углеводородов на большинстве установок платформинга снизили давление и стали проводить процесс с регенерацией катализатора (так как усилилось отложение кокса на катализаторе). Это потребовало дооборудования установок коммуникациями для проведения окислительной регенерации поочередно во всех реакторах. Наряду с этим шло совершенствование катализаторов. Первые отечественные модификации процесса каталитического риформинга были разработаны во ВНИИнефтехим Г. Н. Маслянским, а алюмоплатиновые катализаторы для этих установок — Ю. Я. Битепаж и Г. М. Осмоловским.

На рис. 84 показана принципиальная технологическая схема одной из модернизированных промышленных установок типа 35-11.

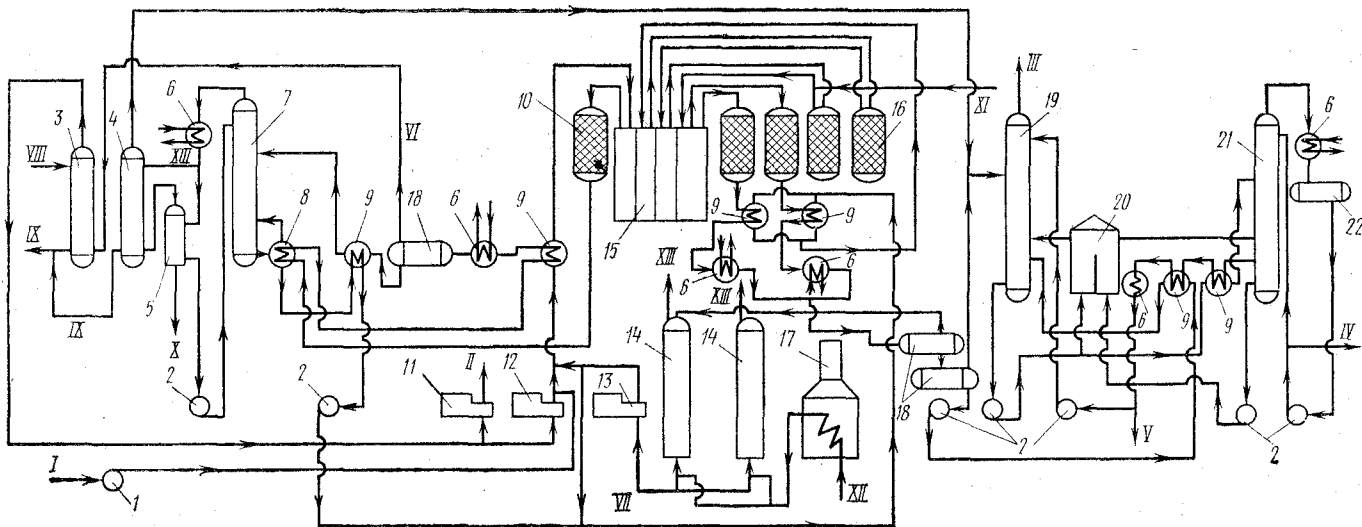
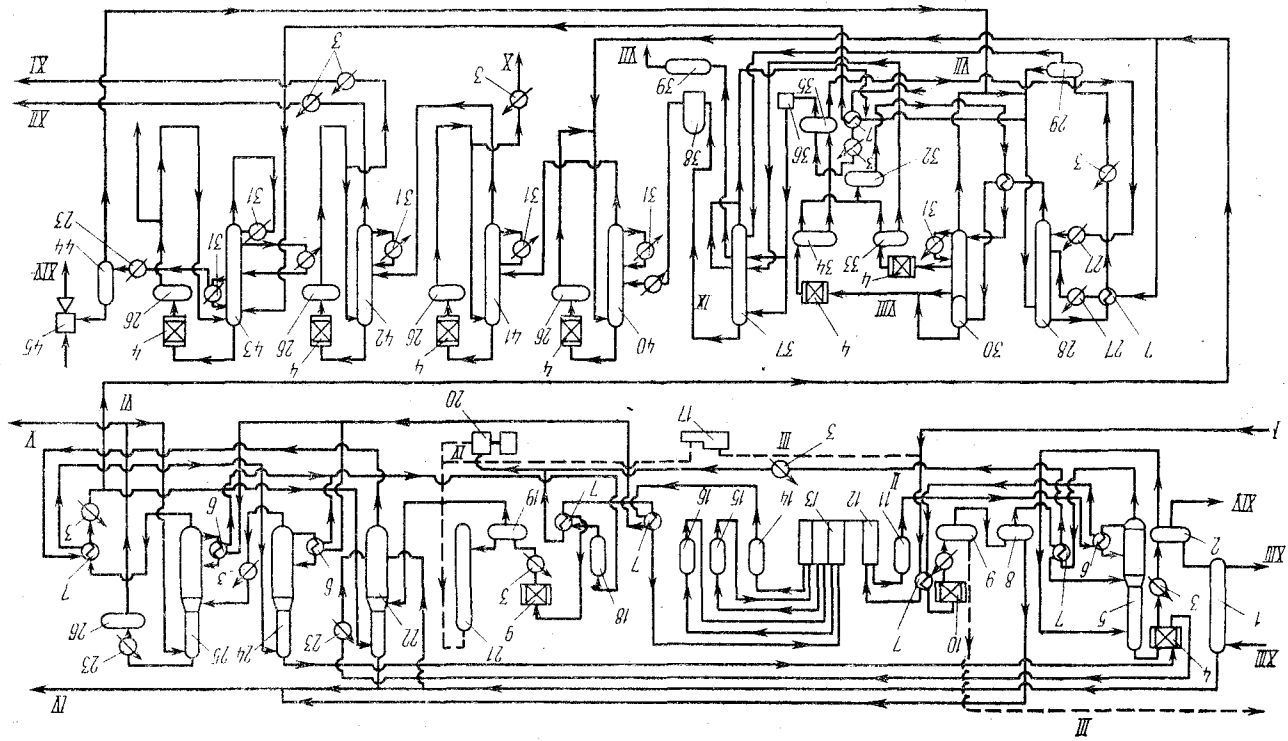


Рис. 84. Принципиальная технологическая схема реконструированной установки каталитического риформинга типа 35-11:

1 — сырьевой насос; 2, 9 — теплообменники; 3 — колонна для отмывки циркулирующего водородсодержащего газа от сероводорода моноэтаноламином; 4 — колонна для отмывки жирного газа от сероводорода моноэтаноламином; 5 — сборник-водоотделитель; 6 — холодильник; 7 — колонна для выделения из гидрогенизата углеводородных газов, сероводорода и воды; 8 — кипятыльник; 10 — реактор блока гидроочистки; 11 — компрессор для вывода с установки избыточного водородсодержащего газа; 12 — компрессор для циркуляции водородсодержащего газа блока гидроочистки; 13 — компрессор для циркуляции водородсодержащего газа блока риформинга; 14 — адсорберы для осушки циркулирующего водородсодержащего газа; 15 — многокамерная трубчатая печь; 16 — реакторы блока риформинга; 17 — печь для нагрева инертного газа; 18 — газосепаратор; 19 — газофракционирующая колонна; 20 — печь; 21 — колонна для стабилизации дистиллята; 22 — сборник. Линии: I — сырье; II — вывод водородсодержащего газа; III — вывод сухого газа; IV — вывод сжиженного газа; V — вывод стабильного риформинг-бензина; VI — циркулирующий водородсодержащий газ блока гидроочистки; VII — циркулирующий водородсодержащий газ блока риформинга; VIII — водный раствор моноэтаноламина; IX — раствор моноэтаноламина, насыщенный сероводородом; X — вывод воды; XI — ввод дихлорэтана; XII — ввод инертного газа; XIII — вывод продуктов десорбции



При модернизации в технологическую схему и аппаратурное оформление установки были внесены следующие изменения: катализатор АП-56 заменен катализатором АП-64 (с хлором в качестве промотора); установлен дополнительный реактор на третьей ступени риформинга для возможности распределения катализатора по ступеням реакции в соотношении 1:2:4 (на последней стадии, в третьей ступени, катализатора больше и устанавливается более жесткий режим); установлены адсорберы 14 с молекулярными ситами в циркуляционной системе риформинга и печь 17 для нагрева инертного газа, используемого для регенерации адсорбента; установлен дополнительный насос (на схеме не показан) для дозирования и подачи хлорорганических соединений. Ниже приведены данные о работе этой установки (сырье — фракция 85—180°С сернистой нефти плотностью после гидроочистки $d_4^{20} = 0,745$; режим риформинга: объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹, циркуляция водородсодержащего газа 1800 м³/м³ сырья, давление в последнем (по ходу сырья) реактора 3,3 МПа (33 кгс/см²), подача хлорорганики 5·10⁻⁵ % (масс.)):

	Катализатор АП-64		
	свежий	перед регенерацией	после регенерации
Температура на входе в реакторы (по ходу сырья), °С:			
первый	501	512	500
второй	506	516	505
третий	515	522	515
Концентрация водорода в циркулирующем газе, % (об.)	70	54—56	70
Выход стабильного риформинг-бензина на сырье, % (масс.)	77,6	72,0	77,8

Рис. 85. Принципиальная технологическая схема установки ЛГ-35-8/300Б:

1 — колонна очистки углеводородного газа от сероводорода моноэтанолламином; 2 — емкость-водоотделитель отпарной колонны блока гидроочистки; 3 — холодильник; 4 — конденсатор воздушного охлаждения; 5 — отпарная колонна блока гидроочистки; 6 — подогреватель низа колонны; 7 — теплообменник; 8 — сепаратор низкого давления блока гидроочистки (С-2); 9 — сепаратор высокого давления блока гидроочистки (С-1); 10 — холодильник воздушного охлаждения; 11 — реактор блока гидроочистки (Р-1); 12 — печь блока гидроочистки; 13 — межступенчатая печь риформинга; 14—16 — реакторы риформинга III, II и I ступени (соответственно Р-4, Р-3, Р-2); 17 — циркуляционный газовый компрессор блока гидроочистки (ПК-1.2); 18 — реактор дегидрирования непредельных углеводородов (Р-5); 19 — сепаратор газопродуктовой смеси блока риформинга; 20 — циркуляционный центробежный компрессор ВСГ блока риформинга; 21 — цеолитовые башни-осушители ВСГ блока риформинга; 22 — абсорбер К-2; 23 — водяной конденсатор-холодильник; 24 — десорбер; 25 — стабилизатор; 26 — емкость орошения; 27 — пароподогреватель; 28 — экстракционная колонна; 29, 39 — емкость-отстойник рафината; 30 — отпарная колонна блока экстракции; 31 — кипятильник; 32 — емкость циркулирующей воды; 33 — емкость экстракта; 34 — емкость рисайкла; 35 — емкость парового конденсата; 36 — поршневые насосы с электроприводом; 37 — колонна промывки экстракта и рафината; 38 — емкость-отстойник экстракта; 40 — колонна выделения парафиновых углеводородов; 41 — бензольная колонна; 42 — толуольная колонна; 43 — колонна регенерации ДЭГ; 44 — вакуум-сборник; 45 — эжектор. Линии: I — сырье; II — гидрогенизат; III — водородсодержащий газ; IV — сухой газ; V — головка стабилизации; VI — катализат; VII — рафинат; VIII — рисайкл; IX — экстракт; X — бензол; XI — толуол; XII — ксилолы; XIII — моноэтанолламин; XIV — вода

Качество стабильного риформинг-бензина:			
плотность, кг/м ³ . . .	770	775	780
содержание углеводородов, % (масс.):			
непредельных . . .	0,6	1,1	1,0
ароматических . . .	64,5	64,0	65,7
парафиновых . . .	34,9	34,9	33,3
Октановое число:			
по моторному методу	85,2	84,9	85,4
по исследовательскому методу	95,2	94,9	95,3

Тепло для реакций подводится из соответствующих змеевиков многокамерной трубчатой печи (нагревателя) 15, что позволяет регулировать температуру потока в каждом реакторе. Осушение циркулирующего водородсодержащего газа проводят непрерывно для удаления влаги из системы, так как пары воды, взаимодействуя с хлорсодержащим катализатором, образуют хлористый водород, что вызывает сильную коррозию аппаратуры и оборудования.

Содержание хлора в катализаторе зависит от парциального давления паров в зоне реакции, а так как при окислительной регенерации катализатора образуется значительное количество воды, для снижения парциального давления паров нужно вести регенерацию, удалив из системы воду. Поэтому перед регенерацией рекомендуются двукратно вакуумировать систему до остаточного давления 6,65—7,98 кПа (50—60 мм рт. ст.). Циркулирующие дымовые газы осушаются в течение всего периода регенерации катализатора. Температурный режим регенерации: в первой стадии 250—300°С, во второй 380—450°С; катализатор прокачивают при 500°С. Циркуляция дымовых газов при регенерации с содержанием кислорода до 0,5% (об.) 1000 м³/м³ катализатора в 1 ч, давление 1,5 МПа (15 кгс/см²). При соблюдении такого режима, как показывают вышеприведенные данные, регенерированный катализатор практически равноценен свежему. Однако через ряд регенераций его активность уменьшается и его заменяют свежим. Отрабатывший катализатор направляют на фабрики для извлечения платины.

Ароматические углеводороды, как указывалось выше, можно извлекать из риформатов, получаемых из бензиновых фракций как узкого, так и широкого состава. На рис. 85 показана принципиальная схема установки ЛГ-35-8/300Б для получения бензола. Основная аппаратура установки — реакторы: один — для предварительной гидроочистки сырья и три или четыре — для проведения риформинга. В четвертом реакторе риформинга проводят гидрирование в мягких условиях образовавшихся в процессе непредельных углеводородов в присутствии катализатора, содержащего 0,15% (масс.) платины. В остальных реакторах в последнее время стали применять алюмоплатиновый катализатор АП-64 с 0,5—0,7% платины и полиметаллические катализаторы серии КР с 0,6 и даже 0,36%

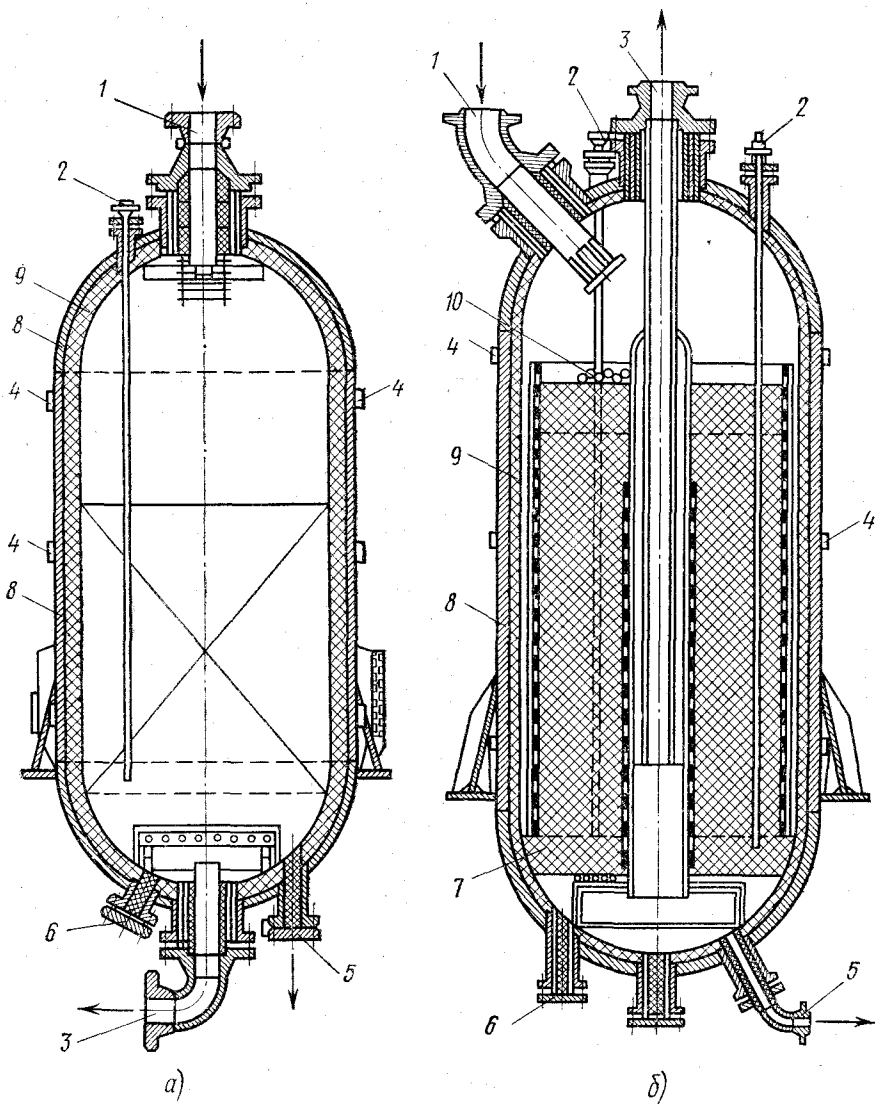
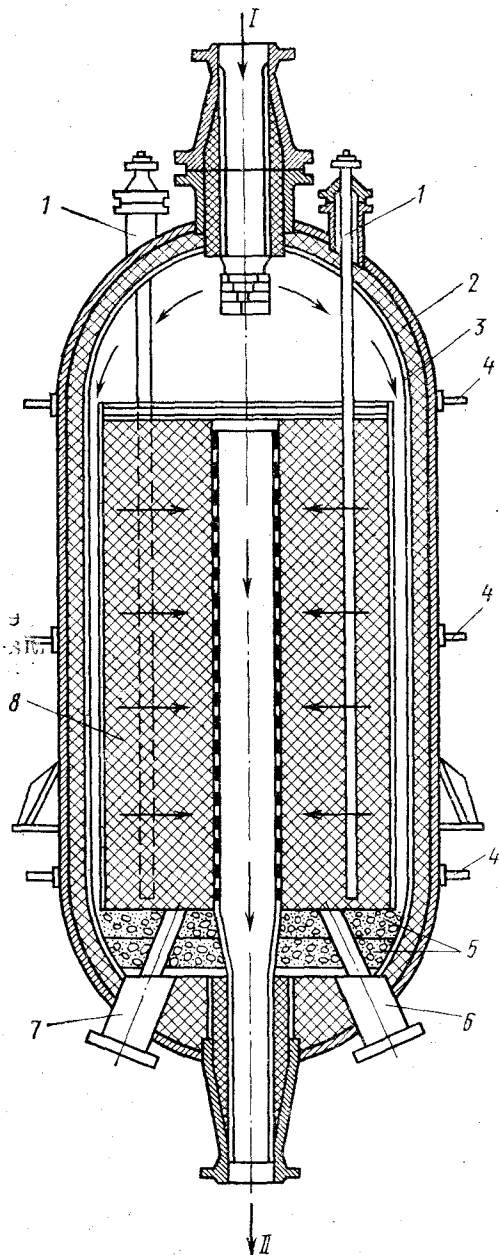


Рис. 86. Реакторы установки Л-35-11/300 с аксиальным движением газо-сырьевой смеси:

a — для гидроочистки сырья; *б* — для риформинга (последнего по ходу сырья); 1 — штуцер для входа сырья; 2 — зональная термопара; 3 — штуцер для выхода продуктов; 4 — наружная термопара; 5 — штуцер для вывода продуктов при эжектировании системы во время регенерации катализатора; 6 — штуцер для выгрузки катализатора; 7 — легкий шамот; 8 — корпус реактора; 9 — торкретбетонная футеровка; 10 — фарфоровые шары

(масс.) платины. При гидроочистке применяют алюмоникельмолибденый или алюмокобальтмолибденый катализатор.

Реактор представляет собой цилиндрический стальной вертикальный сосуд с шаровыми днищами. Для защиты от коррозии и теплоизоляции корпус с внутренней стороны покрыт армированной жароупорной торкретбетонной футеровкой. Внутренние детали реактора и присоединительные фасонные патрубки изготовлены из легированных сталей. Температуру наружной стенки каждого реактора контролируют при помощи термомпар, расположенных на поверхности реактора и в зоне катализатора. Катализатор загружают в аппараты через верхний штуцер и выгружают через нижний. Каждый аппарат оборудован штуцером для выхода паров.



На первых установках каталитического риформинга применяли реакторы с аксиальным (вдоль оси аппарата) движением потока. Реактор блока гидроочистки (рис. 86, а) и последний реактор риформинга (по ходу сырья) имеют верхний штуцер для ввода и

Рис. 87. Реактор каталитического риформинга с радиальным вводом газо-сырьевой смеси:

1 — многозонная термопара; 2 — корпус реактора; 3 — футеровка; 4 — поверхностная термопара; 5 — фарфоровые шары; 6 — штуцер для вывода продуктов при эжектировании системы во время регенерации катализатора; 7 — штуцер для выгрузки катализатора; 8 — катализатор. Линии: I — газо-сырьевая смесь; II — продукты реакции

нижний штуцер для вывода продуктов, в остальных реакторах риформинга штуцера для ввода и вывода продукта находятся вверху аппарата (рис. 86, б). В последние годы стали применять реакторы с радиальным движением газо-сырьевого потока, так как перепад давления в одном реакторе при аксиальном движении часто превышает 0,3 МПа (3 кгс/см²), а при радиальном он не выше 0,02 МПа (0,2 кгс/см²). Поэтому старые реакторы переоборудуются, а новые изготавливают только с радиальным вводом (рис. 87). Кроме того, при проектировании новых установок, а также при реконструкции действующих вводится много изменений: вертикальные печи, центробежные компрессоры, воздушные конденсаторы-холодильники.

Промышленные установки платформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Выше рассмотрена работа установок платформинга с периодической регенерацией алюмоплатинового катализатора.

Разработан процесс платформинга с движущимся слоем катализатора, циркулирующего между реактором и регенератором. В этом процессе три реактора расположены друг над другом и выполнены в виде одной конструкции. Катализатор из реактора первой ступени 2 (рис. 88) перетекает в реактор второй ступени 3, а из него в реактор третьей ступени 4, откуда пневмотранспортом подается в регенератор 1. Регенерированный катализатор вновь поступает в реактор первой ступени. Таким образом осуществляется непрерывный процесс риформинга без остановки системы на регенерацию (или выключения одного из реакторов). Благодаря непрерывному выводу части катализатора на регенерацию удается поддерживать более высокий уровень его активности, чем в системах со стационарным слоем. На установке используется алюмоплатиновый катализатор R-20, работающий при давлении 0,9—1 МПа (9—10 кгс/см²) и циркуляции водородсодержащего газа 400—500 м³/м³ сырья (на нерегенеративном платформинге — соответственно 4—4,5 МПа и 1500—1800 м³/м³ сырья).

Основные показатели процесса платформинга на такой установке на разных катализаторах при риформинге фракции 80—205° С, содержащей около 65% парафиновых, 25% нафтеновых и 10% ароматических углеводородов приведены ниже:

	Нерегенеративный процесс	Процесс с периодической регенерацией		Процесс с движущимся слоем катализатора
Катализатор	R=12	R=16	R=20	R=20
Выход, % (масс.):				
водорода	1,1	1,5	1,6	1,9
бутанов	9,9	7,3	6,7	4,7
дебутанизованного бензина с октановым числом 98 по исследовательскому методу . . .	71,4	78,2	79,9	85,3

Приведенные данные свидетельствуют о значительном увеличении выхода жидких продуктов и водорода с одновременным снижением продуктов деструкции (бутана) в процессе с движущимся катализатором по сравнению с процессами на стационарном катализаторе и с периодической регенерацией катализатора.

Давление, МПа (кгс/см ²)	3,2(32) (высокое)	2,5(25) (среднее)	1,8(18) (пониженное)	1—1,1(10—11) (низкое)
Выход, % (масс.) дебутанизированного бензина	81,6	83,4	84,0	86
водорода . . .	2,2	2,5	2,8	3
Чистота водорода, % (об.) . .	80	83	86	87
Длительность работы до первого цикла регенерации, мес. . . .	14	12	9,5	5

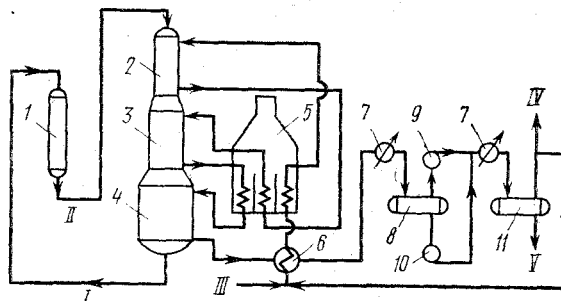


Рис. 88. Принципиальная технологическая схема установки риформинга с непрерывной регенерацией катализатора:

1 — регенератор; 2 — реактор первой ступени; 3 — реактор второй ступени; 4 — реактор третьей ступени; 5 — многокамерный трубчатый нагреватель (печь); 6 — теплообменник; 7 — холодильник; 8 — газосепаратор низкого давления; 9 — компрессор для циркуляции водородсодержащего газа; 10 — насос; 11 — газосепаратор высокого давления. Линии: I — закоксованный катализатор; II — регенерированный катализатор; III — сырье; IV — вывод избыточного водородсодержащего газа; V — вывод жидких продуктов риформинга на стабилизацию

Другие промышленные установки платформинга со стационарным слоем катализатора и периодической его регенерацией. В последние годы созданы новые установки как с периодической, так и с непрерывной регенерацией катализатора. На большинстве из них применяют более совершенные — биметаллические и даже полиметаллические катализаторы со сниженным содержанием платины (до 0,3%). Эти катализаторы позволяют вести процесс при меньшем давлении. Ниже приведены данные, полученные для катализатора RC-451 при риформинге однотипного сырья, объемной скорости его подачи $2,5 \text{ ч}^{-1}$ и соотношении водорода и сырья 6 : 1.

§ 25. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

При более рациональной переработке нефти возникает необходимость в увеличении выхода светлых нефтепродуктов, что может быть обеспечено двумя путями или их сочетанием.

Первый путь — переработка остаточных продуктов первичной перегонки нефти на установках термокаталитических процессов с получением более легких продуктов. Одновременно получают менее ценные продукты: крекинг-остатки, коксовые и каталитические газойли, кокс. Происходит как бы перераспределение водорода, содержащегося в сырье, между продуктами, получаемыми на указанных установках (в светлых — больше водорода, а в менее ценных темных — меньше).

Второй путь — переработка остаточных продуктов первичной перегонки нефти и термокаталитических процессов в присутствии водорода, вводимого в систему извне. В результате образуются больше светлых нефтепродуктов и меньше кокса и других продуктов, обедненных водородом. Промышленные процессы, используемые для второго пути, называются *гидрогенизационными*. Они протекают в среде и при расходовании водорода под влиянием катализаторов в соответствующих условиях. Роль этих процессов на современных нефтеперерабатывающих заводах непрерывно возрастает. Это объясняется повышением требований к качеству нефтепродуктов, получаемых из сырья со все увеличивающейся в нем долей сернистых и высокосернистых нефтей.

При переработке разнообразного сырья (от углей и смол различного происхождения до бензиновых фракций) на гидрогенизационных установках можно получать различные продукты с очень малым содержанием серы, азота и кислорода (от сжиженных газов и легких изопарафиновых углеводородов до котельного топлива и высокоиндексных масел). Гидрогенизационные процессы можно разделить на несколько основных групп*.

Недеструктивная гидрогенизация — одноступенчатый каталитический процесс, которому можно подвергать все виды дистиллятного сырья. В результате процесса без деструкции свойства сырья улучшаются: в основном оно освобождается от непредельных углеводородов. В некоторых случаях это позволяет получать высококачественные продукты, например изооктан гидрированием диизобутилена и циклогексан гидрированием бензола. Кроме облагораживания нефтяных и иных углеводородных фракций недеструктивная гидрогенизация позволяет осуществлять ряд синтезов. Так, синтетический бензин образуется из СО и Н₂ при 180—210°С под давлением 0,7—1,5 МПа (7—15 кгс/см²) на катализаторах, содержащих кобальт, двуокись тория, медь и кизельгур.

Деструктивная гидрогенизация — одно- или многоступенчатый каталитический процесс присоединения молекул водорода под высоким давлением, сопровождающийся расщеплением высокомолекулярных углеводородов и гетерогенных** соединений, содержащихся

* О гидроочистке, гидрокрекинге и диалкилировании см. в гл. 6 и 8.

** Гетерогенными (гетероциклическими) являются соединения, в составе которых имеются углеводороды (нафтеновые или ароматические, а иногда смешанные), в которых один или несколько атомов водорода замещены атомами серы, азота, кислорода или металла.

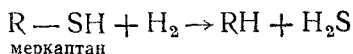
в сырье, и образованием низкомолекулярных углеводородов, используемых в качестве моторных топлив. В качестве сырья используют указанные выше остаточные продукты переработки нефти, а также дистилляты и газойли вторичных процессов. Не исключено использование высокосернистых и асфальто-смолистых нефтей.

Гидрогенизационные процессы требуют больших капиталовложений и резко увеличивают эксплуатационные расходы, что ухудшает технико-экономические показатели работы заводов, на которых их применяют. Затраты тем больше, чем выше применяемое в процессе давление, чем более тяжелое (по плотности и фракционному составу) перерабатывается сырье и чем больше в нем серы. Соответственно увеличивается расход водорода. Так, при увеличении давления в 3 раза расход водорода возрастает в 3,2—3,3 раза.

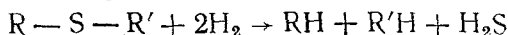
Выбор типа процесса, катализатора и технологии зависит от его цели. Основной целью гидрирования и гидроочистки обычно является улучшение качества продукта без значительного изменения его углеводородного состава. В других случаях, обычно с участием процессов деструктивной гидрогенизации и гидрокрекинга, требуется получать продукты с измененным углеводородным составом. Вот почему важно знать свойства катализаторов, состав сырья и изменение его в зависимости от условий гидрогенизации.

Основные реакции

При гидрогенизации нефтяного сырья в реакции вступают углеводороды всех рядов, а также многие органические соединения, содержащие серу, азот, кислород и металлы. Наибольшее значение имеют реакции гидрирования, гидрокрекинга, гидроизомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов, а также реакции гетероорганических соединений. Так как в СССР перерабатывается много сернистых и высокосернистых нефтей, рассмотрим более подробно некоторые реакции серосодержащих соединений (где R — радикал углеводородов парафинового ряда, R' — ароматический радикал):

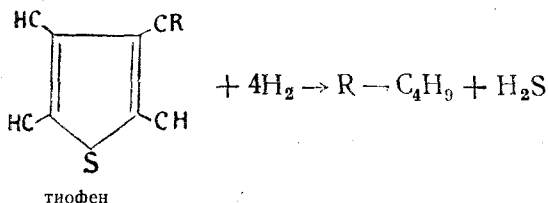


меркаптан



сульфид

Как видно из приведенных примеров, во всех случаях образуются соответствующий углеводород и сероводород. Это наблюдается и при гидрировании более сложных соединений, например:



тиофен

При реакциях с органическими соединениями, содержащими азот и кислород, образуются соответственно углеводород и аммиак и углеводород и вода. При гидрировании непредельных углеводородов образуются более насыщенные углеводороды — вплоть до углеводородов парафинового ряда. Наиболее сложные преобразования в условиях жидкофазной деструктивной гидрогенизации происходят с ароматическими углеводородами: при давлениях выше 30 МПа (300 кгс/см²), соответствующих катализаторе и условиях они могут преобразовываться в нафтеновые.

Незначительное образование кокса при гидрогенизационных процессах объясняется распадом конденсированных ароматических углеводородов: сначала гидрируется одно из крайних колец, затем это гидрированное кольцо распадается, образуя легкие углеводороды и менее конденсированную молекулу; после этого одно из крайних ее колец опять гидрируется, затем распадается, и т. д. Интенсивность реакций может изменяться в зависимости от их продолжительности, температуры и парциального давления водорода. Большую роль играет катализатор.

Как правило, с повышением температуры усиливаются реакции гидрокрекинга, при которых разрываются связи углерод — углерод, например деалкилирование, разрыв колец, разрыв цепей. Если парциальное давление водорода недостаточно высокое, то одновременно происходит разрыв связей углерод — водород, сопровождающийся выделением молекулярного водорода и образованием олефиновых и ароматических углеводородов. Применение катализаторов и малая продолжительность реакций, а также присутствие водорода подавляют нежелательные реакции, которые протекают в условиях термического крекинга.

— Катализаторы гидрогенизационных процессов

Катализаторы гидрогенизационных процессов можно разделить на три группы:

металлы — платина, палладий и никель в чистом виде или на носителях, применяются в реакциях насыщения непредельных и ароматических углеводородов, используются в низкотемпературных процессах, сырье не должно содержать примесей, являющихся каталитическим ядом (особенно серы);

окислы и сульфиды металлов (возможны их сочетания) на кислотных носителях — окисях алюминия, магния или кизельгуре, применяются главным образом в реакциях насыщающего гидрирования в присутствии потенциальных каталитических ядов;

окислы и сульфиды металлов (возможны их сочетания) на кислотных носителях — алюмосиликате, магнийсилкате, окиси алюминия (кислотной) или активированной глине; применяются для проведения реакции гидроизомеризации и гидрокрекинга.

Активность металлов в некоторой степени зависит от их электронных свойств. Большинство из них представляет собой элементы VI и VIII групп периодической системы Д. И. Менделеева (хром,

молибден, вольфрам, железо, кобальт, никель, платина и палладий). В некоторых случаях сульфиды и окислы в свободном состоянии (без носителей) обнаруживают кислотные свойства. Примером может служить дисульфид вольфрама, обладающий каталитической активностью в реакциях насыщения кратных связей. Так как серосодержащие соединения присутствуют практически в сырье всех видов, следует применять серостойкие катализаторы — сульфиды металлов. В большинстве современных процессов в качестве катализаторов используют кобальт или никель, смешанные в различных соотношениях с молибденом на пористом носителе (в основном окиси алюминия). Иногда применяют сульфидный никельвольфрамовый катализатор. Обычно катализаторы выпускают в окисной форме; при гидрогенизации сернистого сырья окиси кобальта (или никеля) и молибдена полностью или частично переходят в сульфидную форму. Часто после загрузки катализатор «осерняют» предварительной обработкой сероводородом или легкоразлагающимися серосодержащими соединениями в смеси с водородом.

Кобальтмолибденовые или никельмолибденовые катализаторы на окиси алюминия, а также смешанные катализаторы работают 2—3 года. Так как активность их снижается в основном в результате отложения кокса в порах, то регенерацию проводят путем выжига кокса. Особенностью катализаторов гидрокрекинга является их гидрирующая, крекирующая и изомеризующая активность в присутствии серо- и азотсодержащих соединений, как правило, присутствующих в сырье. Поэтому в состав катализаторов могут входить лишь немногие окислы.

Катализаторы для первой ступени или для одноступенчатого гидрокрекинга обычно содержат окислы никеля (или кобальта), вольфрама (или молибдена) и кристаллические формы окислов кремния и алюминия. Иногда для усиления деструкции вводят галоген. Катализаторы для второй ступени гидрокрекинга при переработке очищенного сырья (содержание серы не более $100 \cdot 10^{-4}$ и азота менее $1 \cdot 10^{-4}$ %) могут не содержать молибдена (или вольфрама), но вместо никеля содержат драгоценные металлы (палладий или платину). Катализаторы для первой ступени или для одноступенчатого процесса должны быть особенно стойкими к каталитическим ядам, чтобы их можно было использовать на неочищенном сырье. Необходимо также, чтобы размеры пор катализатора соответствовали размерам молекул перерабатываемого сырья.

В ряде процессов гидрокрекинга в качестве носителя используют цеолиты (молекулярные сита), гидрирующим компонентом иногда служит палладий. При применении цеолита гидрирующую активность можно регулировать, изменяя количество каталитически активного металла, вводимого (ионный обмен) вместо натрия в решетку цеолита. Наносимый осаждением палладий распределяется в виде частиц атомных размеров. Эта особенность в известной степени уменьшает действие каталитических ядов (серо- и азотсодержащих соединений) в тяжелом сырье и позволяет проводить крекинг такого сырья при более низких температурах.

Реакции конденсации ароматических углеводородов с непредельными, так же как реакции уплотнения углеводородов, тормозятся в присутствии водорода. Увеличивая скорость гидрирования непредельных углеводородов по сравнению со скоростью их конденсации с ароматическими углеводородами или полимеризации, можно снизить образование кокса. Для этого необходимо повышать парциальное давление водорода (и общее давление в системе) и применять специальные катализаторы. Однако даже при давлении 15—20 МПа (150—200 кгс/см²) полностью подавить реакции коксообразования не удастся, и процесс приходится вести с периодической регенерацией катализатора. При общем давлении выше 30 МПа (300 кгс/см²) процесс гидрокрекинга можно проводить без окислительной регенерации катализатора.

Основные факторы процессов

Основными показателями технологического режима гидрогенизационных процессов, так же как и многих каталитических процессов, являются температура, давление, объемная скорость подачи сырья, количество циркулирующего водородсодержащего газа и содержание в нем водорода, а также тип катализатора.

Температура. Она является одним из основных факторов. С ее повышением жесткость (степень деструкции углеводородов и других соединений) процесса возрастает, что приводит к снижению содержания серы, азота, кислорода и металлов в продуктах гидрогенизации. По мере повышения температуры расход водорода увеличивается, а затем может несколько снизиться в результате протекания реакции дегидрирования (при этом образуется водород).

Однако при повышении температуры до области, в которой начинается усиленное протекание реакций гидрокрекинга, расход водорода резко увеличивается. Так как технико-экономические показатели работы гидрогенизационных установок во многом зависят от расхода водорода, рекомендуется температуру процесса поддерживать возможно более низкой, при этом можно уменьшить до минимума скорость отравления катализатора отлагающимися на нем коксом и металлами.

Давление. Давление в гидрогенизационных системах обычно определяется как рабочее давление и парциальное давление, зависящее от соотношения водорода и углерода и концентрации водорода в циркулирующем газе. Глубина деструкции углеводородов определяется давлением водорода в процессе. Наиболее сильная деструкция происходит при давлении около 21 МПа (210 кгс/см²).

С повышением парциального давления водорода увеличивается скорость гидрирования и достигаются более полное удаление серы, азота, кислорода и металлов, а также насыщение непредельных углеводородов. При еще более высоком давлении и применении катализаторов, вызывающих деструкцию (при гидрокрекинге), снижается также содержание ароматических углеводородов и асфальтенов. Кроме того, высокое парциальное давление водорода умень-

шает закоксованность катализатора, что способствует увеличению срока его службы. Эти положительные результаты достигаются увеличением расхода водорода. Целесообразно поддерживать и общее давление, и содержание водорода в циркулирующем газе на максимально возможном уровне. Этот уровень определяется ресурсами водородсодержащего газа и экономическими показателями.

— **Объемная скорость подачи сырья.** Повышение объемной скорости подачи сырья (т. е. уменьшение его контакта с катализатором) при парофазном процессе гидрогенизации ведет к снижению интенсивности всех каталитических и термических реакций и вследствие этого — к уменьшению расхода водорода и образования кокса на катализаторе. Реакционная способность серосодержащих соединений неодинакова: меркаптаны, сульфиды и дисульфиды легко удалить при высоких объемных скоростях, но остающуюся тиофеновую серу — значительно труднее, поэтому гидрировать сырье, содержащее ее соединения, следует при меньших объемных скоростях.

Выбор объемной скорости в значительной мере зависит от природы сырья (исходной нефти), его фракционного состава и технологии получения (первичная перегонка нефти или вторичные процессы ее переработки). При переработке различного сырья необходимо выдерживать соответствующие объемные скорости. Если на установку поступает новое сырье, то приходится менять объемную скорость, а следовательно, производительность установки и другие параметры технологического режима. Производительность установки повышается, если новое сырье по сравнению с ранее перерабатываемым позволяет повысить объемную скорость, и наоборот.

— **Отношение циркулирующего водородсодержащего газа к сырию.** При неизменных температуре, объемной скорости и общем давлении отношение циркулирующего водородсодержащего газа (так же как и содержание в нем водорода) к сырию влияет на долю испаряющегося сырья, парциальное давление водорода и продолжительность контакта сырья с катализатором. Работу установок гидрогенизации принято оценивать и анализировать не только по указанным выше параметрам технологического режима, но и по взаимозависимости некоторых из них и по влиянию их на процесс в целом. Одним из таких параметров является скорость реакции. При гидрогенизационных процессах скорость гидрирования непредельных углеводородов значительно больше скорости их распада, поэтому гидрокрекингу практически подвергаются парафиновые углеводороды, образовавшиеся в результате гидрирования. Азотсодержащие соединения при гидрировании разрушаются, как правило, труднее, чем серо- и особенно кислородсодержащие. Напомним, что при взаимодействии этих соединений с водородом соответственно образуются аммиак, сероводород и вода. Устойчивость серосодержащих соединений увеличивается в следующем порядке: меркаптан < дисульфид < сульфид < тиофен. С увеличением молекулярной массы серосодержащих соединений скорость гидрогенизационного обессеривания уменьшается. Этим, по-видимому, объясняется возможность применения более мягкого режима гидрирова-

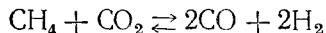
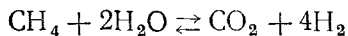
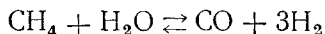
ния при обессеривании бензиновых и лигроиновых дистиллятов, чем при очистке более тяжелых дистиллятов.

Расход водорода и его источники. Данные о расходе водорода при гидрогенизационных процессах приведены ниже:

	Источник водорода	
	каталитический риформинг	специальное производство
Содержание водорода в циркулирующем газе, % (об.)	85	96
Расход водорода, % (масс.) при гидроочистке*:		
бензина	0,2/0,8	0,2/0,6
дизельного топлива	0,5/1,5	0,4/1,0
То же, при гидрокрекинге вакуумного дистиллята и давления, МПа (кгс/см ²):		
5 (50)	1,6	1,2
10 (100)	2,4	1,8
15 (150)	5,2	4,0

* Числитель дроби — фракции прямой перегонки, знаменатель — фракции вторичных процессов.

При увеличении доли гидрогенизационных процессов в переработке нефтей, особенно высокосернистых, а также при увеличении объема гидрокрекинга нефтяных продуктов, получаемого при каталитическом риформинге водорода оказывается недостаточно. Для обеспечения потребности в водороде изыскивают другие источники. При наличии установок пиролиза нефтяного сырья или производства синтетических каучуков с применением процессов дегидрирования углеводородов C₄ и C₅ водород можно выделять из водородсодержащих газов, образующихся при этих процессах. В отсутствие или при недостаточности и этих ресурсов прибегают к специальному производству водорода. Для этой цели в нефтеперерабатывающей промышленности используют главным образом конверсию метана (природного газа) с паром. При этом протекают следующие реакции:



В результате получается равновесная смесь газов, состоящая из всех пяти компонентов.

Процесс конверсии проводят в две ступени: на первой при высокой температуре протекают реакции с образованием окиси углерода и водорода, а на второй получающаяся окись углерода при взаимодействии с водяным паром превращается в двуокись углерода и водорода. Чтобы содержание окиси углерода было минимальным, процесс необходимо проводить при сравнительно низких температурах и некотором избытке водяного пара в исходной газовой смеси. Для процесса гидроочистки допустимо использовать водород, содержащий до 0,3% CO и до 0,4% CO₂.

Гидроочистка нефтяных дистиллятов и других нефтепродуктов

Гидроочистка применяется для очистки от серы бензиновых, керосиновых и дизельных фракций, а также парафинов и масел вместо очистки их глинами. В последнее время за рубежом стали обессеривать и мазуты. Гидроочистку используют также для обессеривания и обессмоливания дистиллятов вторичного происхождения, расход водорода при этом резко увеличивается. Вместе с большим уменьшением содержания серы в продуктах очистки (гидрогенизатах) снижается, но меньше, содержание азотистых соединений и металлов. Поэтому гидроочистка наряду с другими процессами позволяет при переработке сернистых и высокосернистых нефтей получать высококачественные нефтепродукты.

Гидроочистку различного сырья проводят в большинстве случаев на алюмокобальтмолибденовых, алюмоникельмолибденовых и алюмоникельмолибденосиликатных катализаторах при 325—425° С, 3—7 МПа (30—70 кгс/см²), объемной скорости подачи сырья 1—10 ч⁻¹ и циркуляции водородсодержащего газа 60—900 м³/м³ сырья, содержащего 60—94% (об.) водорода.

Катализаторы гидроочистки. В катализаторах гидроочистки должна преобладать функция гидрирования серо-, азот- и кислородсодержащих соединений, а также непредельных углеводородов, образующихся при легкой деструкции или содержащихся в сырье (если перерабатывается смесь с продуктами вторичных процессов). Этим условиям отвечают алюмокобальтмолибденовый (АКМ) и алюмоникельмолибденовый (АНМ) катализаторы, которые являются основными катализаторами гидроочистки нефтяных дистиллятов и продуктов. Характеристика свежих и регенерированных катализаторов гидроочистки приведена ниже.

Химический состав, % (масс.):	АКМ		АНМ	
	свежий	регенерированный	свежий	регенерированный
окиси кобальта, не менее	5	5	—	—
окиси молибдена, не менее	12,5	12,5	15—8	15—8
окиси никеля, не менее	—	—	7,7—10	7,7—10
окиси железа, не более	0,27	0,29	—	—
окиси натрия, не более	0,25	0,25	—	—
Физические свойства:				
насынная плотность, кг/м ³	640—740	660—760	700—900	720—930
удельная поверхность, м ² /г, не менее	180	140	120—160	100—135
Прочность, кг/таблетка, не ниже	4,5	4,4	—	—

Активирующими добавками в катализаторах являются: окиси кобальта и молибдена в АКМ и окиси никеля и молибдена в АНМ. Содержание в катализаторах этих окисей играет большую роль, важно и соотношение этих металлов. Так, наиболее эффективно соотношение в АКМ кобальта и молибдена, равное 1 : 5, оно обеспечивает его максимальную активность в реакциях гидрообессеривания и высокую избирательность: реакции гидрокрекинга связей углерод — углерод или насыщения ароматических колец в его присутствии практически не протекают. Он не чувствителен к потенциальным ядам; более того, его предварительно сульфидируют, что обеспечивает его хорошую работу в системе гидроочистки.

Другой массовый катализатор гидроочистки — алюмоникель-молибденовый (АНМ) — по активности практически равноценен АКМ при очистке средних дистиллятов, но предпочтительнее при очистке сырья с повышенным содержанием азотсодержащих соединений и полициклических ароматических углеводородов, например сырья для каталитического крекинга. Кроме того, он дешевле.

Большое значение при эксплуатации установок гидроочистки имеют размер частиц и способ формовки катализатора. Из трех его типов: таблетированных (т. к.), шариковых (ш. к.) и экструдированных (э. к.) * лучшими считаются последние. Их преимущества особенно проявляются при переработке тяжелых дистиллятов, так как активность их выше, чем таблетированных катализаторов. Применение таблетированных катализаторов в настоящее время не превышает 5%.

Кобальтмолибденовые и никельмолибденовые катализаторы на окиси алюминия обычно работают 2—3 года. В процессе работы на них откладывается 15% и более кокса и 12—25% металлов. При этом они теряют активность, и степень обессеривания при их использовании снижается. Поэтому для поддержания активности катализатора в системе сначала прибегают к постоянному повышению температуры, а после достижения допустимого температурного максимума катализатор подвергают регенерации или заменяют свежим. Так как активность катализатора снижается в основном в результате отложения кокса в порах частиц, регенерацию проводят путем выжига кокса.

Регенерацию катализатора в реакторах осуществляют следующим образом: систему вначале продувают циркуляционным газом, после чего заполняют (вытесняя циркуляционный газ) инертным газом; затем регенерацию проводят в газозвоздушной или паровоздушной среде под давлением 0,3—0,4 МПа (3—4 кгс/см²) и температуре в зоне катализатора не выше 550° С. Циркуляция газа (пара) на 1 м³ катализатора составляет 450—900 (260—625) нм³/ч. Содержание кислорода в инертном газе (паре) на входе в реакторы поддерживается на уровне (% об.): в начале регенерации — 0,5; в конце — до 2; при прокаливании катализатора — 2—2,8. Конец вы-

* Э. к. готовят экструзией — продавливанием влажной катализаторной массы через решетку с отверстиями и срезом для обеспечения заданной длины.

жига кокса определяют по падению температуры в реакторе. Когда концентрация кислорода на входе и выходе становится постоянной, снижают давление до 2 МПа (20 кгс/см²) и, вновь подняв температуру до 550°С, прокаливают катализатор в течение 4 ч. По окончании процесса регенерации систему продувают инертным газом, после чего включают реактор в работу.

Рассмотренные выше катализаторы относятся к гетерогенным (твердым). Возможность применения гомогенных (жидких) катализаторов в гидроочистке пока изучена только на примере жидкофазного гидрирования пропилена и бутенов, а также более тяжелых олигомеров пропилена — гептенов и др. В исходных фракциях С₃ и С₄ может содержаться до 60% диеновых и ацетиленовых углеводородов. В получаемом же продукте содержание олефинов не превышает 2% и ацетилена $\leq 5 \cdot 10^{-4}\%$.

Превращения серосодержащих соединений. Основным видом сырья на нефтеперерабатывающих заводах являются сернистые и даже высокосернистые нефти. Серосодержащие соединения в таких нефтях являются сложными смесями, состоящими из меркаптанов (тиолов), сульфидов (с открытой цепью и циклических), а также дисульфидов и гетероциклических соединений, содержащих другие элементы. Фракции, выкипающие до 180°С, содержат меркаптаны, алифатические и алициклические сульфиды, которые гидрируются сравнительно легко. В более высококипящих фракциях, особенно выше 350°С, присутствуют замещенные тиофены и бициклические сульфиды.

При гидроочистке нефтяных дистиллятов почти полностью нарушаются связи С—S, практически не затрагивая связей С—С, т. е. без заметной деградации сырья. Подтверждением этого является то, что выход гидрогенизата от сырья достигает 95—98% (масс.), а степень обессеривания 90—99,5%. Снижение же содержания азотистых соединений при этом не превышает 75%. Они удаляются труднее не только серы, но и олефинов и тем более диенов.

Серосодержащие соединения нефти почти всегда концентрируются в более тяжелых фракциях в виде гетероциклических ароматических соединений. В тяжелых фракциях содержится больше и азотсодержащих и металлорганических соединений. Гидроочистка такого тяжелого сырья, в том числе нефтяных остатков, более трудна и требует дополнительного изучения.

Сырье и продукты процесса. При гидроочистке бензинов первичной перегонки, используемых в дальнейшем для каталитического риформинга, процесс протекает легко и в мягких условиях. После селективной гидроочистки бензинов термического крекинга и коксования заметно снижается октановое число (на 5—10). Эти бензины необходимо подвергать гидроочистке не в отдельности, а в смеси с прямогонными. Тогда после каталитического риформинга из них можно получать около 80% риформата с октановым числом по исследовательскому методу до 95. Бензины каталитического крекинга целесообразно подвергать неглубокой селективной гидроочистке. При этом октановое число очищенных бензинов понижает-

ся незначительно. Гидроочистку керосиновых фракций можно проводить на установках для гидроочистки бензиновых и дизельных фракций или на специальных установках. В табл. 11 приведена примерная характеристика сырья и дизельных топлив, получаемых на промышленных установках гидроочистки.

Таблица 11

Характеристика сырья и гидрогенизатов, получаемых на промышленных установках гидроочистки дизельных топлив из сернистых и высокосернистых нефтей

Показатели	Сернистая нефть		Высокосернистая нефть	
	сырье	гидрогенизат	сырье	гидрогенизат
Плотность, кг/м ³	840—855	830—850	850	800—850
Фракционный состав, °С:				
н. к.	180—205	195—205	180	200
10%	230—235	—	215	—
50%	—	270—275	—	—
90%	—	330—335	—	—
96%	360—400	350—360	360	Не выше 360
Содержание серы, % (масс.)	1—1,2	<0,1	1,6—2,0	0,2
Иодное число, гI ₂ /100 г	5—9	2	9—13	2,0
Цетановое число	50—54	51—55	50—53	52—54
Температура вспышки, °С	<65	65—70	<65	65—70
Испытание на коррозию	Не выдерживает	Выдерживает	Не выдерживает	Выдерживает

Анализ данных табл. 11 показывает, что степень гидрирования серосодержащих соединений достигает 92% и непредельных углеводородов — 80% для фракций дизельного топлива из сернистых нефтей. При очистке такой же фракции из высокосернистой нефти степень гидрирования серосодержащих соединений достигает 88—90%, непредельных углеводородов 85%. Одновременно практически полностью удаляются металлорганические соединения. В зависимости от технологического режима и производительности установки указанные данные могут несколько изменяться.

При гидроочистке получают следующие продукты: сухой газ (отдув), газ стабилизации, сероводород и в зависимости от сырья — бензин, керосин, дизельное топливо или другой продукт. Выходы этих продуктов зависят от сырья и режима работы установки. Сухой газ (отдув) и газ стабилизации используют как топливо (подают в сеть топливного сухого газа). Иногда эти газы могут служить сырьем для получения водорода конверсией на специальных установках. Сероводород используют как сырье для получения серы и серной кислоты. Бензин может быть использован как компонент низкосортных автомобильных бензинов (из-за низкого октанового числа — 50—56) или сырье каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина. Дизельное топливо (или дру-

гой продукт) используют по прямому назначению. При переработке продуктов от вторичных процессов дизельное топливо получается с цетановым числом ниже нормы. Для повышения цетанового числа необходимо смешивать его с дизельным топливом, имеющим запас цетанового числа, или добавлять специальную присадку. В ряде случаев гидроочистке подвергают дизельное топливо вторичных процессов в смеси с дизельными фракциями первичной перегонки нефти.

В последнее время гидроочистку широко применяют для очистки масел и парафинов, что значительно улучшает качество парафинов и эксплуатационные свойства смазочных масел (повышение индекса вязкости и стабильности против окисления, снижение содержания серы, кокса и улучшение цвета). Гидроочистка имеет несомненные преимущества перед контактной очисткой масел (табл. 12).

Таблица 12

Характеристика дистиллятных смазочных масел после контактной очистки глинами и гидроочистки

Показатели	Фракции 350—420° С		Фракции 420—490° С	
	после контактной очистки	после гидроочистки	после контактной очистки	после гидроочистки
Цвет, мм	33—38	85—112	22—25	33—45
Индекс вязкости	85—95	100—109	82—86	88—95

Основные факторы процесса. При гидроочистке сохраняются общие закономерности и основные параметры, характерные для всех гидрогенизационных процессов.

Температура. Влияет на скорость реакций не только протекающих на поверхности катализатора, но и диффузионных (особенно в смешаннофазных системах). Вследствие увеличения летучести углеводородов при повышении температуры уменьшается выход жидкой фазы, что ведет к увеличению скорости диффузии. При гидроочистке нефтяного сырья стремятся предупредить протекание реакций гидрокрекинга и поэтому стараются выдерживать температуру не выше 390° С. В области температур 400—450° С реакции гидрокрекинга становятся преобладающими, выход очищенного продукта снижается, а расход водорода возрастает.

В последнее время для увеличения ресурсов светлых нефтепродуктов в подвергаемое гидроочистке сырье стали добавлять продукты вторичных процессов со значительным содержанием непредельных углеводородов. При одной и той же температуре возможная глубина гидрирования непредельных углеводородов снижается по мере увеличения их молекулярной массы. Повышение давления увеличивает глубину гидрирования и расход водорода, который дополнительно растет с увеличением содержания непредельных углеводородов в сырье.

Давление. С повышением парциального давления водорода до 4 МПа (40 кгс/см²) при прочих равных условиях степень гидрирования серосодержащих соединений увеличивается довольно резко, но при дальнейшем повышении изменяется незначительно (рис. 89).

На промышленных установках гидроочистки общее давление поддерживают от 3 до 7 МПа (30—70 кгс/см²). Чем выше давление, тем меньше кокса отлагается на катализаторе. Однако повышение давления с 7 до 20 МПа (с 70 до 200 кгс/см²) не влияет на начальный период быстрого отложения кокса, но снижает «равновесный» уровень его образования примерно с 30 до 18% (масс.) от катализатора. Регенерация катализатора, содержащего столько кокса, хотя и обходится дорого, но в целом экономичнее, чем использование тяжелого и дорогостоящего оборудования для поддержания в системе давления 20 МПа (200 кгс/см²). Если ресурсы водорода позволяют, то процесс гидроочистки лучше вести при более высоком содержании водорода в циркулирующем газе — 80—85% (об.) во всех случаях, но не менее 60%.

Объемная скорость подачи сырья. Чем легче по фракционному составу гидрируемый продукт, тем более высокую объемную скорость можно поддерживать в процессе, и наоборот, с утяжелением фракционного состава объемную скорость необходимо снижать. Для различных продуктов объемная скорость составляет от 1 до 10 ч⁻¹.

При переработке продуктов, полученных от вторичных процессов, объемная скорость должна быть меньше, чем для продуктов такого же фракционного состава, но полученных при первичной переработке нефти. Например, при переработке фракции 240—350°С, полученной при первичной переработке сернистой нефти типа ромашкинской, объемную скорость можно поддерживать на уровне 4 ч⁻¹, а при переработке такой же фракции из той же нефти, но полученной на установках вторичной переработки (термического и каталитического крекинга), объемную скорость приходится снижать до 2—1,5 ч⁻¹. Важное значение имеет и содержание в перерабатываемом сырье серы: чем ее больше, тем меньше должна быть объемная скорость. Так, для фракции 240—350°С из высокосернистой нефти объемную скорость следует поддерживать в пределах 2—2,5 ч⁻¹.

Промышленные установки гидроочистки. Существует много типов и систем промышленных установок гидроочистки нефтяных фракций и продуктов. На рис. 90 приводится принципиальная технологическая схема одной из них для гидроочистки дизельного топлива.

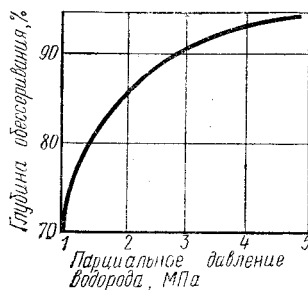


Рис. 89. Зависимость глубины гидрообессеривания прямогонного дизельного топлива из восточных нефтей СССР от парциального давления водорода

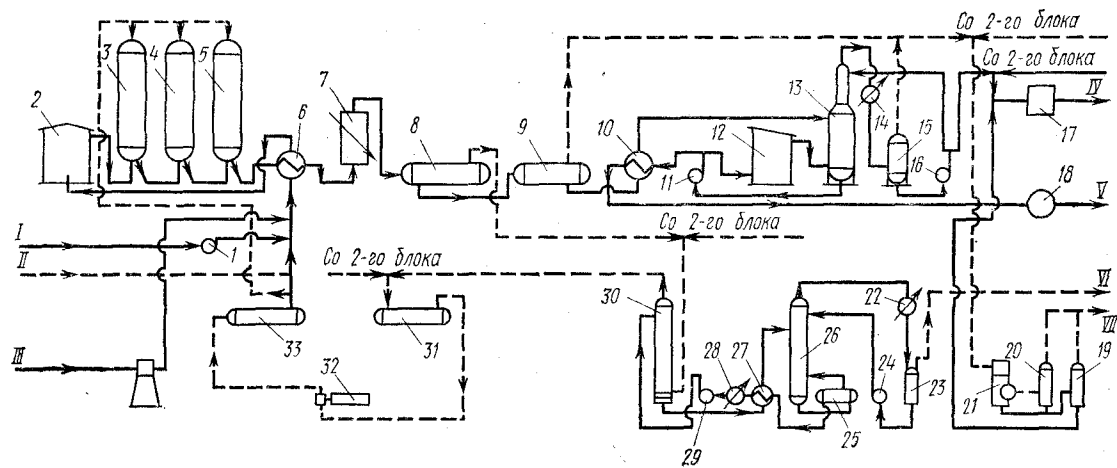


Рис. 90. Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки Л-24-6 Ленгипрогаза:
 I — сырье; II — водородсодержащий газ; III — воздух; IV — очищенный бензин; V — очищенное дизельное топливо; VI — сероводород; VII — газ стабилизации (остальные обозначения объяснены в тексте)

Потоки сырья и продукта. Сырье, подаваемое насосом 1, смешивается в соотношении 1 : 600 с циркулирующим водородсодержащим газом, который подается газовым компрессором 32 через сепаратор 33. Газо-сырьевая смесь нагревается в теплообменниках 6 отходящими из реакторов продуктами реакции, а затем в трубчатой печи 2 до 380—425° С, и поступает последовательно в три реактора (3, 4 и 5). Между первым, вторым и третьим реакторами подается холодный циркулирующий газ. Разность температур на входе и выходе из реактора (температурный эффект реакции) не должен превышать 10° С.

Газо-продуктовая смесь (продукты реакции) при 390—435° С поступает в теплообменники 6 для нагрева газо-сырьевой смеси, охлаждается там до 160° С, затем дополнительно охлаждается в холодильнике 7 до 50° С и поступает в сепаратор высокого давления 8. В сепараторе эта смесь разделяется на жидкую фазу — гидрогенизат и газовую фазу — неочищенный циркуляционный газ. Гидрогенизат с растворенными газами поступает в отделение стабилизации — в продуктовый сепаратор низкого давления 9, где при снижении давления с 4,5 до 0,6 МПа (с 45 до 6 кгс/см²) из гидрогенизата выделяются газы. Гидрогенизат из сепаратора 9 проходит через теплообменники 10 и при 240° С входит в стабилизационную колонну 13, где из него удаляют газы и бензин. Стабильное дизельное топливо при 260—270° С с низа колонны 13 забирает насос 11, часть его нагревается во второй трубчатой печи 12 до 300—320° С и возвращается в колонну на рециркуляцию, а другая (основная) часть охлаждается в теплообменнике 10 до 70° С, после чего проходит процесс защелачивания и в виде очищенного дизельного топлива насосом 18 откачивается с установки.

Пары бензина, водяной пар (подавался в низ колонны) и газы уходят из верха стабилизационной колонны 13 с температурой 135° С, проходят конденсатор-холодильник 14, и полученный конденсат при 30° С поступает в сепаратор 15. Бензин с низа сепаратора насосом 16 частично подается на орошение стабилизационной колонны 13, а остальное количество вместе с бензином со второго блока — на защелачивание в емкость 17, откуда бензин выводится с установки. Вода из сепаратора 15 нейтрализуется раствором каустической соды и сбрасывается в канализацию (на схеме не показано).

Потоки газов. Реакция гидроочистки протекает в атмосфере избыточного водорода, рециркулирующий поток которого возвращается на реакцию. Из сепаратора высокого давления 8 неочищенный циркуляционный газ с обоих блоков подается под собственным давлением в абсорбер 30, где подвергается очистке моноэтаноламином при 50° С и 4,5 МПа (45 кгс/см²). Очищенный циркуляционный газ после сепаратора 31 под давлением 4,2 МПа (42 кгс/см²) поступает на прием циркуляционного компрессора 32, где сжимается до 6 МПа (60 кгс/см²), после чего разделяется: большую часть газа вновь возвращают в цикл, а меньшую часть — отдув циркуляционным компрессором второго блока подают в заводскую сеть топливного газа.

Дизельные фракции 200—350° С
 первичной пере- смесь прямогогон-
 гонки сернистой ных фракций с
 нефти фракциями вто-
 ричных процессов
 переработки сер-
 нистой нефти
 (1:1)

<i>Характеристика дизельной фракции</i>		
Содержание серы, % (масс.):		
до очистки	1,2	1,6
после очистки	0,2	0,2
Цетановое число:		
до очистки	52	45
после очистки	53	46
<i>Условия процесса</i>		
Температура, °С	360—380	365—385
Давление, МПа (кг/см ²)	3,8—4,2 (38—42)	4—4,4 (40—44)
Объемная скорость, ч ⁻¹ .	3,5—4,0	2,0—2,5
Циркуляция водородсо- державшего газа, м ³ /м ³ сырья	450—550	600—700
<i>Материальный баланс, % (масс.)</i>		
Взято:		
сырье	100	100
водород (в пересече- те на 100%-ный)	0,5	1,0
Получено:		
сероводород	1,2	1,6
углеводородный газ (стабилизации)	1,4	1,6
гидрогенизат (всего)	96,9	96,8
в том числе:		
бензин	1,6	1,8
дизельное топливо	95,3	95,0
Потери	1,0	1,0

Газ стабилизации бензина из сепараторов 9 и 15 вместе с газом другого блока поступает на прием газового компрессора 21. После компремирования и разделения в сепараторах 20 и 19 выделяется газ стабилизации (выводится с установки), а конденсат вместе с бензином подвергается защелачиванию.

Поток моноэтаноламина (МЭА). Раствор моноэтаноламина, насыщенный сероводородом, из абсорбера 30 выходит под собственным давлением и, нагревшись в теплообменнике 27, поступает в отгонную колонну 26. Часть регенерированного раствора МЭА с низа отгонной колонны с температурой 130° С, пройдя подогреватель 25, возвращается в колонну в виде паров. Остальная часть регенерированного раствора МЭА прокачивается насосом 29 через теплообменник 27 и холодильник 28 в абсорбер 30 в качестве орошения. Выделившийся из насыщенного раствора МЭА сероводород вместе с парами воды уходит с верха отгонной колонны 26 через конденса-

тор-холодильник 22 в сепаратор 23, откуда сероводород выводится из системы для последующей его переработки и получения серы или серной кислоты.

Воду с низа сепаратора 23 забирает насос 24 и подает на орошение отгонной колонны 26. Сбрасывают сероводородную воду из системы только во время ремонта или аварии. Сбросные воды в этих случаях нейтрализуют 10%-ным раствором едкого натра для связывания остатков сероводорода, чтобы предупредить возможное отравление сероводородом. Надо помнить о высокой токсичности сероводорода и необходимости в связи с этим соблюдать правила техники безопасности. Выше приведены примерные данные о гидроочистке дизельных фракций 200—350° С, полученных при первичной перегонке сернистой нефти и при вторичных процессах. Как видно из этих данных, для более полного обессеривания при очистке сырья в виде смеси прямогонных фракций с фракциями вторичного происхождения приходится снижать объемную скорость и увеличивать циркуляцию водородсодержащего газа.

При переработке сырья с высоким содержанием серы в аппаратах и трубопроводах, особенно в реакторном отделении, может происходить интенсивная коррозия углеродистых и среднелегированных сталей. При температурах выше 260° С и с повышением концентрации сероводорода коррозионная агрессивность его резко возрастает. Наиболее устойчивы к сероводородной коррозии хромоникелевая сталь марки 1Х18Н9Т и аналогичные ей высокохромистые стали. В условиях умеренной коррозии применяют стали с 5—8% хрома марок Х5, Х8, Х5М, ХЗВФ. Корпуса и днища некоторых аппаратов, в том числе теплообменников реакторного отделения, для сокращения расхода легированных никельсодержащих сталей изготовляют из двухслойной стали — обычной углеродистой СтЗ и высоколегированной, например ЭИ496. Высоколегированной стали берут тонкий слой, так как она более дорогая, и этот слой соприкасается с коррозионной средой.

На конструкцию реакторов влияют многие показатели процесса (температурный эффект реакции, гидравлическое сопротивление, величина циркуляции, объемная скорость подачи сырья и др.). Размер и число реакторов зависят в первую очередь от объемной скорости подачи сырья, т. е. загрузки катализатора. Температурный эффект реакции влияет на число слоев катализатора, между которыми вводится охлаждение: газ, сырье, газо-сырьевая смесь и т. д. Гидравлическое сопротивление в реакторах понижается с уменьшением скорости газо-продуктивной смеси в свободном сечении реактора.

Реактор гидроочистки дизельных топлив (рис. 91) представляет собой цилиндрический вертикальный сосуд с шаровыми днищами. Катализатор загружают в реактор через верхний штуцер, а выгружают через нижний. Во избежание «удара» паров продукта и газа и вследствие этого — истирания катализатора в верхней части реактора имеется распределительная тарелка. Газо-сырьевая смесь через слои катализатора проходит в аксиальном направлении (о по-

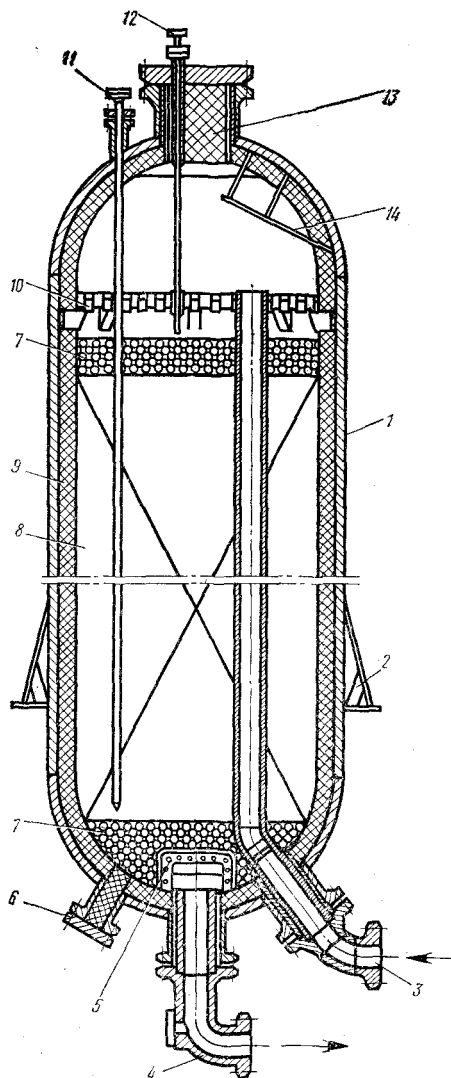


Рис. 91. Реактор гидроочистки дизельного топлива:

1 — корпус; 2 — опорное кольцо; 3 — штуцер для входа продукта; 4 — штуцер для выхода продукта; 5 — решетка с сеткой; 6 — штуцер для выгрузки катализатора; 7 — фарфоровые шарики; 8 — пространство для катализатора; 9 — футеровка реактора (торкрет-бетон, армированный панцирной сеткой); 10 — распределительная тарелка (для равномерного распределения катализатора при его загрузке в реактор); 11 — штуцер для зональной термопары; 12 — штуцер для термопары; 13 — легкоусный шамотный кирпич; 14 — отбойный щиток

даче в радиальном направлении см. выше, рис. 87). Остальная аппаратура, оборудование и контрольно-измерительные приборы установки имеют очень много общего с оборудованием, применяемыми на установках каталитического риформинга.

По окончании процесса гидроочистки, длительность которого определяется степенью уменьшения активности катализатора, один из блоков установки переводят на регенерацию катализатора — выжиг отложившихся на нем кокса и серы. Оба блока имеют общую систему регенерации.

На каждом нефтеперерабатывающем заводе имеются инструкции по пуску, эксплуатации и остановке установки гидроочистки. На установках гидроочистки много такого же оборудования, как на других уже описанных установках. Рассмотрим загрузку катализатора в реактор и прием инертного газа на установку.

Катализатор перед загрузкой просеивают на сите с ячейками 3×3 мм для отделения мелочи. Загружают катализатор через брезентовый рукав, опущенный до уровня загружаемого слоя; по мере загрузки рукав поднимают для уменьшения механического разрушения гранул катализатора. С этой же целью в нижней части аппарата перед загрузкой катализатора кладут слой фарфоровых шариков; такими же шариками покрывают верхний слой катализатора (после его загрузки в реактор).

После заполнения системы инертным газом поднимают давление (по инструкции), после чего включают центробежный компрессор для налаживания циркуляции инертного газа. Одновременно часть его отдают по линии сброса в линию топочного газа до тех пор, пока содержание кислорода в циркулирующем газе будет не более 0,3% (об.). Затем проверяют на проходимость инертного газа аварийные линии и установки, а также факельную линию и линию, по которой подается газ для снятия тепла в реакторе. Устраняют все замеченные дефекты.

§ 26. ГИДРОКРЕКИНГ

Гидрокрекинг во многом сходен с каталитическим крекингом, но отличается от него высоким давлением и присутствием водорода, тормозящего все реакции, протекающие через образование олефинов. В отличие от гидроочистки нефтяных дистиллятов гидрокрекинг происходит со значительной деструкцией (разложением) молекул сырья, позволяющей получать из более тяжелых углеводородов более легкие. Например, из вакуумного дистиллята можно получать компонент автомобильного бензина, керосин, дизельное топливо. Гидрокрекинг позволяет также обессеривать остаточные продукты переработки нефти или получать из них бензин, керосин и дизельное топливо.

Гидрокрекинг — одно- или двухступенчатый процесс с неподвижным или с движущимся слоем катализатора, проходящий в среде водорода при избыточном давлении 3—15 МПа (30—150 кгс/см²) и температуре на первой ступени до 420°С и на второй до 450°С, объемной скорости подачи сырья до 1,5 ч⁻¹, кратности циркуляции водородсодержащего газа до 2000 м³/м³ сырья. Расход водорода в зависимости от сырья и режима составляет до 4% (на исходное сырье). На установках с одной ступенью обычно совмещают гидроочистку, гидрирование и гидрокрекинг. Такие установки применяют в тех случаях, когда нужно получить средний дистиллят, а также сжиженный нефтяной газ или бензин из легкого сырья с низким содержанием азота. Установки с двумя ступенями применяют тогда, когда нужно проводить гидроочистку и гидрирование сырья отдельно от гидрокрекинга. Установки этого типа чаще всего используют для глубокой конверсии до бензина исходного сырья с высокой температурой кипения и большим содержанием азота, который отравляет обычные катализаторы. В качестве катализатора на первой ступени применяют окислы или сульфиды никеля, кобальта, вольфрама, а на второй ступени — цеолитсодержащие катализаторы с платиной или другими благородными металлами.

На рис. 92 представлена схема реакторного блока одной из установок гидрокрекинга, разработанного ВНИПнефть по данным ВНИИНП. Реакторный блок — двухпоточный. Каждый из параллельных потоков имеет самостоятельную систему циркуляции водородсодержащего газа, что позволяет поддерживать во всех реакто-

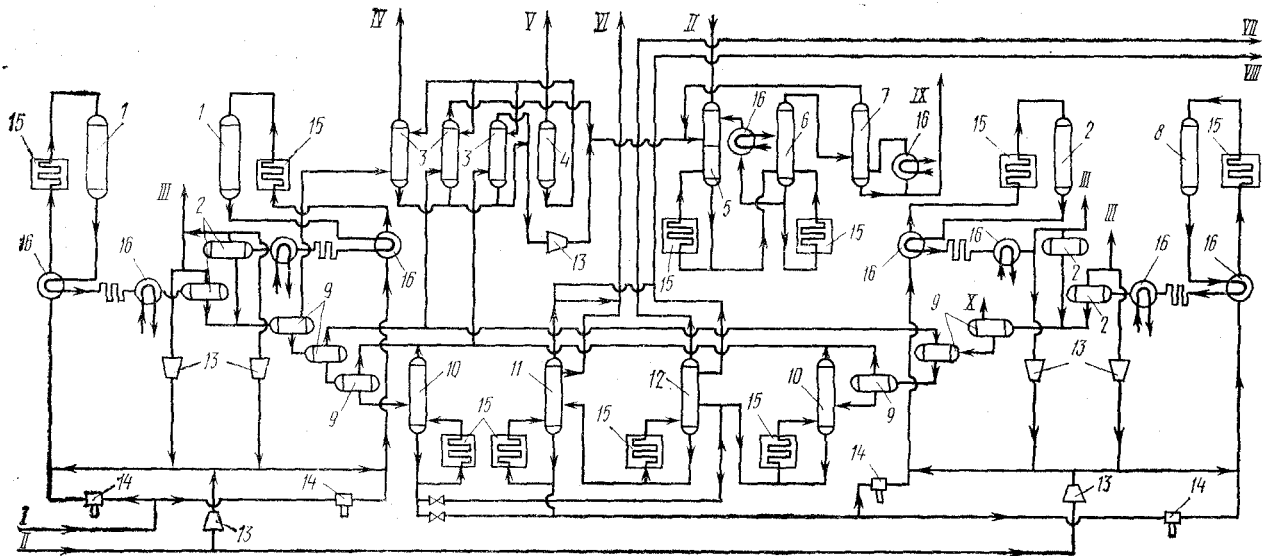


Рис. 92. Схема реакторного блока установки гидрокрекинга:

1 — реакторы I ступени; 2 — сепараторы циркуляционного газа; 3 — абсорберы сероочистки; 4 — десорбер для сероводорода; 5 — фракционирующий абсорбер; 6 — десорбер газа; 7 — деганизатор; 8 — реакторы II ступени; 9 — сепараторы углеводородного газа; 10 — стабилизаторы гидрогенизата; 11 — вакуумная колонна; 12 — атмосферная колонна; 13 — компрессоры; 14 — насосы; 15 — холодильники; 16 — теплообменники. Линии: I — сырье, II — водород; III — отдув; IV — сухой газ; V — сероводород; VI — дизельное топливо; VII — бензин; VIII — бензин (или реактивное топливо); IX — $C_3 - C_4$; X — водородсодержащий газ

рах оптимальную температуру и парциальное давление водорода в зависимости от состояния катализатора в данном реакторе, а также в случае необходимости перерабатывать раздельно сырье двух видов. В реакторах I ступени с алюмокобальтмолибденовым катализатором происходят обессеривание, деазотирование и значительная деструкция сырья. Низкое содержание серы, азота, асфальтенов и металлов в гидрогенизате I ступени позволяет применять при его переработке во II ступени высокоактивный катализатор на алюмосиликатной основе. Примерные показатели гидрокрекинга вакуумного дистиллята приведены в табл. 12.

Таблица 12

Примерные показатели гидрокрекинга вакуумного дистиллята
(фракции 350—500° С)

Показатели	Варианты процесса с преимущественным выходом				
	дизельного топлива			авиационного керосина	бензина
	1	2	3		
<i>Условия процесса</i>					
Давление, МПа (кгс/см ²)	5(50)	15(150)	15(150)	15(150)	15(150)
Количество ступеней	1	1	1	1	2
<i>Материальный баланс, % (масс.)</i>					
Взято:					
сырье	100	100	100*	100	100
водород (100%)	1,3	3,2	3,3	3,3	4,2
Всего	101,3	103,2	103,3	103,3	104,2
Получено:					
сероводород	1,9	1,9	2,1	1,8	1,6
углеводородные газы	3,0	5,7	5,7	6,3	17,1
бензин	5,1	25,0	16,7	23,8	82,8
авиационный керосин	—	—	—	70	—
дизельное топливо	43,7	69,1	77,2	—	—
остаток (выше 350° С)	46,3	—	—	—	—
потери	1,3	1,5	1,6	1,4	1,7
Всего	101,3	103,2	103,3	103,3	104,2

* Смесь фракций 350—500° С первичной перегонки нефти и вторичных процессов.

Как видно из приведенных данных, при помощи гидрокрекинга, особенно под давлением 15 МПа (150 кгс/см²), из одного и того же сырья можно получать различные продукты — от дизельных топлив до бензина. При этом легкий бензин имеет повышенное октановое число, а более тяжелый бензин является хорошим сырьем каталитического риформинга.

Промышленное внедрение гидрокрекинга очень сильно влияет на совершенствование нефтепереработки. Большая эксплуатационная гибкость процесса — возможность работы на разном сырье и с разными выходами как светлых, так и темных нефтепродуктов — делает его одним из ведущих в схемах нефтеперерабатывающих заводов. Широкое применение гидрокрекинга может решить проблему сезонного колебания в спросе на нефтепродукты (весной и летом требуется больше светлых, а осенью и зимой — темных нефтепродуктов). Вместе с тем строительство и эксплуатация установок гидрокрекинга требуют больших затрат и поэтому оправданы при осуществлении НПЗ глубокой переработки сырья.

Гидрокрекинг используют и для получения высокоиндексных масел (до 140) из сырья со значительным содержанием парафиновых углеводородов (парафина, гача, фракций высокопарафинистых нефтей). В этом случае основной реакцией процесса является гидроизомеризация, особенно усиливающаяся при температуре 380—430°С на алюмосиликатном платиновом катализаторе при 5—15 МПа (50—150 кгс/см²) и циркуляции водородсодержащего газа до 2000 м³/м³ сырья.

Глава 7

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

§ 27. СОСТАВ И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ГАЗОВ

Легкие углеводороды содержатся в природных горючих газах, а также в газах, получаемых в процессах переработки нефти, особенно термоконтактных. Природные горючие газы состоят в основном из смеси углеводородов парафинового ряда, в них входят также азот, двуокись углерода, пары воды, сероводород и иногда гелий и аргон.

Месторождения природных газов делят на три основные группы.

Чисто газовые месторождения, все поры продуктивных пластов которых заполнены сухим газом, практически свободным от тяжелых углеводородов. Пластовое давление достигает 10 МПа (100 кгс/см²) и более.

Газо-нефтяные месторождения, в пластах которых газ растворен в нефти или составляет газовую шапку. Объем газа (в м³), приходящийся на 1 т нефти, добытой в стандартных условиях (давление 0,1 МПа, температура 20°С), называется газовым фактором. Он колеблется от 5 до 500 м³/т для различных месторождений.

Газоконденсатные месторождения, в пластовых газах которых вследствие повышенного давления, достигающего иногда до 25—30 МПа (250—300 кгс/см²), помимо метана содержатся углеводороды С₂—С₄, а также высококипящие углеводороды (включая фракции дизельного топлива). На некоторых газоконденсатных месторождениях на 1 м³ извлеченного из пласта газа приходится до 500 мл жидких углеводородов (богатых нафтеновыми углеводородами).

Состав природных газов ряда месторождений СССР приведен в табл. 13.

Природные газы, а также газы, выделяемые при стабилизации нефти на промыслах, перерабатывают на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ). В зависимости от исходного сырья и назначения на ГПЗ получают газовый бензин, сжиженные и отбензиненные газы, иногда широкую фракцию, или технические углеводороды: этан, пропан, изобутан, *n*-бутан, пентан, изопентан, гелий и др. Для улучшения качества продуктов и условий эксплуатации оборудования газоперерабатывающих заводов газы предварительно очищают от механических примесей (частиц пыли, песка, продуктов коррозии

Примерный состав газов некоторых месторождений СССР

Месторождение	Содержание, % (масс.)					
	СН ₄	С ₂ Н ₆	С ₃ Н ₈	С ₄ Н ₁₀	С ₅ Н ₁₂ + высшие	прочие
<i>Газовые (природный газ)</i>						
Ставропольское	99,4	0,1	—	—	—	0,5
Газлинское	86,2	4,4	0,8	0,6	2,6	5,4
Оренбургское	94,0	0,3	0,1	—	—	5,6
Уренгойское (Зап. Сибирь, пласт Сеноман)	97,0	0,1	0,1	—	—	2,8
<i>Нефтяные (попутный нефтяной газ)</i>						
Грозненское	9,8	4,4	19,1	22,6	44,1	—
Ромашкинское	16,8	16,9	23,5	12,0	16,0	14,8
Западная Сибирь (усредненное сырье одного из газобензиновых заводов)	62,4	5,1	14,3	11,0	5,7	1,5
Туймазинское	20,5	18,1	23,8	13,5	11,1	13,0
<i>Газоконденсатные</i>						
Вуктылское	44,7	9,8	6,4	3,9	30,6	4,6
Оренбургское	66,2	7,3	3,3	2,2	9,0	12,0
Уренгойское (Зап. Сибирь, пласт Валанжин)	66,3	7,2	5,2	2,8	17,3	1,2

Примечание. Часть легких углеводородов остается в нефти. Например, ураловолжская нефть содержит 0,2% метана, 0,7% этана, 4,4% пропана и т. д. Большая часть их теряется при хранении, особенно в негерметизированных резервуарах.

газопроводов и пр.), осушивают и очищают от сероводорода и двуокси углерода.

Другим крупным источником получения легких углеводородов являются предприятия, перерабатывающие нефть и газовый конденсат (в основном нефтеперерабатывающие заводы — НПЗ). Газ, получаемый на НПЗ, содержит не только парафиновые углеводороды, но и олефиновые и даже диолефиновые. Этим он и отличается от газов, получаемых при стабилизации нефти на промыслах и на газобензиновых заводах.

Для выделения легких углеводородов разработан ряд процессов, которые осуществляются на газофракционирующих установках (ГФУ), абсорбционно-фракционирующих установках (АГФУ) и центрально-газофракционирующих установках (ЦГФУ). На ГФУ перерабатывают газы, не содержащие непредельных углеводородов, на АГФУ — газы со вторичных термоконтактных процессов, содержащие непредельные углеводороды, а на ЦГФУ — газы широкого фракционного состава с газоперерабатывающих заводов и с установок на нефтепромыслах (комплексных по подготовке нефти и нефтестабилизационных). Некоторые газы, получаемые на этих

установках, поступают на последующую переработку в процессах полимеризации, алкилирования и изомеризации. Остальные используются как топливо (сухой газ), бытовое топливо (C_3-C_4) и сырье для получения водорода и нефтехимических продуктов. Все указанные выше газы являются ценным сырьем как для производства топлив, так и для нефтехимической промышленности. Комплексная переработка пластового газа газоконденсатных месторождений, особенно Западной Сибири, может способствовать получению сырья для многих нефтехимических процессов (с вовлечением в переработку не только конденсата, но и фракции C_2-C_4).

§ 28. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Характеристика методов разделения

Основными физическими методами разделения газовых смесей являются компрессионный, абсорбционный, адсорбционный, ректификационный и конденсационный (основной при разделении газов пиролиза).

Компрессионный метод. Основан на сжатии газа компрессорами и охлаждении его в холодильнике. При сжатии газы частично охлаждаются, образуя нестабильный газовый бензин. С повышением давления и понижением температуры выход жидкой фазы возрастает, причем сконденсировавшиеся углеводороды облегчают переход более легких компонентов в жидкое состояние, растворяя их. Для большинства попутных нефтяных газов оптимальное давление при компрессии составляет 2—4 МПа (20—40 кгс/см²). Газ сжимают в две или три ступени. После охлаждения в холодильнике сжатый газ поступает в газосепаратор, откуда конденсат направляется в емкость нестабильного газового бензина, а газ — на следующую ступень сжатия. Конденсат от всех ступеней сжатия подвергают стабилизации для получения стабильного газового бензина и сжиженных газов, а газ после последней ступени сжатия идет в систему сухого газа или на фракционирование для получения технических индивидуальных углеводородов.

Компрессионный метод применяют для отбензинивания жирных газов, содержащих более 150 г/м³ тяжелых углеводородов. Одним из недостатков этого метода является нечеткое отделение легких углеводородов от тяжелых в сепараторах, что приводит к попаданию части легких углеводородов в газовый бензин и потере части тяжелых углеводородов с газовой фазой. Для углубления отбора пропановой фракции компрессионный метод применяют в комбинации с другими, более эффективными.

Абсорбционный метод. Абсорбцией называется процесс поглощения газов или паров из газовых или парогазовых смесей жидкими поглотителями (абсорбентами). При абсорбции, происходящей в рассматриваемом методе, поглощаемый газ (абсорбтив) не

взаимодействует химически с абсорбентом *. Абсорбция в большинстве случаев обратима, на этом основано выделение поглощенного газа из жидкости — десорбция. Сочетание абсорбции с десорбцией позволяет многократно применять поглотитель и выделять из него поглощенный компонент в чистом виде. Абсорбционный метод разделения газов основан на избирательном поглощении жидкостью (бензином, керосином, дизельной фракцией) отдельных компонентов газовой смеси. Чем выше молекулярная масса углеводородов, содержащихся в исходном газе, тем больше их растворяется в абсорбенте. Количество растворенных углеводородов возрастает также с повышением давления и понижением температуры (при абсорбции выделяется тепло в количестве, равном примерно теплоте конденсации растворенного углеводорода).

Принципиальная схема маслоабсорбционной установки для отбензинивания проста. Газ под давлением 0,5—1,2 МПа (5—12 кгс/см²) поступает в абсорбер 1 (рис. 93), оборудованный

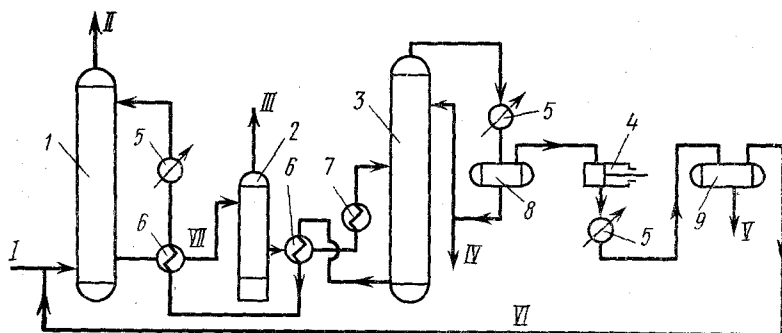


Рис. 93. Принципиальная схема маслоабсорбционной установки с рекомпрессией: 1 — абсорбер; 2 — выветриватель; 3 — десорбер; 4 — компрессор; 5 — конденсатор-холодильник; 6 — теплообменник; 7 — паровой подогреватель; 8 — газосепаратор; 9 — емкость для конденсата рекомпрессии. Линии: I — сырой газ; II — отбензиненный газ; III — газ выветривания; IV — нестабильный бензин; V — конденсат рекомпрессии; VI — несконденсированный газ в абсорбер; VII — регенерированный абсорбент в абсорбер

обычно 20 тарелками. Насыщенный абсорбент последовательно нагревается в теплообменниках 6 и подогревателе 7 и поступает в десорбер 3, куда подается острый водяной пар. Обычно десорбция проходит под давлением 0,3—0,5 МПа (3—5 кгс/см²) и температуре внизу десорбера 120—150° С. Наверху десорбера отпаренные углеводороды поступают в конденсатор-холодильник 5, а отсюда в паро-жидкой фазе — в газосепаратор 8. Воду спускают в канализацию, а бензин через переливную перегородку стекает в емкость орошения. Несконденсированные пары идут на повторную абсорбцию или используются как топливо.

Часть нестабильного бензина из емкости орошения подают на орошение, а большую часть перекачивают в товарную емкость или

* Если же абсорбтив образует с абсорбентом химическое соединение, то такой процесс называют хемосорбцией.

на стабилизацию. Регенерированный абсорбент с низа десорбера самотеком отводится через теплообменники и холодильники в промежуточную емкость, откуда вновь подается в абсорбер. Для уменьшения потерь пропана из-за неполноты конденсации паров из десорбера несконденсированные пары повторно подвергают компрессии, конденсации и охлаждению.

При использовании этого метода удастся извлечь только около 50% имеющегося в исходном газе пропана. Для повышения степени извлечения сжиженных газов применяют фракционирующий абсорбер — абсорбер-десорбер (рис. 94), представляющий собой комбинированную колонну, в верхнюю часть которой (меньшего диаметра) поступает холодный абсорбент, а в нижнюю — тепло. Жирный газ подают в среднюю часть аппарата. В нем обычно бывает 40—50 тарелок, распределенных примерно поровну между абсорбционной и десорбционной секциями. Из верхней части фракционирующего абсорбера выводят сухой газ $C_1—C_2$, а из нижней — насыщенный абсорбент. Применение абсорбционного метода с фракционирующим абсорбером позволяет извлечь из исходного сырья 70—90% пропана, 97—98% бутана, весь пентан и более тяжелые компоненты.

Адсорбционный метод. Адсорбция — это процесс поглощения одного или нескольких компонентов из газовой смеси или раствора твердым веществом — адсорбентом. Поглощаемое вещество называют адсорбатом, или адсорбтивом. Процесс адсорбции обычно обратим. На этом свойстве основано выделение из адсорбента поглощенных им веществ — десорбция. Сущность метода заключается в способности пористых твердых тел (активированного угля, силикагеля, молекулярных сит) адсорбировать на своей поверхности различные углеводороды. Количество адсорбированных углеводородов зависит от природы адсорбента, состава газа и режима адсорбции. Так, в пределах одного и того же класса углеводородов их количество, адсорбируемое активированным углем, возрастает с повышением их молекулярной массы. Повышение температуры и понижение давления отрицательно влияют на показатели адсорбции. Обычно ее проводят при температуре окружающего воздуха и давлении 0,2—0,5 МПа (2—5 кгс/см²).

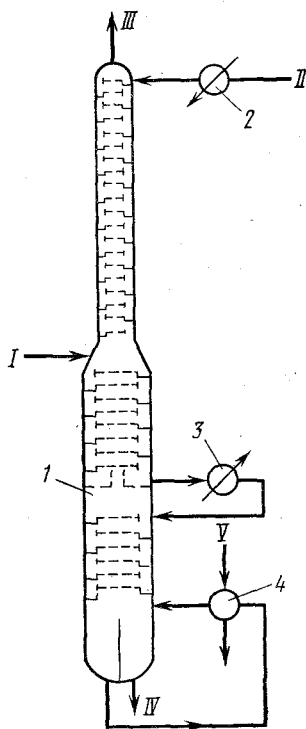


Рис. 94. Схема фракционирующего абсорбера (абсорбера-десорбера):

1 — колонна; 2, 3 — холодильники абсорбента; 4 — паровой подогреватель. Линии: I — жирный газ; II — тощий абсорбент; III — сухой газ; IV — насыщенный абсорбент; V — пар высокого давления

Регенерируют адсорбенты продувкой газом или водяным паром при повышенных температурах и атмосферном давлении. При средней продолжительности адсорбционного цикла 24—25 мин полную замену адсорбента производят после 1—2 лет его работы.

Процесс адсорбции отличается от процесса абсорбции тем, что вещества извлекаются твердым, а не жидким поглотителем. Адсорбцию обычно применяют при небольших концентрациях поглощаемого вещества в исходной смеси, когда требуется достичь практически полного его извлечения. В тех случаях, когда концентрация поглощаемого вещества в исходной смеси относительно велика, обычно выгоднее использовать абсорбцию. Адсорбционный метод разделения газов применяют для выделения газового бензина из тощих газов, содержащих до 50 г/м^3 тяжелых углеводородов.

Различают периодические и непрерывные процессы выделения газового бензина при помощи адсорбента. Чаще других применяют периодический процесс как наиболее простой. Он состоит из четырех этапов: адсорбции углеводородов на адсорбенте, десорбции, т. е. удаления адсорбированных углеводородов с поверхности и внутренних пор адсорбента при помощи острого водяного пара, сушки адсорбента горячим газом, охлаждения адсорбента холодным газом. Установка с применением активированного угля позволяет извлечь из газа 50% пропана, 70—85% бутана и почти 100% пентана.

Непрерывную адсорбцию с движущимся слоем адсорбента, например гиперсорбцию (с применением активированного угля), применяют для разделения очень тощих газов или выделения малых количеств компонентов. Этот метод эффективен для извлечения этана из тощих газов и при разделении природного газа на фракции. Но он менее экономичен, чем абсорбционный. Недостатком метода адсорбции является необходимость предварительно удалять из газовой смеси тяжелые углеводороды, так как при десорбции они плохо извлекаются из адсорбента.

Метод ректификации. Он является основным методом разделения газов. Фракционировать газовые смеси непосредственно из газовой фазы затруднительно. Чаще всего их разделяют на две широкие фракции: низкомолекулярных углеводородов в газообразном виде и высокомолекулярных в жидком виде. Выделение из газа жидкой фазы достигается понижением температуры и повышением давления. Охлаждение газовой смеси до низких температур позволяет несколько снизить давление, необходимое для сжижения углеводородов. Для охлаждения газов применяют различные холодильные системы: аммиачные (до -50°C), этано-аммиачные (до -82°C) и с дроссельным охлаждением, при котором возможны еще более низкие температуры (эффект дросселирования основан на способности сжатых газов сильно охлаждаться при быстром понижении давления).

Выбор схемы, температуры и давления определяется составом исходной газовой смеси, назначением продуктов разделения, заданным числом фракций и требуемой чистотой индивидуальных уг-

леводородов. В заводской практике обычно ограничиваются выделением фракций по числу атомов углерода. Искусственные газы при этом фракционируют на метан, этан-этиленовую, пропан-пропиленовую, бутан-бутиленовую и пентан-амиленовую фракции. Иногда, особенно при получении сырья для нефтехимии, газы разделяют на фракции не только по числу атомов углерода, но и на индивидуальные компоненты. Например, этан-этиленовую фракцию можно хорошо разделить на этановую и этиленовую ректификацией под давлением, так как разница между их температурами кипения достигает 15°C . Наиболее трудно разделить бутиленовую фракцию: температура кипения изобутана при нормальном давлении $11,7^{\circ}\text{C}$, изобутилена — $6,9$, бутена-1 — $6,26$, бутадиена — $4,4$ и *n*-бутана — $0,5^{\circ}\text{C}$.

Вещества, имеющие близкие температуры кипения и не разделяющиеся обычным фракционированием, выделяют методом азеотропной ректификации. В этом случае к разделяемым углеводородам добавляют компонент, который с одним из углеводородов образует азеотропную смесь с постоянной температурой кипения, которая значительно отличается от температуры кипения исходных веществ. Это дает возможность осуществить их ректификацию. Ректификацией сначала отделяют один из компонентов, не образующих азеотропной смеси, а затем азеотропную смесь.

Конденсационный метод. Он основан на использовании различной способности углеводородов к конденсации. Полная конденсация углеводородной части газовой смеси (в первую очередь конденсируются высококипящие углеводороды) используется для извлечения азотно-гелиевого концентрата. Конденсационный метод в сочетании с ректификационным широко используют для разделения углеводородных газов, полученных при пиролизе углеводородного сырья.

Промышленные установки фракционирования газов

На промышленных установках фракционирования газов осуществляют процессы конденсации, компрессии, ректификации, а иногда — абсорбции и десорбции. В простейшем случае, когда требуется получить сухой газ, а также фракции пропан-пропиленовую (C_3) и бутан-бутиленовую (C_4), используют газофракционирующие установки (рис. 95). Жирный газ из газосепаратора подвергается двухступенчатой компрессии. При этом после каждой ступени компримирования повышается температура газа благодаря работе сжатия и выделению тепла конденсации наиболее тяжелых углеводородов. Это тепло снимается в холодильниках 3 и в сепараторах 1, 2, 4 выпадает конденсат. Газовая фаза после второй ступени компрессии поступает в этановую колонну 5. В эту же колонну подают конденсат, выпавший после компрессии, а также отгон стабилизационной колонны, полученный в результате стабилизации бензина. На верху колонны 5 поддерживают низкую температуру подачей орошения, охлаждаемого в конденсаторе 8 испаряющимся ам-

миаком или пропаном. С верха емкости орошения 7 отбирают сухой газ. Остаток с низа колонны 5 самотеком поступает в пропановую колонну 9, работающую под меньшим давлением. С верха этой колонны уходят пары пропан-пропиленовой фракции, а остаток также самотеком поступает в бутановую колонну 10, где разделяется на бутан-бутиленовую фракцию и вышекипящий остаток. В колонны подводится тепло при помощи подогревателей с паровым пространством (кипятильников) 6.

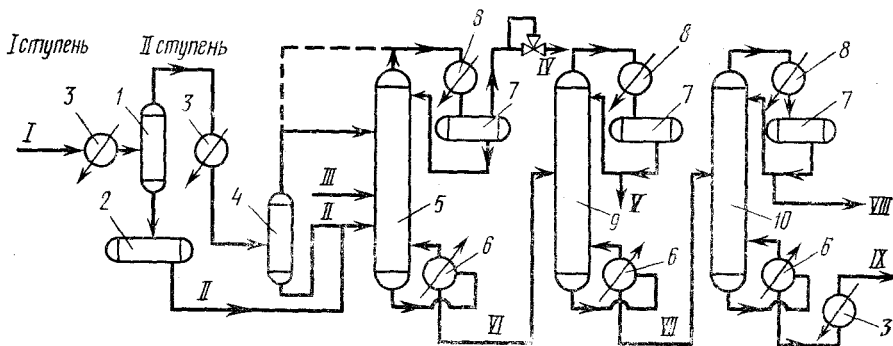


Рис. 95. Технологическая схема установки для разделения газов ректификацией (ГФУ):

I — жирный газ; *II* — конденсат; *III* — отгон стабилизации; *IV* — сухой газ; *V* — фракция C_3 ; *VI* — фракция C_3 и выше; *VII* — фракция C_4 и выше; *VIII* — фракция C_4 ; *IX* — остаток фракции C_5 и выше (остальные обозначения объяснены в тексте)

Давление в этановой, пропановой и бутановой колоннах поддерживается соответственно 3,6—3,8, 1,6—1,8 и 0,6—0,8 МПа (36—38, 16—18 и 6—8 кгс/см²) — чем легче углеводород, тем выше давление. Температуру в верхней части этановой колонны выдерживают в пределах 0—5° С, пропановой и бутановой колонн — 50—60, а температуру в нижней части всех колонн — около 120° С. Извлечение пропан-пропиленовой фракции от потенциала не превышает 80%.

Наибольшее распространение получили абсорбционно-фракционирующие установки разделения газов АГФУ (рис. 96). На них предварительно очищенный от сероводорода жирный газ сжимается компрессором первой ступени 1 до 0,4 МПа (4 кгс/см²), охлаждается в холодильнике 2 и поступает в газосепаратор низкого давления 3. Газ из газосепаратора 3 поступает на вторую ступень компрессоров 4, сжимается до 1,7—1,8 МПа (17—18 кгс/см²) и через холодильник 5 попадает в газосепаратор высокого давления 6. С верха этого газосепаратора газ с температурой 30—35° С поступает под первую (считая снизу) тарелку абсорбера 7. Конденсат из газосепараторов 3 и 6 откачивается в абсорбер (на схеме на показан).

Давление в абсорбере поддерживается регулятором давления в пределах 1,4—1,6 МПа (14—16 кгс/см²). На верхнюю тарелку аб-

сорбера подается тощий абсорбент. Температура в верхней части абсорбера 30°C , в нижней — не более 45°C . С верха абсорбера газ поступает в хвостовой абсорбер 8, из которого сухой газ сбрасывается в топливную линию. Абсорбер 8 орошается тощим абсорбентом. Насыщенный абсорбент с низа абсорбера 7 самотеком поступает в десорбер 9 для выделения из него этан-этиленовой фракции. В десорбере поддерживается давление 1—1,1 МПа ($10\text{--}11\text{ кгс/см}^2$). Температура в нижней части десорбера (110°C) поддерживается за счет тепла кипятильника, обогреваемого водяным паром, температура в его верхней части (35°C) — вследствие подачи тощего абсорбента. Этан-этиленовая фракция верха десорбера поступает в очистные колонны 10, где освобождается от сероводорода едким натром; циркуляцию щелочи в колоннах осуществляет насос 11. После промывки пресной водой в колонне 12 этан-этиленовая фракция сжимается компрессором и поступает на переработку.

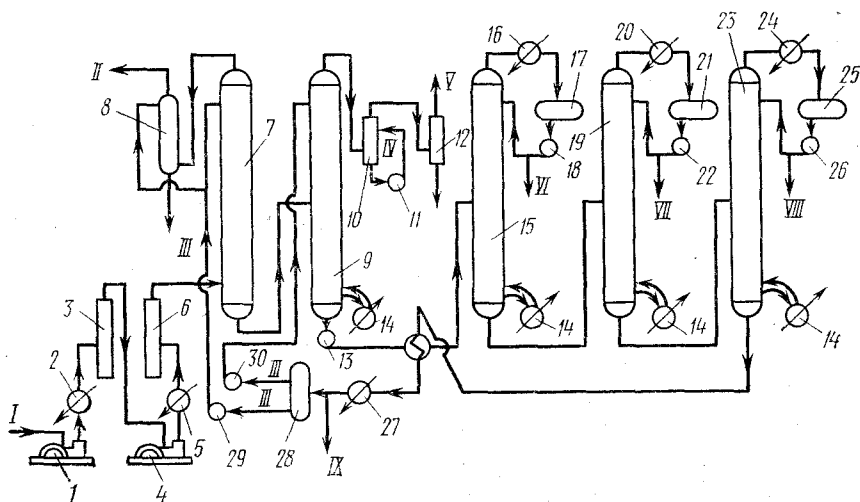


Рис. 96. Принципиальная схема абсорбционно-фракционирующей установки АГФУ:

I — жирный газ; *II* — сухой газ; *III* — орошение абсорбера (тощий абсорбент); *IV* — раствор щелочи; *V* — неочищенная этан-этиленовая фракция; *VI* — вывод пропан-пропиленовой фракции; *VII* — вывод бутан-бутиленовой фракции; *VIII* — вывод пентан-амыленовой фракции; *IX* — вывод тощего абсорбента (остальные обозначения объяснены в тексте)

Продукт с низа десорбера, освобожденный от легких углеводородов, насосом 13 прокачивается через теплообменник и подается в пропановую колонну 15, где происходит отделение пропан-пропиленовой фракции от углеводородов C_4 и выше. Температура низа пропановой колонны ($140\text{--}180^{\circ}\text{C}$) поддерживается за счет тепла, передаваемого кипятильником. Давление в пропановой колонне составляет 1,6—1,8 МПа ($16\text{--}18\text{ кгс/см}^2$). Пропан-пропиленовая фракция с верха пропановой колонны поступает в конденсатор-холодильник 16, где охлаждается до $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$, а затем направ-

ляется в аккумулятор 17. Для поддержания температуры верха колонны 40°С часть пропан-пропиленовой фракции насосом 18 передается на орошение пропановой колонны 15, а остальная часть откачивается в товарные емкости. Продукт с низа пропановой колонны подается в бутановую колонну 19.

С верха этой колонны бутан-бутиленовая фракция поступает в конденсатор-холодильник 20, аккумулятор 21 и насосом 22 подается на орошение, а избыток откачивается как готовый продукт. Температура в верхней части бутановой колонны 60°С, давление 0,7—0,8 МПа (7—8 кгс/см²). Продукт с нижней части бутановой колонны с температурой 150—200°С поступает в пентановую колонну 23. Пентан-амиленовая фракция с верха пентановой колонны конденсируется и охлаждается в холодильнике 24, собирается в аккумуляторе 25 и насосом 26 возвращается на орошение; избыток этой фракции выводится с установки как товарный продукт. Температура в верхней части пентановой колонны составляет 80—100°С, давление 0,4—0,5 МПа (4—5 кгс/см²), температура в нижней ее части 150—200°С. Продукт с низа пентановой колонны 23 — тощий абсорбент — после охлаждения в теплообменнике и холодильнике 27 поступает в аккумулятор 28, откуда тощий абсорбент насосами 29 и 30 перекачивается на орошение абсорберов 7 и 8 и десорбера 9. Избыток этого продукта откачивается с установки.

Применение установки АГФУ с комбинацией процессов абсорбции и ректификации без использования искусственного холода позволяет доводить извлечение пропан-пропиленовой фракции до 85%, бутан-бутиленовой фракции до 95% и пентановой выше 98%. Использование низких температур необходимо для более полного извлечения пропан-пропиленовой фракции. Однако в большинстве случаев это экономически не оправдано. Применение низких температур обязательно, когда необходимо выделять этилен. С развитием нефтехимии потребность в этилене сильно возрастает, поэтому газы со значительным его содержанием (особенно газы пиролиза нефтяного сырья) фракционируют на установках, где предусмотрено выделение этиленовой фракции высокой степени чистоты. В этом случае разделение газов проводят, используя конденсационно-ректификационный метод при низких температурах (до —100°С).

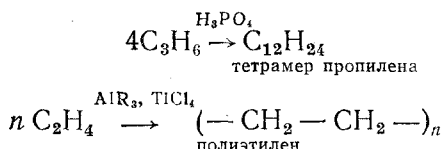
§ 29. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

Краткие сведения о процессе

Полимеризацией называется процесс соединения отдельных молекул в одну общую молекулу. Если полимеризуются одинаковые молекулы, то полимеризация называется гомополимеризацией и идет по схеме: $nA \rightarrow (-A-)_n$, где A — молекула мономера; $(-A-)_n$ — молекула полимера; n — число молекул мономера, образующих одну молекулу полимера.

В случае полимеризации различных мономеров процесс называется сополимеризацией и выражается схемой: $nA + mB \rightarrow (-A-B-)_{n+m}$. Сополимеризация широко применяется при получении пластических масс. Разновидностью сополимеризации (иногда ее называют содимеризацией) является получение из разных олефинов низкой молекулярной массы — высокомолекулярных. Уже синтезированы гексены и октены при содимеризации этилена с бутеном-1*. С повышением степени неопределенности склонность углеводородов к полимеризации возрастает. Ацетилен полимеризуется легче этилена, бутадиен — легче бутилена.

В нефтеперерабатывающей промышленности в основном процесс полимеризации осуществляют при использовании в качестве мономера (сырья) олефинов. Полимеризация олефинов может идти до образования олигомеров молекулярной массы до 10 000 (димеры, тримеры, тетрамеры и т. д.) и более высокомолекулярных полимеров, например:



Первая реакция наряду с полимеризацией пропилена и бутиленов (или их смесей) представляет собой промышленный метод производства ряда олефинов, а также полимербензина — высокооктанового компонента бензинов, сырья для нефтехимического синтеза, присадок к маслам, смазочных масел, поверхностно-активных веществ, покрытий, лаков и пр. При втором процессе получают ценные полимерные материалы, из которых особенно важны полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и синтетические каучуки. В настоящее время полимеризация пропилена и бутиленов для получения высокооктановых компонентов потеряла свое значение в связи с широким применением продуктов каталитического риформинга. Однако полимеризация этих и других олефинов для получения нефтехимических продуктов сохраняет исключительно большое значение. Полимеризацию применяют также для получения полиакрилонитрила (волокно нитрон), полиметакрилата (органическое стекло) и других синтетических полимеров.

Пределы температур, при которых возможна полимеризация олефинов C_2-C_4 , — 160—550°С, давление 0,1—200 МПа (1—2000 кгс/см²). Применение катализаторов, так же как и повышение давления, позволяет снизить температуру реакции. Каталитическая полимеризация для получения полимербензинов обычно осуществляется в реакторах камерного или трубчатого типа в присутствии катализатора при 160—220°С и 3—8 МПа (30—80 кгс/см²). По сравнению с термической полимеризацией выход

* Аншелес В. Р. и др. Сополимеризация этилена с бутеном-1 на щелочном катализаторе. — Нефтехимия, 1974, т. XIV, № 6, с. 859—865.

торе. Поэтому катализатор не рекомендуется перегревать. Чрезмерное увеличение содержания воды также понижает его активность.

В качестве катализаторов помимо фосфорной кислоты для полимеризации олефиновых углеводородов применяют сернистую кислоту, хлористый алюминий, фтористый бор, пирофосфат меди, металлорганические катализаторы и др. Ведутся работы по совершенствованию фосфорнокислого катализатора, а также по разработке новых катализаторов, в том числе цеолитсодержащих. Так, увеличение механической прочности и активности катализатора — ортофосфорной кислоты на кизельгуре достигается добавлением 5% цеолита. Его вначале смешивают с кизельгуром, а затем к смеси добавляют ортофосфорную кислоту и далее приготавливают катализатор обычным способом. Об эффективности такого катализатора говорят следующие данные: тетрамер $C_{12}H_{24}$, полученный из пропилена на обычном катализаторе, содержит (в % масс.) 85,2 моноолефиновых углеводородов, из них 36,5 — $C_{12}H_{24}$, а на катализаторе с 5% цеолита NaX — соответственно 96,9 и 83,4.

— Основные факторы и результаты процесса

На процесс полимеризации олефинов $C_3—C_4$ с применением в качестве катализатора фосфорной кислоты влияют концентрация кислоты, давление, температура и содержание воды в сырье.

Концентрация кислоты. Наилучшие результаты (по скорости реакции) достигаются при концентрации смеси кислот (в пересчете на H_3PO_4) 106—107%. Кислота любой концентрации характеризуется парциальным давлением водяных паров. Поэтому к сырью, поступающему в реактор, необходимо добавлять воду в таком количестве, чтобы парциальное давление водяных паров в реакторе было равно давлению водяного пара над кислотой требуемой концентрации (см. выше).

Давление. Установлено, что скорость подачи сырья, необходимая для данной глубины его превращения, прямо пропорциональна давлению в реакторе. Эта зависимость была изучена при полимеризации пропилена в интервале давлений от 1,75 до 12,6 МПа (от 17,5 до 126 кгс/см²). Установлено, что во всем этом интервале проведение процесса возможно. При более высоких давлениях образуется конденсированная фаза, которая, вытесняя тяжелые полимеры с поверхности катализатора, препятствует его дезактивации и способствует образованию более низкокипящих полимеров (желтого цвета). При слишком же низких давлениях на его поверхности скапливаются полимерные вещества и катализатор быстро дезактивируется. Обычно давление выдерживают на уровне 5—7 МПа (50—70 кгс/см²).

Температура. В большинстве случаев температуру процесса выдерживают в пределах 160—220°С. Повышение температуры, особенно сверх 220°С, способствует протеканию реакции с переносом водорода (так называемая сопряженная полимеризация), в

результате чего образуются диолефины. Полимеризация диолефинов способствует дезактивации катализатора.

Объемная скорость. С увеличением ее скорость расхода мономеров в реакции снижается, и наоборот.

Показатели работы установки полимеризации зависят от исходного сырья, катализатора и режима работы. Ниже приведены данные о работе установки на Уфимском НПЗ им. XXII съезда КПСС (сырье — бутан-бутиленовая фракция, фосфорный катализатор на кизельгуре):

Условия процесса

Температура в реакторе, °С	200—220
Давление, МПа (кгс/см ²)	5,5—7,1 (55—71)
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	0,45

Результаты процесса

Выход, % (масс.):	
легкого полимердистиллята (фракция 82—185° С)	32,6
тяжелого полимердистиллята (фракция 165—255° С)	2,6
отработанной бутан-бутиленовой фракции	63,7
Потери	1,1
<hr/>	
Итого	100,0

Благодаря применению смеси двух фосфорнокислотных катализаторов на кизельгуре и силикагеле в соотношении 1,5 : 1 в два раза сократилась выгрузка отработанного катализатора, что способствовало улучшению показателей работы этой установки.

† § 30. АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА ОЛЕФИНАМИ

При производстве высокооктановых компонентов наряду с рассмотренными выше процессами большое значение имеет получение алкилбензина алкилированием изопарафинов олефинами. Этим же методом можно получать и индивидуальные изопарафины. Помимо этого, алкилирование широко применяют для производства ряда нефтехимических продуктов. Так, алкилированием бензола олефинами получают алкилбензолы. Наибольшее значение из них имеют этилбензол, изопропилбензол и другие алкилбензолы, получаемые при алкилировании бензола соответственно этиленом, пропиленом, тримерами и тетрамерами пропилена. В последнее время при производстве алкилбензолов наряду с таким катализатором, как хлористый алюминий, все чаще применяют (особенно для получения этилбензола) цеолитсодержащие катализаторы на мордени-те, на Са-РЗЭ-У и на А-45.

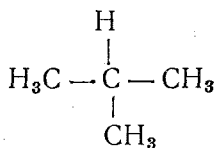
Этилбензол используют для получения синтетических каучуков, стирола и на его базе — сополимеров из полистирола. Изопропилбензол (жумол) широко применяют для одновременного получения фенола и ацетона. Алкилированием фенола олефинами получают

алкилфенолы, занимающие важное место в нефтехимической промышленности, в том числе для производства поверхностно-активных веществ, которые используют в качестве моющих, смачивающих, эмульгирующих и деэмульгирующих средств. Важной областью применения алкилфенолов является также производство присадок к маслам и топливам, улучшающих их качество.

Химизм и катализаторы процесса

Алкилирование — реакция, при которой парафиновые или ароматические углеводороды, соединяясь с олефиновыми, образуют углеводороды более высокой молекулярной массы. Реакцию проводят как в присутствии катализатора, так и без него, при высоких температурах. Наряду с основным углеводородом образуются и другие, менее ценные. При помощи алкилирования получают изопарафины — высокооктановые компоненты автомобильных и авиационных бензинов, исходные продукты для производства синтетических каучуков, пластических масс, присадок к маслам, поверхностно-активных и других важных веществ. Наибольшее промышленное значение имеет каталитическое алкилирование изопарафинов олефинами с получением высокооктановых компонентов.

Возможно и термическое алкилирование. Так, взаимодействие изобутана с этиленом при 510°C и $21\text{—}35\text{ МПа}$ ($210\text{—}350\text{ кгс/см}^2$) ведет к образованию изогексанов с выходом около 25% от теоретического. При высоких температурах и давлении можно проводить алкилирование и других парафиновых углеводородов олефинами. Но сложность аппаратуры, высокие температура и давление, при которых осуществляется термическое алкилирование, не способствовали промышленному применению этого процесса. Осуществление процесса алкилирования с использованием катализаторов позволило упростить аппаратуру и увеличить выход основных продуктов. Термическое алкилирование протекает как с нормальными, так и с изопарафиновыми углеводородами, каталитическое — только с парафиновыми, содержащими третичный углеводородный атом, т. е. атом, связанный с тремя радикалами, например:

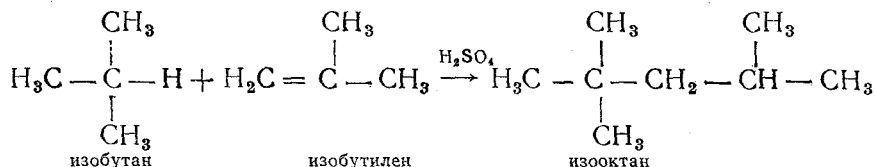


Реакция алкилирования олефинов может быть представлена в общем виде уравнением: $\text{C}_m\text{H}_{2m} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2} \rightarrow \text{C}_{n+m}\text{H}_{2(n+m)+2}$.

Алкилирование протекает при сравнительно низких температурах и давлении в присутствии катализаторов, из которых наиболее активными являются серная и фтористоводородная кислоты, фтористый бор и его гидраты. Наибольшее применение в промышленности имеют серная и фтористоводородная кислоты. В последнее время изучается возможность применения цеолитсодержащих ка-

тализаторов, особенно замещенных Y-цеолитов и морденитов (в ряде случаев с редкоземельными элементами).

Далее рассмотрено алкилирование изобутана олефинами в присутствии серной кислоты. Реакция идет через промежуточную стадию образования кислых эфиров серной кислоты, которые реагируют затем с исходным изопарафином, образуя соответствующий углеводород, например:



При сернокислотном алкилировании изобутана олефинами максимальное октановое число достигается при соблюдении ряда параметров (см. ниже), в том числе оптимальной концентрации серной кислоты, равной 92—94% (масс.). При содержании воды в кислоте до 5% октановое число меняется в пределах 1, а при содержании воды более 5% оно начинает быстро снижаться. Октановое число алкилата зависит от сырья — взятого олефина: C_2H_4 дает алкилат с октановым числом по исследовательскому методу без ТЭС выше 100 (то же — по моторному методу): C_3H_6 — 89—91 (87—90); C_4H_8 — 92—98 (93—94); C_5H_{10} — 88—90 (87—89). Применение более концентрированной кислоты вызывает окисление углеводородов и другие сложные процессы, сопровождающиеся осмолением продукта, выделением сернистого газа и уменьшением выхода алкилата. Низкая же концентрация кислоты способствует протеканию реакции полимеризации олефинов и образованию соответствующих алкилсерных эфиров. Эти эфиры при нагревании разлагаются с образованием разбавленной серной кислоты, корродирующей аппаратуру. Постепенное снижение концентрации серной кислоты связано с накоплением в кислотном слое органических соединений, а также воды, содержащейся в исходном сырье и образующейся в результате побочных реакций.

Расход кислоты зависит от характера сырья и температуры процесса. Чем более четко ведется процесс, тем меньше расход кислоты, выше качество получаемого алкилата и ниже его себестоимость. При соблюдении режима он составляет 80—115 кг H_2SO_4 на 1 т получаемого алкилата. Снижению расхода кислоты способствуют установленные на потоке сырья фильтры с гидрофобизирующими элементами, после которых вода сбрасывается в канализацию.

При алкилировании изопарафинов олефинами образуются углеводороды с температурой кипения от 45 до 220° С. Это указывает на сложность происходящих реакций. В промышленных процессах алкилирования изобутана в присутствии серной кислоты основные продукты реакции — изопарафины частично растворяются в кислой фазе (в контакторе-реакторе) и подвергаются вторичным

реакциям, что приводит к снижению концентрации кислоты, уменьшению октанового числа алкилата и необходимости регенерации кислоты. Из вторичных реакций наименее желательны реакции полимеризации и деструктивного алкилирования. Для уменьшения их влияния алкилирование проводят с большим (6—10-кратным) избытком изопарафинов, а также поддерживают температуру в контакторе не выше 10°С. Реакция алкилирования протекает с выделением тепла, которое отводят из реактора (контактора) при помощи специальных хладагентов.

Продукты процесса

Алкилат является ценным компонентом бензинов, так как он состоит из парафиновых углеводородов изостроения, отличающихся высокой детонационной стойкостью, хорошей приемистостью к ТЭС, незначительным различием октанового числа (определяемого разными методами) и малым нагарообразованием. Октановое число (по исследовательскому методу) алкилата, вырабатываемого из изобутана и бутиленов, составляет 92—98 без ТЭС и 103—105 с 0,8 мл/л ТЭС. Повышение детонационной стойкости автомобильных бензинов при добавлении алкилата делает алкилирование одним из важнейших процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности. Октановое число алкилата, получаемого с применением пропилена, бутилена и амиленов, равно (без ТЭС по исследовательскому методу) соответственно 89—91, 92—98 и 88—90.

В исходном сырье всегда присутствуют различные олефины; это, а также неизбежность побочных реакций приводит к необходимости разделять продукты реакции на авиаалкилат — с наиболее высоким октановым числом и автоалкилат — с более низким. Выход алкилатов зависит от применяемого сырья и режима процесса. Для оперативных расчетов обычно пользуются содержанием олефинов в сырье; например, выход алкилата на содержание бутиленов равен 160—180%, следовательно, общий выход алкилатов при высоком содержании бутиленов может превысить 60% (масс.) на исходное сырье. Соотношение между авиационным и автомобильным алкилатами обычно составляет 9 : 1. При алкилировании пропанпропиленовой и пентан-амиленовой фракций выход алкилата соответственно равен 175—178 и 155—160% (об.) от пропилена и амиленов, содержащихся в сырье.

Кроме алкилатов на установке получают отработанную бутанбутиленовую фракцию (в основном *n*-бутан), пропан и отработанную серную кислоту, которую регенерируют либо используют для других целей.

Основные факторы процесса

Важнейшими параметрами процесса алкилирования являются: состав олефинового сырья, соотношение между изобутаном и олефином в исходном и подаваемом в реактор сырье, соотношение меж-

ду катализатором и олефинами в месте ввода сырья, температура, активность катализатора, концентрация инертного разбавителя в сырье, а также интенсивность перемешивания сырья с катализатором.

Соотношение между изобутаном и олефином. Оно является одним из важнейших параметров процесса алкилирования. Избыток изобутана в углеводородной фазе способствует протеканию основных реакций с ним и подавляет полимеризацию олефина и другие побочные реакции, которые ведут к снижению качества получаемого алкилата.

В зависимости от сырья или производственной необходимости в качестве конечного продукта получают авиационный или автомобильный алкилат. При этом изменяется только мольное отношение изобутана к олефину: от 6 : 1 до 10 : 1 рекомендуется для увеличения выхода и повышения качества авиаалкилата, а 4 : 1 — для получения автоалкилата. (В сырье, поступающем на установку, отношение изобутана к бутилену должно быть не менее 1,2 : 1.) Соотношение между изобутаном и олефином более 10 : 1 уже малоэффективно, так как требует увеличения размеров основных аппаратов установки и эксплуатационных расходов на циркуляцию и охлаждение. Кроме того, с увеличением содержания изобутана в исходной смеси увеличивается растворимость в кислоте углеводородов.

Соотношение между катализатором и олефином. Оптимальное объемное соотношение составляет от 1 : 1 до 1,5 : 1. Практически мы имеем однородную эмульсию углеводородов в кислоте. Увеличение соотношения в пользу кислоты для процесса полезно, но оно не должно быть очень большим, иначе повышаются вязкость смеси и расход энергии на перемешивание, что экономически не оправдано. Увеличение же соотношения в пользу углеводородов может привести к образованию эмульсии кислоты в углеводородах, ухудшению качества алкилата и увеличению расхода катализатора.

Температура. Тепло реакции должно отводиться своевременно, иначе температура в реакционной зоне повышается и побочные реакции, в том числе полимеризации, усиливаются. Снижение температуры алкилирования способствует повышению избирательности процесса, т. е. преобладанию основных реакций алкилирования, что улучшает качество получаемого алкилата. Однако при низких температурах кислота застывает.

Концентрация инертного разбавителя. Пропан, бутан и другие инертные разбавители, содержащиеся в поступающем в реактор углеводородном сырье, влияют на ход процесса. Хотя они и не вступают в реакцию, но занимают объем в реакционной зоне, снижая тем самым относительное содержание изобутана. Для получения высококачественного алкилата концентрация изобутана в углеводородном потоке, выходящем из реактора, должна быть не ниже 60%.

Интенсивность перемешивания сырья с катализатором. Она является важным фактором, так как необходима для предупрежде-

ния местных перегревов, а также для лучшего отделения образовавшегося алкилата от катализатора.

Концентрация серной кислоты. При сернокислотном алкилировании качество алкилата снижается с уменьшением кислотности катализаторной фазы. Это происходит, в частности, из-за разбавления содержащейся в сырье водой продуктов реакции серной кислоты с продуктами полимеризации и других побочных реакций олефинов. Добавление или регенерация катализатора для поддержания оптимального режима зависят от его расхода и чистоты, а также от качества сырья и режима, особенно тех его параметров, которые могут влиять на интенсивность побочных реакций, приводящих к разбавлению катализатора органическими веществами. Добавлять серную кислоту можно периодически. Применение многоступенчатых реакторов позволяет экономично повышать качество алкилата.

Промышленная установка алкилирования изобутана бутиленами (катализатор — серная кислота)

Принципиальная технологическая схема. Сырье — бутан-бутиленовая фракция — поступает в емкость 1 (рис. 97). Оно состоит в основном из углеводородов C_4 (80—85%), остальное — примеси фракций C_3 и C_5 . В емкость закачивают изобутан для получения заданного соотношения. Подготовленное сырье из емкости 1 насосом 2 подают в реактор 3. Одновременно из отстойника 8 в реактор подают катализатор — циркулирующую серную кислоту.

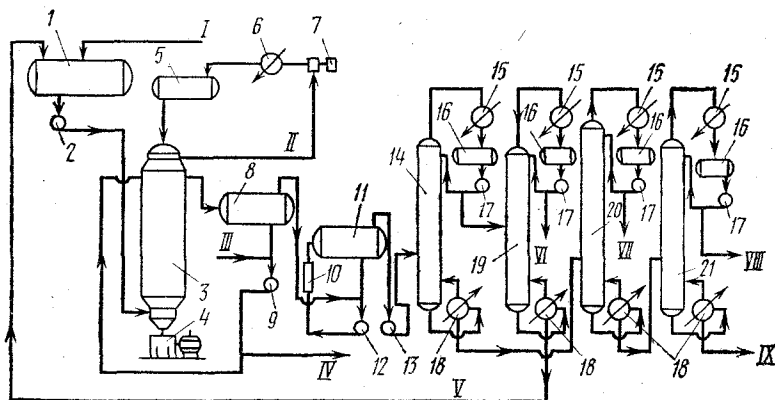


Рис. 97. Принципиальная технологическая схема установки алкилирования изобутана бутиленом в присутствии серной кислоты:

1 — емкость для исходного сырья; 2 — насос для подачи сырья; 3 — реактор-алкилятор; 4 — привод мешалки; 5 — промежуточная емкость для хладагента; 6 — конденсатор хладагента; 7 — компрессор; 8 — отстойник серной кислоты; 9 — насос для циркуляции серной кислоты; 10 — смеситель; 11 — отстойник щелочного раствора; 12 — циркуляционный насос для защелачивания; 13 — насос для подачи продуктов алкилирования в ректификационную колонну; 14 — изобутановая ректификационная колонна; 15 — конденсатор; 16 — емкость для орошения; 17 — насос для подачи орошения; 18 — подогреватель-испаритель; 19 — пропановая колонна; 20 — бутановая колонна; 21 — колонна вторичной перегонки алкилата. Линии: I — бутан-бутиленовая фракция с АГФУ; II — хладагент; III — H_2SO_4 ; IV — вывод отработанной H_2SO_4 ; V — циркулирующий изобутан; VI — пропан; VII — *n*-бутан; VIII — авиационный (легкий) алкилат; IX — автомобильный (тяжелый) алкилат

В реакторе осуществляется контакт между серной кислотой и подготовленным сырьем. Образовавшиеся продукты реакции, серная кислота и непрореагировавшие компоненты сырья из реактора поступают в отстойник 8.

Серная кислота из отстойника 8 насосом 9 возвращается в реактор. Углеводородная часть передается на защелачивание, промывку и в ректификационный блок. В этом блоке в первой по ходу изобутановой колонне 14 отгоняется избыточный, не вступивший в реакцию изобутан. В пропановой колонне 19 изобутан освобождается от пропана, попадающего в систему в небольших количествах вместе с сырьем, и возвращается в емкость 1 для смешивания с бутан-бутиленовой фракцией.

С низа изобутановой колонны 14 продукты алкилирования (алкилат), а также *n*-бутан поступают в бутановую колонну 20, в которой не участвующий в реакции *n*-бутан отделяется от продуктов реакции и выводится из системы. Алкилат поступает в колонну вторичной перегонки и разделяется в ней на авиационный и автомобильный.

Основные аппараты. Основным аппаратом на установках алкилирования является реактор-контактор различных конструкций: емкостного типа с системой выносных циркуляционных насосов для перемешивания, каскадного типа с внутренней циркуляцией и др.

На рис. 98 показана схема вертикального реактора-контактора с охлаждением хладагентом (аммиаком). Он имеет цилиндрическую форму, в корпусе его размещены смесительная и холодильная системы. Наверху корпуса реактора находится холодильная камера для подачи и вывода хладагента. В верхней и нижней частях камеры имеются решетки, в которых развальцованы трубы холодильника: в верхней — внутренние, в нижней — наружные.

Принцип работы холодильной системы заключается в следующем. Хладагент поступает с верха аппарата, проходит по внутренним трубам вниз, отнимая тепло от реагирующих веществ в реакторе, попадает в кольцевое пространство наружных труб, испаряется и поднимается по нему, уходя в виде паров на холодильную установку. Для улучшения теплообмена стенки наружных труб холодильника сделаны ребристыми.

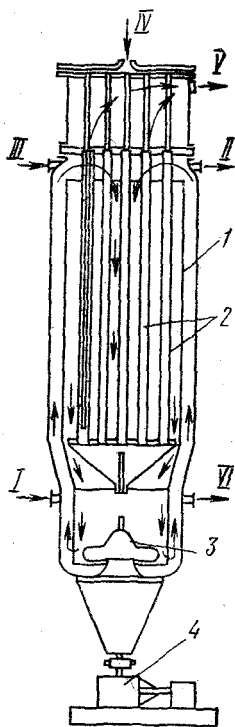


Рис. 98. Схема вертикального реактора-контактора с внешним охлаждением хладагентом:

I — ввод сырья; II — вывод продуктов алкилирования; III — ввод серной кислоты; IV — ввод жидкого хладагента; V — вывод паров хладагента; VI — вывод остатка (остальные обозначения объяснены в тексте)

Сырье по линии *I* подается в нижнюю часть реактора, поступает в кольцеобразное пространство между корпусом реактора и обечайкой *1*, поднимается, а затем спускается к пропеллерной мешалке *3* по внутреннему пространству между ребренными трубками *2* холодильника. Пропеллерная мешалка *3* для принудительной циркуляции реакционной смеси и получения эмульсии углеводов с кислотой представляет собой рабочее колесо с лопастями, приводимое во вращение паровой турбиной *4* или электромотором. Вращательное движение циркулирующего потока в одной плоскости предотвращается расположенными вертикально ребрами.

Наиболее эффективны и современны реакторы каскадного типа. Применение их значительно улучшает экономику процесса алкилирования. Реактор представляет собой полый горизонтальный цилиндр, разделенный перегородками на несколько реакционных зон (рис. 99). Реакционная секция имеет пять каскадов с мешалками, обеспечивающими интенсивный контакт кислоты с реагирующими олефинами, которые подаются в каждый из каскадов. Циркулирующий изобутан и серная кислота поступают в

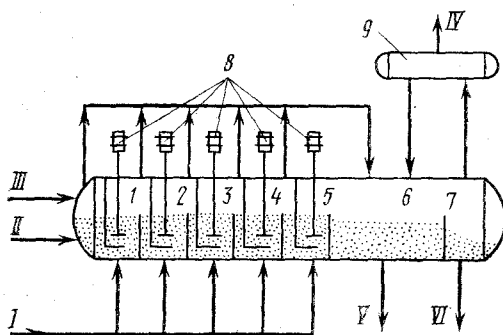


Рис. 99. Схема горизонтального каскадного реактора с внутренним охлаждением:

1—5 — секции реактора; 6, 7 — отстойные зоны; 8 — перемешивающее устройство; 9 — сепаратор. Линии: *I* — ввод сырья; *II* — ввод циркулирующей кислоты; *III* — ввод рециркулирующего изобутана и хладагента; *IV* — вывод паров изобутана и хладагента к компрессорам; *V* — вывод кислоты; *VI* — вывод углеводородного потока

первый каскад, последовательно перетекают во второй и т. д. Такой последовательный переток циркулирующего изобутана обеспечивает высокое соотношение изобутан : олефин в отсеках реактора, что благоприятно сказывается на качестве продуктов реакции. Тепло реакции снимается частичным испарением циркулирующего изобутана и полным испарением пропана, содержащегося в сырье, которое подается в каждый каскад. Смесь продуктов реакции, серной кислоты и циркулирующего изобутана, оставшегося в жидкости при разделении фаз в реакционной секции контактора, перетекает в отстойную секцию, где оседает основная масса кислоты, которая затем возвращается в первый каскад реакционной секции контактора.

В заключение следует подчеркнуть, что роль алкилирования возрастает в связи с повысившимися требованиями к антидетонационным свойствам бензинов и стремлением снизить содержание в них ТЭС, что связано с необходимостью улучшить положение с охраной окружающей среды. Это, а также необходимость повысить эффективность установок алкилирования, работающих на сырье,

содержащем разные олефины (от C_2H_4 до C_5H_{10}), дает основание предполагать, что этот процесс будет совершенствоваться.

§ 31. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В схемы некоторых заводов, производящих бензины АИ-93 и АИ-98, включен процесс изомеризации низкооктановых парафиновых углеводородов, содержащихся в легких бензиновых фракциях первичной перегонки нефти, и рафинатов, получаемых при риформинге для производства ароматических углеводородов. В основном это касается пентановых и гексановых фракций (или их смесей), которые изомеризуют в среде водорода в присутствии катализаторов для получения сравнительно высокооктановых углеводородов с сильно разветвленным строением. Так, октановое число изомеризованной пентановой фракции достигает (по моторному методу без ТЭС) 89.

В высококачественных бензинах АИ-93 и АИ-98 должно содержаться 20—30% (масс.) углеводородов изостроения, получаемых в процессах алкилирования и изомеризации. Изомеризат в смесях с высокоароматизированными компонентами (бензинами каталитического крекинга и каталитического риформинга) ведет себя как продукт с октановым числом 103—104 (по исследовательскому методу без ТЭС), что на 5—6 пунктов превышает его собственное октановое число. Это важное свойство обычно называют «высоким октановым числом смешения».

Изомеризация представляет значительный интерес не только для нефтеперерабатывающей, но и для нефтехимической промышленности. Так, изопентан после дегидрирования превращается в изопрен-мономер для получения изопренового каучука, заменяющего натуральный.

Химизм и катализаторы процесса

Для реакции изомеризации значение катализаторов особенно велико, так как с понижением температуры в продуктах реакции увеличивается равновесное содержание изомеров разветвленного строения. При низких температурах снижается интенсивность нежелательных побочных реакций. Поэтому важнейшее требование к изомеризирующим катализаторам — достижение оптимальных скоростей реакции при минимально возможной температуре процесса. Для предотвращения отложения кокса изомеризацию проводят с применением водорода и под давлением. Промышленные процессы ведут в следующем режиме: температура — 0—480°С, давление 1,4—10,5 МПа (14—105 кгс/см²), объемная скорость подачи сырья 1—6 ч⁻¹.

Основными катализаторами являются: Фриделя — Крафтса, сульфид вольфрама, бифункциональные, цеолитсодержащие с благородными металлами (Pt, Pd и др.) и комплексные (бифункциональные и цеолитсодержащие катализаторы Фриделя — Крафтса).

Изомеризацию с использованием катализаторов Фриделя — Крафтса можно осуществлять при 2 МПа (20 кгс/см²) и 40—120° С и даже при 24—50° С (катализаторы на основе брома).

В присутствии таких катализаторов, как хлористый алюминий с промоторами, изомеризацию парафинов можно осуществлять при температурах ниже комнатной. Последние исследования показали, что изомеризация парафиновых углеводородов в присутствии хлористого алюминия значительно ускоряется при наличии в реакционной смеси следов олефина*. Однако эти катализаторы, являющиеся сильными кислотами, вызывают значительную коррозию аппаратуры, что сдерживает их широкое промышленное применение. Остальные, неагрессивные катализаторы изомеризации (кроме катализаторов типа Фриделя — Крафтса) требуют более высоких температур и давления водорода, что приводит к образованию большого количества побочных продуктов. Изомеризация с применением наиболее часто используемых бифункциональных катализаторов в среде водорода протекает с образованием промежуточных олефинов.

Изомеризация олефинов может идти с образованием изоолефинов или перемещением двойной связи. В присутствии платинового или палладиевого катализатора двойная связь перемещается уже при 200° С. С передвижением двойной связи вглубь молекулы заметно увеличивается детонационная стойкость углеводорода. Так, октановое число октена-1 равно 25, октена-2 — около 55, октена-3 — более 73, а октена-4 — 91. Изомеризация нафтенов может проходить с превращением их в олефины и с изменением числа углеродных атомов в цикле. Существует много других типов реакций изомеризации, например алкилароматических углеводородов, в том числе ксилолов для получения *n*-ксилола, а также других углеводородов. Общим для них является карбоний-ионный механизм реакций.

Реакция изомеризации, как уже отмечалось, протекает в среде водорода, роль которого сводится к подавлению реакций полимеризации и крекинга, ведущих к дезактивации катализатора. Реакция протекает с очень небольшим положительным тепловым эффектом и не требует промежуточного подвода тепла в реакторы. Поэтому технологический процесс изомеризации осуществляется в одну ступень.

Очень большую роль играет тип катализатора. Так, при использовании в качестве сырья фракции *n*. к. — 62° С изомеризация осуществляется в среде водородсодержащего газа (с концентрацией по водороду в пределах 80—85% об.) на стационарном алюмоплатиновом катализаторе, промотированном фтором (ИП-62). Условия процесса: давление 3,5 МПа (35 кгс/см²), температура 380—450° С, объемная скорость подачи сырья 1,5 ч⁻¹, мольное отношение

* Чистый *n*-бутан при 100° С в присутствии AlCl₃ не подвергается изомеризации. Но достаточно ввести в смесь 2,43% бутиленов, как начинается изомеризация бутана с образованием в равновесной смеси до 45% изобутана.

водорода к *n*-пентану в зоне реакции 3 : 1 (кратность циркуляции 880 м³/м³ сырья). Недостатком этого процесса, вернее катализатора, является низкая степень превращения сырья за один проход.

Применение катализатора НИП-66 увеличивает выход изопентана с 50 до 70% (масс.), а выход 2,2- и 2,3-диметилбутана — с 9 до 25% (масс.) за проход. Важно также то, что катализатор НИП-66 не только увеличивает глубину превращения, но и позволяет проводить процесс при значительно более низких температурах (табл. 14).

Таблица 14

Данные об изомеризации фракций C₆ и C₅—C₆ на катализаторе НИП-66

Показатели	Гексановая фракция		Пентан-гексановая фракция		
	гидроочистка	изо- мери- зация	гидроочистка	изо- мери- зация	
<i>Условия процесса</i>					
Температура, °С	250	120	250	120	
Давление, МПа (кгс/см ²)	4 (40)	3 (30)	4 (40)	4 (40)	
Объемная скорость, ч ⁻¹	2	0,5	2	1,5	
Отношение H ₂ : сырье (мол.)	2,5 : 1	4 : 1	2,5 : 1	3 : 1	
<i>Качество продукта</i>					
	Сырье		Сырье		
	до очи- стки	после очист- ки	до очи- стки	после очист- ки	Изоме- ри- зат
Углеводородный состав, % (масс.):					
C ₁ —C ₄	—	—	—	—	0,23
изопентан	} 0,04	} 0,21	0,14	19,08	35,21
<i>n</i> -пентан			0,07	31,33	15,27
2,2-диметилбутан	0,7	0,04	25,26	0,25	0,19
циклопентан	Следы	0,09	Следы	1,64	1,57
2,3-диметилбутан	1,36	1,31	8,4	2,0	2,0
2-метилпентан	10,82	10,45	26,78	16,70	16,62
3-метилпентан	13,68	13,65	13,84	11,02	10,87
<i>n</i> -гексан	59,94	59,90	11,87	13,39	13,94
метилциклопентан	9,44	9,86	5,21	2,83	2,87
циклогексан	—	4,49	8,31	0,20	1,45
бензол	4,65	Следы	Отс.	1,56	<0,005
Итого . . .	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Содержание, % (масс.):					
серы	0,001	<0,00015	—	0,0037	<0,00015
азота	0,0001	<0,0001	—	0,0013	<0,0001
влаги	—	<0,0002	—	—	<0,0002
Октановое число (без ТЭС):					
по моторному методу	49	—	—	71,4	—
по исследовательскому методу	47,3	—	79,0	68,6	—
по расчетным данным	50,3	—	—	69,3	—

Физико-химические свойства катализатора НИП-66 следующие: насыпная плотность 670 кг/м^3 , содержание (% масс.): металла 0,6, хлора 7—10, окиси натрия 0,01, железа 0,04. В качестве носителя использована окись алюминия ($\eta = \text{Al}_2\text{O}_3$) с удельной поверхностью $350 \text{ м}^2/\text{г}$. Объем пор катализатора равен $0,59 \text{ мл/г}$, а отношение $\text{O}_2 : \text{Pt} = 0,28$. Применение катализатора НИП-66, особенно с предварительной гидроочисткой сырья, позволило при изомеризации получить бензин АИ-93 с малой добавкой ТЭС. Однако для получения неэтилированного бензина АИ-93 из изомеризата должен быть выделен компонент с октановым числом 88—89. Этот изокомпонент в смеси с ароматизированными компонентами обеспечивает получение бензина АИ-93 (без ТЭС), а с добавлением ТЭС — бензина АИ-98.

Указанный изокомпонент можно получить методами ректификации и извлечения *n*-парафинов на молекулярных ситах.

Сырье и продукты процесса

Сырьем для установок изомеризации, на которых получают компоненты автомобильных бензинов, служит узкая прямогонная фракция с температурой конца кипения 62 или 70°C . В таких фракциях, полученных из ромашкинской сернистой нефти, содержится (в %): изопентана 27,5, *n*-пентана 44, изогексанов 26,2. Иногда в качестве сырья для изомеризации используют рафинат, получая продукт с октановым числом 70 без ТЭС по моторному методу (катализатор ИП-62, температура $410\text{—}420^\circ \text{C}$).

В сырье для изомеризации должно содержаться не более 0,01 % серы, иначе необходима его предварительная гидроочистка. Для некоторых видов сырья можно ограничиться более дешевой щелочной или адсорбционной очисткой на молекулярных ситах. Так как вода является каталитическим ядом, на установках производится осушение сырья перед изомеризацией. Если в сырье содержатся ароматические углеводороды (в частности, бензол), то их можно предварительно удалить. Однако это не обязательно, так как в ходе процесса они гидрируются с образованием циклогексана, который ведет себя точно так же, как циклогексан, содержащийся в сырье: незначительная часть его превращается в смесь гексанов, а остальная превращается в метилциклопентан.

Производительность аппаратуры и степень повышения октанового числа при изомеризации во многом зависят от содержания в сырье *n*-пентана, что необходимо учитывать при изменении качества сырья и соответственно изменять режим работы установки и соотношение компонентов при приготовлении товарной продукции. Насыщенные пары изомеров имеют более высокое давление, чем пары парафиновых углеводородов нормального строения. Поэтому давление насыщенных паров, а следовательно, и испаряемость продуктов изомеризации выше, чем исходного сырья.

Выход изомеризата от сырья составляет 93—97%; чем тяжелее сырье, тем меньше выход. По мере утяжеления сырья снижает-

ся октановое число изомеризата как без ТЭС (по исследовательскому методу с 90—92 для фракции C_5 до 75—88 для фракции C_6), так и с 0,8 мл/л ТЭС (со 102—104 для фракции C_5 до 93—100 для фракции C_6). Рециркуляция способствует повышению октанового числа. Если необходимо получить изомеризат с более высоким октановым числом, то выделяют фракцию изопентана. Кроме изомеризата получают некоторое количество газа.

При протекании процесса на платиновом катализаторе образуется небольшое количество олефинов (0,2—0,4%), которые могут превращаться в высокополимерные продукты, отлагающиеся на поверхности катализатора. Для предотвращения этого, а также для увеличения срока службы катализатора в системе поддерживают высокое парциальное давление водорода. Тогда образующиеся олефины гидрируются, а получаемые парафиновые углеводороды могут подвергаться изомеризации. Выход и качество продуктов изомеризации зависят не только от катализатора и сырья, но и от технологического режима процесса.

Основные факторы процесса

Установки изомеризации эксплуатируют во многом так же, как установки каталитического реформинга. Остановимся на основных факторах технологического режима и его влияния на материальный баланс и качество продуктов изомеризации.

Температура. С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает, достигая предела, определяемого равновесием. Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению реакции гидрокрекинга с образованием легких газов и существенно не влияет на изомеризацию пентана. При этом возрастает расход водорода, а равновесие смещается в сторону компонентов нормального строения. Если изомеризацию *n*-пентана проводят в присутствии платинированных синтетических цеолитов, то при повышении температуры с 350 до 375°С выход изопентана возрастает более чем в 1,5 раза. Повышение температуры до 400°С приводит к усилению реакций гидрокрекинга и снижению выхода изопентана.

Давление. С точки зрения термодинамики давление не должно влиять на реакцию изомеризации, например пентана, так как эта реакция протекает без изменения объема. Однако с уменьшением давления от 3 до 1 МПа (от 30 до 10 кгс/см²) выход изопентана возрастает. Это особенно заметно при пониженных температурах. По мере повышения температуры влияние давления на реакцию ослабевает. Так, при температуре 350°С снижение давления с 3 до 1,5 МПа (с 30 до 15 кгс/см²) увеличивает выход изопентана над катализатором СаУ + платина на 7%, при температуре 375°С — на 3,6%. При атмосферном давлении и температуре 350—370°С изомеризация практически не идет, а происходит сильный крекинг. Кроме того, продолжительная работа при пониженном давлении (1,5 МПа, 15 кгс/см²) заметно уменьшает активность катализатора вследствие отложения кокса на его поверхности. При давлении

же 3 МПа (30 кгс/см²) после 110 ч работы активность катализатора остается прежней.

Объемная скорость подачи сырья. При постоянной глубине превращения объемная скорость подачи сырья и температура одинаково влияют на процесс. В практически важном интервале уменьшение объемной скорости вдвое равноценно повышению температуры процесса примерно на 8—11°С.

Температура и равновесие изомеризации. Равновесное содержание парафинов изостроения возрастает с понижением температуры реакции. Равновесный состав продуктов изомеризации пентановой фракции менее подвержен влиянию температуры, чем гексановой.

Промышленная установка изомеризации

Установка изомеризации состоит из двух блоков — ректификации и изомеризации (рис. 100). Блок ректификации предназначен для выделения из смеси сырья и изомеризата товарных продуктов — изопентановой и изогексановой фракций, удаления из сырья углеводородов С₄ и ниже, подготовки к переработке сырья секции изомеризации. В блоке изомеризации получают изомеризаты.

Блок ректификации работает аналогично другим установкам газофракционирования. Сырье, подаваемое насосом 2, смешивается с изомеризатами из блока изомеризации (продукт с низа колонны 15 проходит теплообменник 19), которые насосом 1 прокачивают через теплообменник 23. Смесь, охладившись в холодильнике 3, поступает в изопентановую колонну 4. Верхний продукт этой колонны (смесь изопентана и бутана), пройдя конденсатор-холодильник 5, поступает в емкость 6, откуда часть его подается на орошение колонны 4, а часть, пройдя теплообменник 22, поступает в колонну 7. С низа колонны 4 смесь *n*-пентана и гексанов насосом 21 прокачивается через теплообменник 23 в колонну 8. В колонне 7 ректификат колонны 4 разделяется на бутаны и изопентан.

В колонне 8 продукт с низа колонны 4 разделяется на *n*-пентановую фракцию, направляемую в блок изомеризации, и смесь гексанов, направляемую в колонну 9. В колонне 9 смесь гексанов разделяется на изогексан и *n*-гексан. Последний может быть подвергнут изомеризации (на схеме показано, что он с низа колонны 9 насосом 21 откачивается с установки через холодильник 17). Конденсация и охлаждение верхних продуктов ректификационных колонн осуществляются в воздушных конденсаторах-холодильниках 5, после чего образующийся конденсат товарных продуктов охлаждается в водяных холодильниках 17 и поступает в соответствующие емкости. Тепло в нижнюю часть колонны подводится через кипятильники 16, обогреваемые паром.

Пентановая фракция, поступающая в блок изомеризации, подается насосом на смешение с водородсодержащим газом. Смесь сырья и водородсодержащего газа нагревается в теплообменниках 20 и печи 10 до температуры реакции и поступает в реактор 11, где

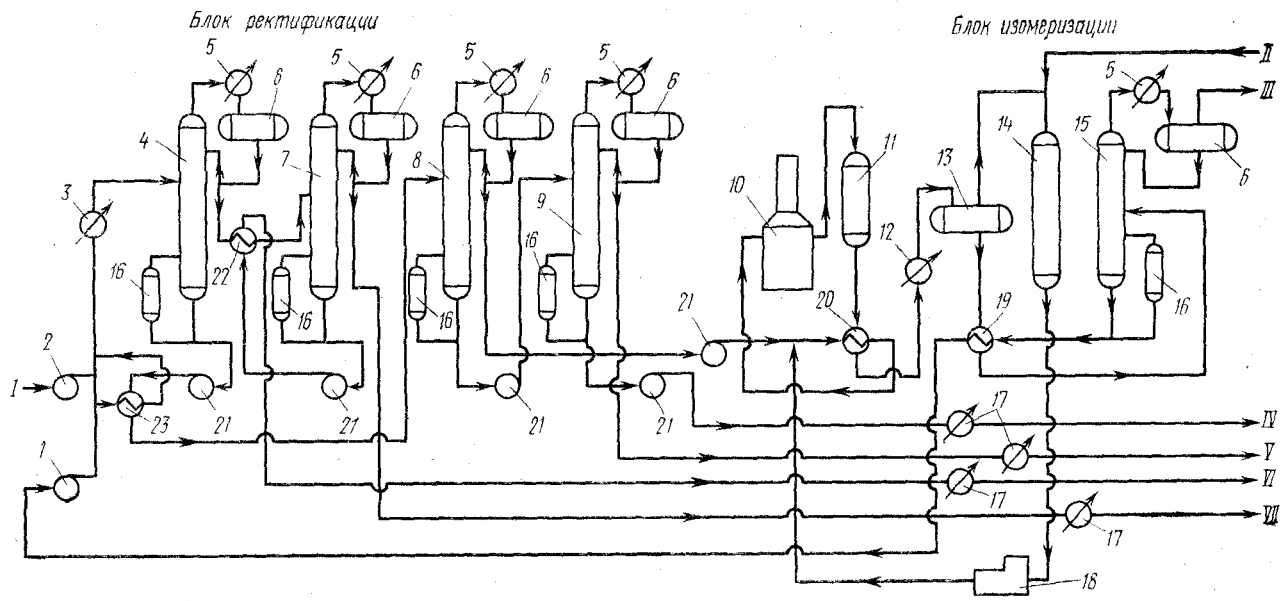


Рис. 100. Принципиальная схема промышленной установки изомеризации $n\text{-C}_5\text{-C}_6$:

I — сырье; II — свежий водородсодержащий газ; III — углеводородный газ; IV — n -гексан; V — изогексан; VI — изопентан; VII — бутаны (остальные обозначения объяснены в тексте; насосы показаны не все)

в присутствии алюмоплатинового катализатора происходит реакция изомеризации.

Выходящая из реактора 11 газо-продуктовая смесь охлаждается в теплообменнике 20 и холодильниках 12, после чего направляется на разделение в продуктивный сепаратор 13. Из сепаратора 13 выходит циркулирующий водородсодержащий газ, который смешивается со свежим водородсодержащим газом, подвергается осушке цеолитами в адсорбере 14 и подается во всасывающую линию циркуляционного компрессора 18. Сжатый водородсодержащий газ смешивается с сырьем. Нестабильный изомеризат из сепаратора 13 нагревается до 85—90°С в теплообменнике 19 и поступает в стабилизационную колонну 15. С ее верха уходит жирный газ, с низа — стабильный изомеризат, который направляется в блок ректификации.

Выход изопентана из сырья — до 97%. Стабильный изомеризат содержит 55,2% изопентана и 44,6% *n*-пентана. Степень превращения *n*-пентана не превышает 60% за один проход, поэтому процесс ведут с рециркуляцией изомеризата, кратность которой зависит от содержания *n*-пентанов в исходном сырье и уменьшается с увеличением его концентрации. Расход водорода 0,22—0,28% от сырья. Допускаемые примеси в циркулирующем газе (% масс.), не более: сероводорода 0,005, моноэтаноламина 0,0002, влаги может быть до 10 мг/м³.

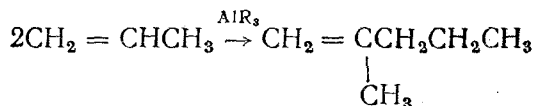
Катализатор регенерируют трехступенчатым выжигом кокса при 300, 380 и 450°С в потоке инертного газа с добавлением на последней ступени прокалики 0,2—1% кислорода. Состав инертного газа, подаваемого в циркуляционную систему, должен удовлетворять следующим требованиям: $O_2 \leq 0,2\%$; CO, CO_2 и $SO_2 \leq 10$ мг/м³; влаги ≤ 10 мг/м³. В зависимости от режима продолжительность работы катализатора между регенерациями составляет 4—12 месяцев.

Аппаратура на установках изомеризации во многом схожа с аппаратурой ранее описанных установок, особенно каталитического риформинга. При переработке только узкой фракции колонн может быть на две меньше (с соответствующим оборудованием и обвязкой), что снижает капиталовложения и энергетические затраты на 10—15%. Применяются также комбинированные установки, сочетающие процессы изомеризации и выделения нормальных парафиновых углеводородов из изомеризата. На них изомеризат подвергают денормализации, при этом получают два продукта: концентрат парафиновых углеводородов, который в смеси со свежим сырьем поступает на блок изомеризации, и концентрат изомеров — готовый продукт с более высоким октановым числом.

Глава 8

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Димеризация пропилена. Изопрен (*изо*-C₅H₈), используемый в основном для производства каучука, получают не только дегидрированием изопентана, но и пиролизом димера пропилена (C₆H₁₂). Последний является продуктом димеризации пропилена на различных катализаторах, в том числе на три-*n*-пропилалюминии при 150—250°С и 20—30 МПа (200—300 кгс/см²). В этих условиях образуется индивидуальный димер 2-метилпентен-1:

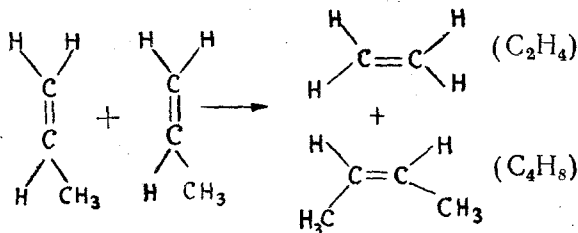


Конверсия пропилена составляет 70—85%. В процессе димеризации применяют двухступенчатые трубчатые реакторы с отводом образующегося тепла углеводородным теплоносителем, циркулирующим в межтрубном пространстве.

Методом димеризации пропилена можно получить многие продукты, в том числе 4-метилпентен-1, из которого синтезируют метилизобутилкетон, являющийся хорошим селективным растворителем в производстве масел.

Диспропорционирование олефинов. В этом процессе из двух молекул одного олефина образуются две разные молекулы. Количество атомов углерода в них на один больше и на один меньше, чем в исходной молекуле, например: 2C₃H₆ ⇌ C₂H₄ + C₄H₈.

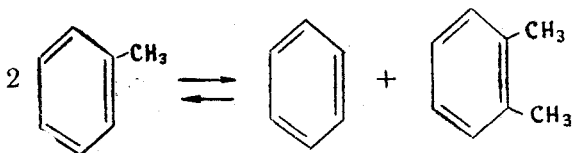
Схема реакции диспропорционирования олефинов является общей для гетерогенных и гомогенных катализаторов:



Реакция протекает на окисных катализаторах (кобальтмолибденовом или вольфрамовом); в качестве носителя используют окись

алюминия. Процесс ведут при 66—260°С, 1,4—4,1 МПа и высокой скорости подачи сырья — 10—100 ч⁻¹. Диспропорционирование олефинов, особенно пропилена, нашло широкое промышленное применение.

Диспропорционирование ароматических углеводородов. Процесс протекает аналогично диспропорционированию олефинов. Реакция диспропорционирования толуола, в частности, может быть изображена уравнением:



Реакция осуществляется в реакторе на алюмосиликатных катализаторах — аморфных, а в последнее время кристаллических (цеолитах) типа X и Y. Активность катализаторов возрастает при замене атомов натрия на атомы кальция или других металлов, причем цеолиты типа Y более активны. Максимальный выход бензола наблюдается при 450—500°С. Примерные условия процесса диспропорционирования толуола на катализаторе CaY следующие: 450°С, объемная скорость подачи сырья 0,6 ч⁻¹, давление 1,5 МПа (15 кгс/см²). После 5 ч работы следует проводить окислительную регенерацию катализатора. В этих условиях выход продуктов следующий (% масс): бензола 20—22, ксилолов 30—31, триметилбензолов 4—5, кокса 1—3 и газообразных продуктов 1—2. Проведение процесса диспропорционирования под давлением водорода позволяет снизить коксоотложение на катализаторе и увеличить длительность безрегенерационного периода.

Трансалкилирование ароматических углеводородов. Процесс характеризуется одновременным диспропорционированием нескольких углеводородов, например толуола и триметилбензолов. Кроме того, протекает реакция изомеризации *m*-ксилола и ароматических углеводородов C₉. Иногда, особенно если необходимо получить большое количество *n*-ксилола, процесс изомеризации проводят самостоятельно. С этой целью созданы различные схемы с использованием как алюмосиликатных, так и других катализаторов (в том числе Al—Si—Pt). На комплексной установке (включая установку изомеризации), разработанной во ВНИИ НП*, при переработке технического ксилола на алюмосиликатном катализаторе при 380—480°С можно обеспечить выход до 70% *o*- или *n*-ксилола вместо соответственно 21 и 19% их потенциального содержания в исходном сырье.

Изомеризация, как указывалось выше, протекает и при трансалкилировании толуола и триметилбензола:

* Сулимов А. Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. М., Химия, 1975.

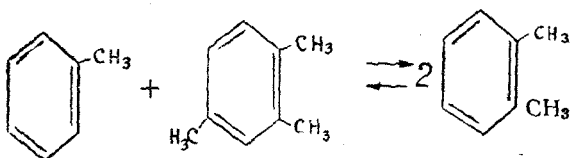


Схема переработки толуола и триметилбензола приведена на рис. 101.

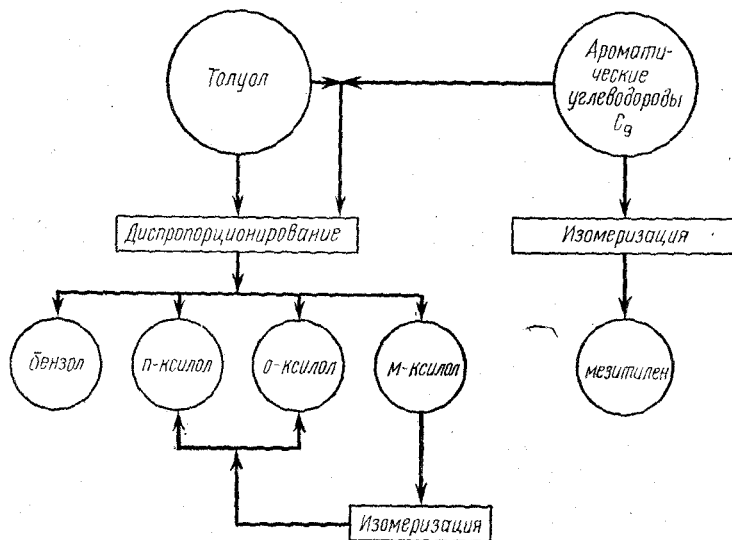


Рис. 101. Схема переработки толуола и триметилбензола

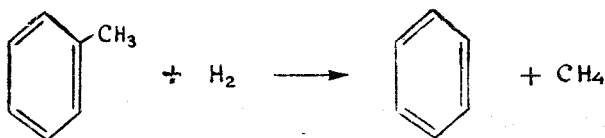
Примерные материальные балансы (в % масс.) процессов диспропорционирования и трансалкилирования с рециркуляцией непревращенных ароматических углеводородов соответственно C_7 и C_9 указаны ниже:

	Диспропорционирование	Трансалкилирование
Взято:		
толуола	100,0	75,0
триметилбензола	—	25,0
водорода	0,4	0,4
Всего	100,4	100,4
Получено:		
бензола	41,4	25,2
ксилола	56,1	71,6
ароматических углеводородов C_9 и выше	1,0	1,7
газ + потери	1,9	1,9
Всего	100,4	100,4

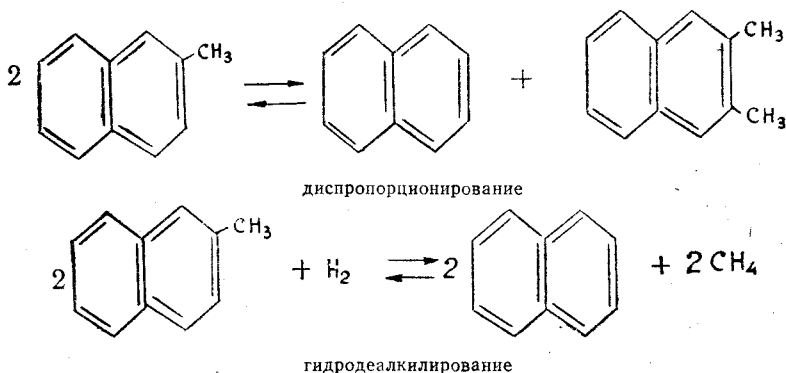
В зависимости от потребности в ароматических углеводородах и ресурсов толуола и триметилбензолов (C_9H_{12}) может быть применена та или иная схема переработки с использованием процессов изомеризации, диспропорционирования и трансалкилирования на цеолитовом катализаторе, не содержащем благородного металла. Возможно также применение процесса гидродеалкилирования (см. ниже).

Процессы получения ароматических углеводородов. В последние годы разрабатываются новые процессы ароматизации — неокислительные и окислительные, например процесс *дегидроциклодимеризации* низших парафиновых и олефиновых углеводородов с использованием платиновых или окисных катализаторов переменной валентности (хрома и др.) на носителе — окислах алюминия при $500-600^\circ C$. Выход ароматических углеводородов и глубина превращения сырья увеличиваются с возрастанием молекулярной массы исходного углеводорода. Основными продуктами такого синтеза являются бензол и толуол при использовании в качестве сырья пропана, а применяя пентан, можно получить бензол, толуол и ксилолы. Синтез состоит из следующих стадий: дегидрирования до моно- и диолефинов; димеризации олефинов; ароматизации димера; изомеризации, трансалкилирования и алкилирования первично образовавшихся ароматических углеводородов.

Гидродеалкилированием алкилароматических углеводородов можно получать бензол из толуола, а также другие ароматические углеводороды, например:



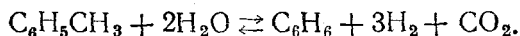
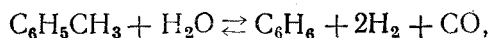
Гидродеалкилирование углеводородов, содержащих два и более бензольных кольца, проводится в присутствии акцептора алкильных радикалов. Акцептором может служить ароматическое кольцо (реакция диспропорционирования) или атом водорода (реакция гидродеалкилирования):



В промышленности эксплуатируются установки термического и каталитического гидродеалкилирования. Термические процессы проводят для получения бензола при 700—750°С и 4—5 МПа (40—50 кгс/см²). Из-за высоких температур требуются реакторы специальных конструкций и дорогие высоколегированные стали. Каталитические процессы проводят для получения бензола в присутствии катализаторов и водорода (расход 2,5—4,5% на сырье) при 600—650°С и 3,5—6 МПа (35—60 кгс/см²). При обоих процессах выход бензола из толуола составляет 81—83% (масс.).

Разработан новый каталитический процесс (с катализатором — никелем) — *деалкилирование с водяным паром*. Сырьем для него является толуол, но, очевидно, можно использовать и ароматические углеводороды C₈ и выше. Процесс осуществляется при 450—520°С, давлении 0,5—2 МПа (5—20 кгс/см²), объемной скорости подачи толуола 1—2 ч⁻¹ и мольном отношении водяной пар: толуол, равном 4—6. Выход бензола в расчете на прореагировавший толуол 80% (масс.).

Этот процесс, разработанный одновременно в СССР и США, проводят без подачи водорода извне, так как он образуется в процессе вследствие протекания реакций:



Этот процесс можно рассматривать и как дополнительный источник получения водорода — 3,8—5% (масс.) на перерабатываемый толуол (в газообразных продуктах процесса содержится 55—68% об. водорода).

Глава 9

ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ТОПЛИВНЫХ И МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ПОМОЩИ КАРБАМИДА И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

Назначением депарафинизации является удаление парафиновых углеводородов из нефтяных дистиллятов, температура застывания которых в результате понижается. Парафиновые углеводороды могут быть использованы для получения твердых (из масляных дистиллятов) или жидких (из дизельных фракций) парафинов. Наибольшее распространение в промышленности получил метод депарафинизации с применением селективных растворителей и низких температур после селективной очистки дистиллятного или остаточного сырья (см. гл. 11). Дизельные, а иногда и керосиновые дистилляты можно, кроме того, подвергать депарафинизации при помощи карбамида или молекулярных сит (цеолитов).

§ 32. КАРБАМИДНАЯ ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ

Карбамид (мочевина) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ — белое кристаллическое гигроскопическое вещество с температурой плавления 132°C , растворимое в воде и низших спиртах. При нагревании выше температуры плавления разлагается на аммиак и двуокись углерода. Карбамид образует кристаллические компоненты (аддукты) с соединениями, в которых имеются длинные неразветвленные алкильные цепи. Комплекс представляет собой твердое вещество, которое при $75\text{--}80^\circ\text{C}$ распадается на карбамид и углеводород. Образование комплексных соединений карбамида сопровождается выделением тепла. Теплота образования и устойчивость комплекса возрастают с увеличением его молекулярной массы.

При надлежащей длине алкильной цепи нормального строения как парафиновые, так и циклические углеводороды способны образовывать комплекс с карбамидом и таким образом извлекаться из нефтяных фракций.

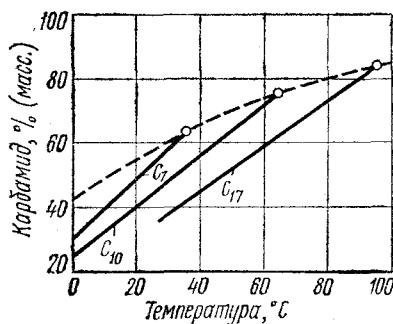


Рис. 102. Кривые стабильности комплексов карбамида с парафиновыми углеводородами нормального строения

Большое значение имеют кривые стабильности комплексов парафиновых углеводородов нормального строения в водных растворах карбамида (рис. 102). Верхняя пунктирная линия на этом рисунке представляет собой кривую насыщения карбамида водой. Область стабильности находится между кривыми насыщения (пунктирная линия) и разложения (прямая линия). Эти кривые пересекаются в точке, которая соответствует температуре разложения; так, для *n*-декана эта температура соответствует 62°C. При температурах выше точки разложения комплекса не существует.

Процесс депарафинизации карбамидом осуществляется в четыре ступени: 1) образование комплекса в результате контакта нефтяной фракции или ее раствора с кристаллическим карбамидом или его насыщенным раствором; 2) отделение от жидкости образовавшегося комплекса (твердая фаза) и его промывка бензином или другим растворителем; отделение осуществляется отстаиванием, фильтрованием или центрифугированием; 3) разложение комплекса на карбамид или углеводороды; 4) регенерация карбамида и растворителей, освобождение депарафинированного продукта от растворителей. В результате получают депарафинированный продукт с более низкой температурой застывания, чем у исходного сырья, и парафины (экстракт), состоящие в основном из парафиновых углеводородов нормального строения. Регенерированные карбамид и растворители возвращают в систему. Продукт, получаемый в результате промывки комплекса, используют в качестве легкого дизельного топлива при очистке дизельной фракции или возвращают в систему как рециркулят.

Если сырьем служит дизельная фракция первичной перегонки нефти, то процесс карбамидной депарафинизации позволяет увеличить ресурсы зимних и арктических дизельных топлив с низкой температурой застывания и одновременно получить парафины, которые после очистки можно использовать как сырье для нефтехимии или микробиологии (для получения синтетического белка). В соответствующих условиях при помощи карбамида из нефтяных фракций независимо от пределов их выкипания можно выделять парафиновые углеводороды нормального строения. В промышленности этот процесс применяют для получения: продуктов с низкой температурой застывания (керосина, дизельного топлива, масляных дистиллятов); чистых парафиновых углеводородов нормального строения; бензинов с большим октановым числом (удалением парафиновых углеводородов нормального строения, которые имеют низкое октановое число). В настоящее время еще не выявлены все потенциальные возможности этого процесса в нефтепереработке и нефтехимии. Например, можно сочетать его с низкотемпературной депарафинизацией, что экономически выгоднее, чем применять только установки глубокой депарафинизации.

Если в молекуле карбамида атом кислорода заменить атомом серы, то получается тиокарбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Он образует такого же рода комплексные соединения с изопарафиновыми углеводородами и некоторыми циклическими соединениями с поперечным сечением

молекул $5,8-6,8 \text{ м}^{-10}$; однако он не так избирательно взаимодействует с углеводородами, как карбамид. О промышленном его использовании пока сведений нет.

Основные факторы процесса

Активаторы. Оптимальная скорость реакции и равновесие достигаются в том случае, когда взаимодействуют жидкие фазы. Чтобы перевести карбамид в жидкую фазу, процесс часто проводят с растворителями. Иногда эти же растворители (спирты, кетоны) являются активаторами самого процесса. Так, если взять жидкий при комнатной температуре углеводород $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ и перемешивать его, добавляя насыщенный водный раствор карбамида, то реакция идет крайне медленно. Добавление же к этой смеси 5—10% метилового спирта вызывает бурную реакцию комплексообразования. В присутствии метилового спирта интенсивно протекает также реакция жидких парафиновых углеводородов (расплавленных или растворенных) с твердым порошкообразным карбамидом.

Температура. Стабильность комплексов уменьшается с повышением температуры. Поэтому процесс карбамидной депарафинизации, особенно низкомолекулярных парафиновых углеводородов, следует вести при возможно более низких температурах. При очень длинных алкильных цепях и пониженных температурах может происходить кристаллизация, а не комплексообразование. Поэтому необходимо проводить процесс в условиях, исключающих кристаллизацию: повышать температуру либо применять растворители (обычно легкой фракции бензина), полностью переводящие парафиновые углеводороды в раствор. Обычно процесс карбамидной депарафинизации дизельных дистиллятов ведут при 20—35, масляных — при 30—40° С. Большое значение при депарафинизации последних имеет их предварительная термическая обработка для полного растворения кристаллов твердых углеводородов.

Растворители. В качестве растворителей карбамида чаще всего применяют воду, метиловый или изопропиловый спирт. Концентрация карбамида в них должна быть такой, чтобы раствор все время оставался насыщенным. Насыщение карбамидом ведут при более высокой температуре, чем температура процесса. Для снижения вязкости и улучшения массообмена в ряде случаев надо добавлять растворителем исходное сырье. Растворителями могут быть бензиновые фракции, метилэтилкетон, дихлорметан и др. Наилучшие результаты дает использование кетонов и дихлорметана.

При обработке смесей твердых углеводородов комплексы с карбамидом в первую очередь образуют наиболее тяжелые парафиновые углеводороды нормального строения, затем более легкие парафиновые углеводороды и в последнюю очередь — другие углеводороды. Чем интенсивнее перемешивание, тем быстрее заканчивается реакция. Обычно в условиях интенсивного перемешивания процесс комплексообразования заканчивается за 30—50 мин.

Другие факторы. С увеличением концентрации смол в исходном дистилляте возрастает индукционный период комплексообразования из-за адсорбции смолистых веществ на комплексе. Поэтому перед депарафинизацией карбамидом такие дистилляты лучше очищать от смол и механических примесей. С повышением температуры выкипания в нефтяных фракциях увеличивается содержание твердых нафтеновых и ароматических углеводородов с длинными цепями, а также парафиновых углеводородов изостроения. В результате глубина депарафинизации карбамидом, особенно масляных фракций, снижается. Основные параметры процесса карбамидной депарафинизации, проводимого на установках двух типов: I — с применением спирто-водного раствора карбамида (изопропиленовый спирт), II — с применением твердого кристаллического карбамида и 1,5—2% метилового спирта, следующие:

	<i>Установка</i>	
	<i>I</i>	<i>II</i>
Температура, °С:		
образования комплекса	20—30	20—25 (для масляных дистиллятов 30—40)
разложения комплекса	75	75—80
Длительность контакта в реакторах, мин	30—50	30
Соотношение раствора и сырья (масс.)	4,2 : 1	4 : 1
Содержание карбамида в растворе, %	38—43	38—40
Концентрация спирта, %:		
изопропиленового	62—68	—
метилового	—	1,5—2

Промышленная установка карбамидной депарафинизации

Принципиальная технологическая схема процессов с применением насыщенного раствора карбамида показана на рис. 103. Сырье — дизельная фракция по линии I смешивается, например, с раствором карбамида в изопропиленовом спирте, подаваемым насосом 24 из емкости 23, и насосом 1 через холодильник 2 перекачивается в первый реактор 3, а затем последовательно после охлаждения в холодильниках (в смеси с частью потока из следующего реактора) — насосом 26 через второй реактор 4 и насосом 25 через третий реактор 5. Из реактора 5 карбамидный комплекс и депарафинированный продукт поступают в отстойник 6, где разделяются на два слоя: верхний — депарафинированное дизельное топливо, нижний — смесь комплекса и водно-спиртового раствора. Дизельное депарафинированное топливо (зимнее или арктическое в зависимости от сырья и режима) насосом 8 по линии II откачивается в парк готовой продукции. Нижний слой насосом 7 подается в смеситель 9, где 2—3 раза промывается (на схеме показана однократ-

ная промывка) легким бензином, подаваемым насосом 18. Из смесителя 9 смесь поступает в отстойник 10, где разделяется на верхний — бензиновый слой с частью дизельного топлива (ранее абсорбированного комплексом) и нижний слой — промытый комплекс с карбамидным раствором. Нижний слой насосом 11 прокачивается через пароподогреватель 22, где комплекс разрушается с выделением жидких парафинов и карбамида, и общая смесь поступает в обогреваемую емкость 23.

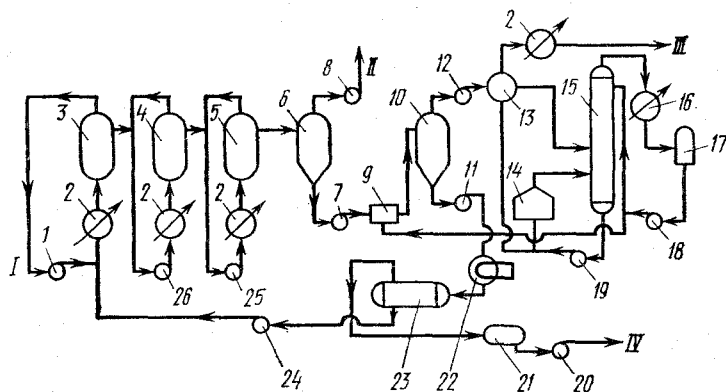


Рис. 103. Принципиальная технологическая схема установки карбамидной депарафинизации дизельных фракций

Жидкие парафины из верхней части емкости 23 поступают в емкость 21, откуда насосом 20 по линии IV откачиваются в товарную емкость, а спиртовой раствор карбамида возвращается на смешение с сырьем. Легкий бензин из емкости 10 подается насосом 12 через теплообменник 13 в ректификационную колонну 15, где отгоняется от дизельного топлива. Отогранный бензин после конденсации и охлаждения в холодильнике 16 подается насосом 18 из емкости 17 на орошение ректификационной колонны 15 и для отмывки комплекса. Дизельное топливо с низа ректификационной колонны 15 насосом 19 прокачивается через теплообменник 13 и холодильник 2 и по линии III выводится с установки и используется как летнее дизельное топливо. Дополнительное тепло в ректификационную колонну 15 вводится частью потока бензина или дизельного топлива, предварительно нагретого в печи 14.

Металлические трубопроводы, по которым прокачивают комплексосодержащий продукт, рекомендуется облицовывать внутри фторопластом, так как комплекс обладает высокой адгезией (способностью прилипать к металлам). При забивке карбамидом трубки холодильников следует промывать горячей водой. В зависимости от фракционного состава дизельной фракции и содержания в ней парафинов при карбамидной депарафинизации можно получать дизельные топлива с различной температурой застывания: -45°C

(зимнее) и -60°C (арктическое). Можно также подвергать карбамидной депарафинизации масляные фракции. Ниже приведены примерные материальные балансы (в % масс.) карбамидной депарафинизации различного сырья.

	Дизельные фракции, $^{\circ}\text{C}$				
	из романи- кинской сернистой нефти	из смеси западно- сибирских сернистых нефтей	из смеси западно- сибирских сернистых нефтей	из смеси западно- сибирских сернистых нефтей	масляные фракции из мало- сернистой нефти, $^{\circ}\text{C}$
	210—320	200—350	200—350	300—400	414—480
Взято					
Сырье	100	100	100	100	100
Получено					
Дизельное топливо:					
арктическое	81	—	—	—	—
зимнее	—	83,7	87,4	—	—
летнее	2,1	1,9	1,6	—	—
Депарафинированное масло	—	—	—	83	85
Мягкий парафин	16,1	13,8	10,4	16	14
Потери	0,8	0,6	0,6	1	1

По мере утяжеления фракционного состава температуру процесса надо повышать. Расход раствора карбамида регулируют в зависимости от вязкости и содержания в сырье парафинов. Выход депарафинированного продукта зависит для более легких фракций от содержания в сырье парафинов; в более тяжелых масляных фракциях выход парафинов превышает их содержание в сырье, так как в комплексе содержатся помимо парафиновых другие углеводороды.

Температура застывания депарафинированной фракции ниже, чем сырья, на $33-45^{\circ}\text{C}$. В некоторых случаях, в частности при переработке высокопарафинистых нефтей, это снижение может быть иным. Температура плавления парафинов тем выше, чем тяжелее сырье (от $6-12^{\circ}\text{C}$ при очистке дизельных фракций до $35-50^{\circ}\text{C}$ при очистке масляных). Цетановое число дизельного топлива, получаемого при карбамидной депарафинизации, на 3—6 единиц меньше, чем сырья, что объясняется удалением парафинов.

§ 33. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ ДИЗЕЛЬНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ НА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТАХ (ЦЕОЛИТАХ)

Процесс осуществляется в результате адсорбции нормальных парафинов, содержащихся в дизельных дистиллятах, на молекулярных ситах. Процесс протекает в три стадии: первая — адсорбция нормальных парафинов на молекулярных ситах; вторая — промывка-вытеснение денормализованной фракции десорбированными парафиновыми углеводородами, полученная смесь углеводородов

направляется на рециркуляцию; третья — десорбция основной части нормальных парафинов при снижении давления в абсорбере. Полученные парафины $C_5—C_6$ используют как сырье для нефтехимических процессов, а денормализованную фракцию — как высокооктановый компонент; парафины $C_7—C_{10}$ являются сырьем для пиролиза с получением этилена и других олефинов, а денормализованная фракция — сырьем для риформинга. При использовании в качестве сырья керосиновых ($C_{10}—C_{13}$) и особенно дизельных ($C_{14}—C_{17}$) фракций получаемые нормальные парафины практически не содержат ароматических углеводородов и могут использоваться для получения белков биосинтезом без предварительной очистки. В результате температура застывания дистиллятов понижается, что обеспечивает получение топлив зимних и арктических сортов.

Принципиальная схема депарафинизации дистиллятов на молекулярных ситах с одновременным получением мягких парафинов (*n*-парафинов) приведена на рис. 104. Мягкие парафины используют в качестве сырья для производства различных продуктов, в том числе белково-витаминных концентратов (БВК), добавляемых в корм скоту и птице.

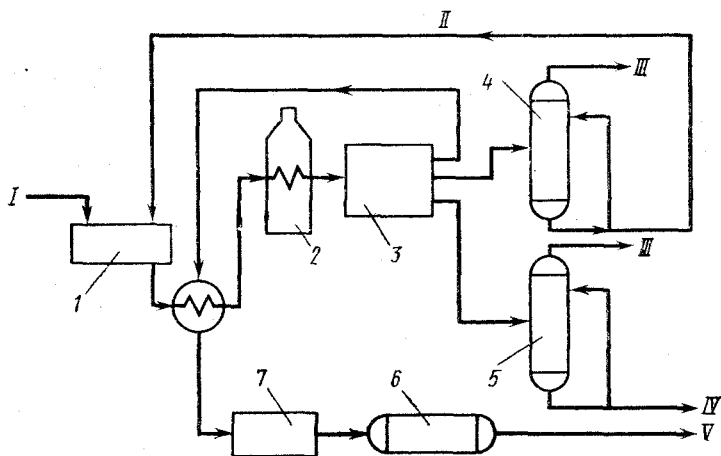


Рис. 104. Принципиальная схема депарафинизации дистиллятов на молекулярных ситах:

1 — емкость для углеводородного сырья; 2 — нагреватель сырья; 3 — адсорбер; 4 — конденсатор рециркулята; 5 — конденсатор десорбента; 6 — емкость для денормализованной фракции; 7 — воздушный холодильник. Линии: I — углеводородное сырье; II — рециркулят; III — неконденсирующиеся продукты; IV — *n*-парафины; V — денормализованная фракция

Для получения мягких парафинов используют также разработанные в ГДР установки «Парекс»; несколько таких установок эксплуатируются в СССР. Их мощность по сырью — до 600 тыс. т/год, производительность по парафинам — до 120 тыс. т/год. Сырьем служат фракции 190—230 и 230—320° С с содержанием нормаль-

ных парафинов до 22%. Перед депарафинизацией сырье подвергают гидроочистке. Для ускорения реакции гидрирования вначале в адсорбент (цеолит типа СаА, который в ГДР носит название «Зеосорб-5А») добавляли промоторы. Затем была синтезирована новая модификация — «Зеосорб-5АМ», работающая и без гидрирующих промоторов.

На рис. 105 представлена принципиальная технологическая схема установки. Сырье подвергают осушке в адсорбере с цеолитом 2 и в смеси с рециркулятом нагревают в теплообменнике 1 и печи 4. Смесь соединяется с продуктом, нагретым в печи 5 (водород и ре-

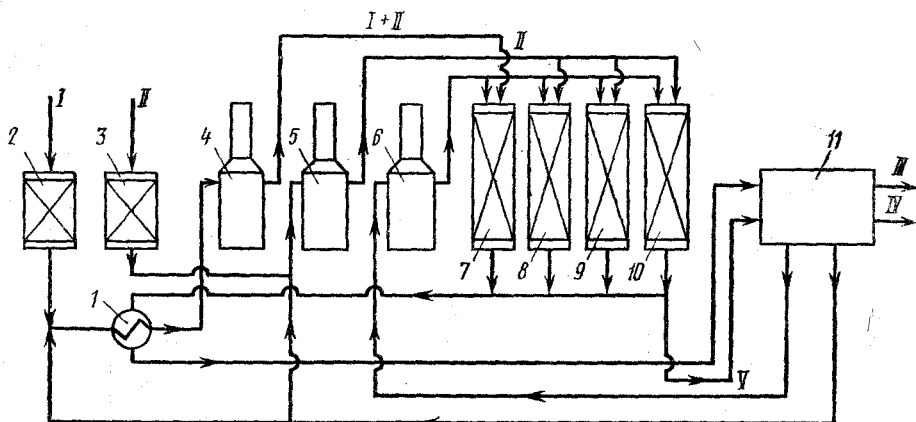


Рис. 105. Принципиальная технологическая схема установки для депарафинизации дистиллятов на молекулярных ситах (насосы не показаны):

1 — теплообменник; 2, 3, 7—10 — адсорбер с цеолитами; 4 — печь для нагрева сырья и рециркулята; 5 — печь для нагрева водорода и рециркулята; 6 — печь для нагрева десорбента; 11 — блок разделения. Линии: I — сырье; II — рециркулят; III — неконденсирующиеся продукты; IV — *n*-парафины; V — десорбент

циркулят). Общую смесь пропускают через адсорбер 7, где происходит депарафинизация. В это время адсорбер 8 находится на стадии продувки нагретым водородом, а десорбент перед подачей в адсорберы осушают и испаряют в печи 6. В блоке разделения 11 получают неконденсирующиеся продукты (III), *n*-парафины (IV) и десорбент (V). В качестве десорбента в процессе «Парекс» применяют аммиак. Содержание примесей в сырье регламентировано: не более 0,01% серы и не более 2% олефинов. Получаемые *n*-парафины содержат мало примесей, в том числе и ароматических углеводородов, и пригодны для производства БВК.

Глава 10

ХИМИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Непрерывно повышать качество продуктов, вырабатываемых на нефтеперерабатывающих заводах, можно только при совершенствовании аппаратов и оборудования и технологии процессов, в том числе различных методов очистки. Существующие методы очистки можно разделить на абсорбционные, адсорбционные, гидрогенизационные, химические (с применением различных реагентов), очистку в электрическом поле и др. Гидрогенизационные процессы и депарафинизация рассмотрены выше, а применение селективных растворителей в производстве масел описано в следующей главе.

Для абсорбционной и адсорбционной очистки, так же как для очистки селективными растворителями и некоторыми другими реагентами, характерна возможность использовать их многократно, что более экономично по сравнению с использованием для тех же целей серной кислоты и щелочей. Общими для процессов серно-кислотной, щелочной очистки и водной промывки являются контактирование нефтепродуктов с реагентом (или водой) и разделение образовавшихся фаз отстаиванием. Последнее требует значительных времени и емкостей (резервуаров для хранения нефтепродуктов). Одновременно образуется большое количество труднореализуемых отходов — кислых гудронов (от очистки серной кислотой) и щелочных отходов (от щелочной очистки), что приводит к большим затратам и потерям нефтепродуктов. При очистке масел селективными растворителями требуется не один, а несколько последовательных процессов, каждый из которых предназначен для удаления определенной группы вредных примесей. Например, при деасфальтизации удаляют смолисто-асфальтеновые соединения, при селективной очистке — смолы и часть полициклических ароматических углеводородов, при депарафинизации — парафины (или церезины); при гидроочистке улучшается цвет масла и т. д.

Светлые нефтепродукты очищают более простыми способами, так как вредных примесей в них меньше. Однако если в высокооктановых бензинах содержание ароматических углеводородов должно быть сравнительно велико и для этого бензины подвергают каталитическому риформингу, то для других нефтепродуктов наличие ароматических углеводородов противопоказано. Например, при сгорании осветительных керосинов они образуют коптящее пламя. Содержание ароматических углеводородов из-за их токсичности

должно быть ограничено и в ряде растворителей (уайт-спирите, экстракционном бензине и др.); поэтому из дистиллятов, предназначенных для приготовления этих продуктов, ароматические углеводороды должны быть удалены до норм, предусмотренных ГОСТом.

В последнее время для интенсификации и улучшения качества очистки нефтепродуктов широко применяют электрическое поле постоянного тока высокого напряжения (см. с. 257). Помимо указанных методов очистки для повышения качества нефтепродуктов широко практикуется добавление к уже очищенным продуктам (топливам, маслам и смазкам) присадок. Так, к некоторым продуктам добавляют ингибиторы (для повышения стабильности), а к бензину — тетраэтилсвинец (для повышения октанового числа). В целях охраны окружающей среды содержание ТЭС в бензинах ограничивают. С этой же целью лимитируется содержание серы в топливах, особенно котельных.

§ 34. АБСОРБЦИОННАЯ И АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА

Абсорбционные и адсорбционные процессы очистки газообразных и жидких нефтепродуктов осуществляют на самостоятельных установках или в виде блоков на других установках.

Абсорбционная очистка. Ей подвергают сухие газы, в которых концентрируется основное количество сероводорода, а также пары легких фракций и жидкие углеводороды (C_3 , C_4 и частично C_5) с относительно небольшим содержанием сернистых соединений. Наиболее часто применяемые в промышленности абсорбенты (сорбенты) — этаноламыны, фенолят натрия, трикалийфосфат, алкацид и др.

В последнее время наиболее широко применяют этаноламыны, получаемые взаимодействием окиси этилена и аммиака. Для очистки газов используют 15—30%-ные водные растворы аминов. Положительная способность таких растворов возрастает при снижении температуры, концентрации H_2S в газе, повышении давления и кратности циркуляции. Поглощение H_2S происходит при 25—40°С с выделением тепла — на 1 кг поглощенного H_2S выделяется примерно 1,25 МДж (270 ккал). С повышением температуры до 106—130°С образовавшиеся при абсорбции сульфиды разрушаются с выделением газообразного H_2S (десорбция), который передают на установки для получения серы или серной кислоты. Поглощение H_2S и CO_2 водными растворами МЭА и ДЭА представляет собой типичный случай хемосорбции. При одинаковых условиях коэффициент абсорбции для H_2S в 3—5 раз выше, чем для CO_2 . С повышением температуры абсорбция H_2S снижается, а CO_2 (с повышением ее от 25 до 50°С) — возрастает. Чем выше концентрация CO_2 в очищаемом газе, тем ниже коэффициент абсорбции H_2S поглотителем.

При выборе этаноламынов для процесса надо учитывать некоторые их свойства. Так, моноэтаноламин (МЭА) при очистке газов,

содержащих ненасыщенные углеводороды C_4 и выше, растворяет их, раствор вспенивается и осмолется. Вспенивание МЭА ухудшает работу тарелок в абсорбере. Меньшая растворимость тяжелых углеводородов в диэтаноламине (ДЭА) и более высокая температура его кипения уменьшают вероятность вспенивания раствора и позволяют вести процесс в тарельчатых абсорберах с высокой скоростью по газу. Этим объясняется более широкое применение ДЭА по сравнению с МЭА. Триэтаноламин предпочтительнее использовать в случаях, когда требуется удалить H_2S , не затрагивая CO_2 .

В зависимости от состава очищаемого газа и технологического режима расход моноэтаноламина составляет от 80 до 85 г/1000 м³ газа при степени очистки сухих газов 99% и жирных 97%.

Адсорбционную очистку газов и жидких нефтепродуктов осуществляют на различных адсорбентах (силикагеле, отбеливающих глинах, аморфных и кристаллических алюмосиликатах — цеолитах, активированном угле и др.

В основном адсорбционную очистку применяют для газов, используемых в дальнейшем для химического синтеза.

Различные микропримеси (H_2S , CO_2 , H_2O и др.) адсорбируются в порах адсорбента. В ряде случаев адсорбенты применяют для осушки (удаления микропримесей воды) различных продуктов, наличие воды в которых может осложнить производство или применение нефтепродуктов. При адсорбционной очистке используют свойства адсорбентов содействовать полимеризации и конденсации непредельных углеводородов, содержащихся в очищаемом продукте, а также адсорбировать из них ряд углеводородов и соединений. При этом наибольшей адсорбируемостью обладают смолисто-асфальтеновые вещества, затем идут ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды. Непредельные углеводороды, особенно диолефины, интенсивнее адсорбируются на аморфных алюмосиликатах, чем другие углеводороды и даже смолы; при этом происходит их полимеризация. На кристаллических алюмосиликатах (цеолитах) хорошо адсорбируются парафиновые углеводороды. Это свойство цеолитов используют для повышения октанового числа бензинов (после удаления *n*-парафинов), получения *n*-парафинов при депарафинизации дистиллятов (см. гл. 9) и др.

На некоторых предприятиях применяют доочистку масел отбеливающими глинами. Большая часть глин в натуральном виде не обладает отбеливающими свойствами. Для некоторых из них, например гумбина, после активации (обработке при 90—95°С серной или соляной кислотами с последующей промывкой водой и сушкой) в 2—4 раза повышаются адсорбционные свойства. При контактной доочистке отбеливающими глинами выход готовых продуктов составляет 97—98% от дистиллятного и 95—96% от остаточного масла. Содержание масла в отработанной отбеливающей глине достигает 30% (расход глины при очистке масел от 3 до 20%). Часть этого масла (менее ценного) можно регенерировать, обрабатывая глину растворителем.

Циркуляционную очистку (пропускание через слой адсорбента после предварительной обработки продукта кислотой) применяли и в некоторых случаях продолжают применять при очистке специальных масел, вазелинов, парафинов и церезинов. Более перспективна (при улучшении технико-экономических показателей) непрерывная очистка нефтепродуктов адсорбентами. Посредством этого процесса можно не только доочищать, но и очищать продукты с получением высококачественных рафинатов (взамен селективной очистки). По данным ВНИИ НП, при адсорбционной очистке деасфальтизата (на алюмосиликате с частицами размером 0,25—0,50 мм) можно получить остаточное масло с индексом вязкости 90, а при очистке автолового дистиллята — 80; это видно из следующих данных:

	Соотношение адсорбент: сырье	d_{4}^{20}	ν_{100} , мм ² /с (сСт)	ИВ	Коксуемость, %	Содержание серы, %
Деасфальтированный гудрон .	3 : 1	0,917	22,4	—	1,4	1,6
Масло из него .	—	0,891	20,0	90	0,3	0,90
Автоловый дистиллят	1,9 : 1	0,913	7,8	—	—	1,65
Масло из него . . .	—	—	6,6	80	0,06	0,80

Этот процесс, разработанный ВНИИ НП, осуществляется в четырех основных блоках: адсорбции и десорбции (состоит из двух объединенных аппаратов, снабженных распределительными, замачивающими и сборными устройствами); отпаривания растворителя из пульпы засмоленного адсорбента (выводимого из десорбера с сепарационными, пылеувлажняющими и теплообменными устройствами); окислительной регенерации и охлаждения адсорбентов (с применением теплоутилизационных устройств); регенерации растворителя.

§ 35. ОЧИСТКА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И ЩЕЛОЧАМИ

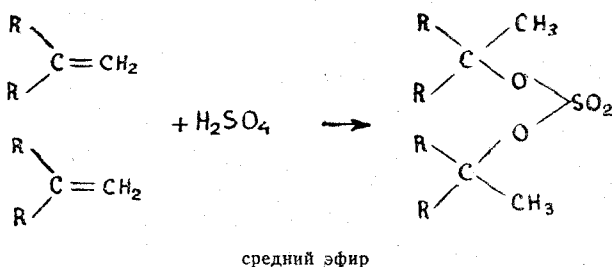
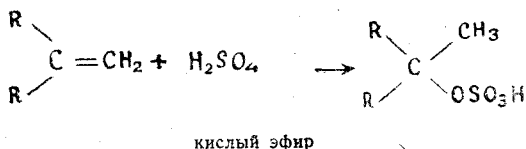
Очистка серной кислотой. Серная кислота — тяжелая жидкость с относительной плотностью 1,84. Нефтяные продукты очищают концентрированной кислотой в железных аппаратах, а промывку и щелочную очистку (когда кислота становится разбавленной) ведут в аппаратах, облицованных свинцом. При сернокислотной очистке из нефтепродуктов в значительной степени удаляются непредельные углеводороды, асфальтены, смолы, азот и серосодержащие соединения. Серная кислота * обычной концентрации (93—98% моногидрата) практически не действует на парафиновые и нафтеновые углеводороды при комнатной температуре. Но дымя-

* Серная кислота с 80% моногидрата и более не разъедает чугун и железо, но разъедает свинец. Слабая серная кислота (до 75% моногидрата), наоборот, энергично разъедает чугун и железо, но не разъедает свинец.

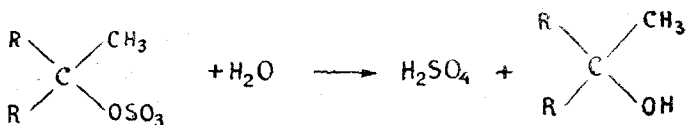
шая серная кислота — олеум (более 100% моногидрата), при повышенных температурах реагируя с парафиновыми углеводородами, образует сульфокислоты. Последние могут быть получены и при реакции ароматических углеводородов с обычной серной кислотой.

Степень извлечения при помощи серной кислоты ароматических углеводородов из масляных фракций с повышением температуры их выкипания уменьшается. Для более полного их извлечения нужно увеличивать расход дымящей кислоты, что вызывает значительные потери дистиллятов при очистке. Рассмотрим действие серной кислоты на другие соединения и вещества.

Непредельные углеводороды, реагируя с серной кислотой при низких температурах, образуют кислые эфиры, называемые также алкилсерными кислотами, при более высоких температурах (выше 40° С) — средние эфиры. Последние могут также образовываться из кислых эфиров при их нагревании:



Кислые эфиры концентрируются в кислом гудроне, а средние — бесцветные маслянистые жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях, — в очищенном продукте. При действии воды и особенно водяного раствора щелочи как кислые, так и средние эфиры серной кислоты при 60—70° С гидролизуются с образованием соответствующих спиртов, например:



При большом содержании непредельных углеводородов в нефтепродуктах очистку серной кислотой следует вести при пониженных температурах, когда образуется меньше средних эфиров.

Смолисто-асфальтеновые вещества легко взаимодействуют с серной кислотой, образуя тяжелые продукты (асфальтены, сульфокислоты и др.), оседающие на дно аппарата в виде основной части кислого гудрона. Некоторые из этих веществ и продуктов реакции растворяются в серной кислоте.

Из *серосодержащих соединений* с серной кислотой реагируют сероводород, меркаптаны и тиофены. Перед очисткой нефтепродуктов серной кислотой рекомендуется предварительно удалить сероводород, так как при взаимодействии его с серной кислотой образуется элементарная сера, которая растворяется в продукте и при перегонке, реагируя с углеводородами, вновь может образовать сероводород. Реакция меркаптанов (RSH) с серной кислотой протекает в несколько стадий с образованием дисульфидов: $2RSH + H_2SO_4 \rightarrow RS - SR + SO_2 + 2H_2O$. Последние растворяются в очищенном продукте; правда, в этом случае активное (вызывающее коррозию) серосодержащее соединение (меркаптан) переходит в неактивное (дисульфид).

Тиофены и его гомологи при действии крепкой серной кислотой образуют тиофенсульфокислоты.

Азотистые основания под действием кислоты переходят в кислый гудрон в виде сульфатов.

Нафтеновые кислоты частично растворяются в серной кислоте, частично сульфурются. Чем выше молекулярная масса кислот, тем легче они сульфурются.

В результате сернокислотной очистки получают: очищенный продукт (дистиллят), серный газ и кислый гудрон, оседающий на дно аппарата. Гудрона образуется тем больше, чем выше молекулярная масса очищаемого продукта и глубина его очистки. Очищенный продукт всегда имеет кислую реакцию, что обусловлено сохранившимися в нем следами серной кислоты и присутствием органических кислот. Его промывают водой, затем обрабатывают водным раствором щелочи (щелочная очистка) и снова промывают водой. Первая промывка водой освобождает продукт от остатков серной кислоты, снижая тем самым последующий расход щелочи; щелочная очистка удаляет из дистиллята органические кислоты и делает его нейтральным, а заключительная промывка водой вымывает зольные части (мыло), которое образуется при реакции нейтрализации и трудно отделяются при очистке, особенно авиационных керосинов и масел.

Из кислых гудронов получают деэмульгаторы, топливо и регенерированную кислоту, из щелочных отходов — асидол, эмульсол, мылонафт. В связи с большим расходом кислоты и потери масел сернокислотную очистку используют в основном для получения белых масел. Остальные масла получают с применением селективных растворителей. При этом увеличивается их выход и увеличивается качество, а также значительно расширяются ресурсы сырья для производства масел.

Очистка щелочами. Для щелочной очистки дистиллятов используют главным образом растворы каустической соды (едкого нат-

ра) NaOH и реже — кальцинированной соды Na₂CO₃. Щелочную очистку применяют для удаления из нефтепродуктов кислых кислородсодержащих соединений (нафтеновых кислот, фенолов), некоторых серосодержащих соединений (сероводорода, меркаптанов), но обычно она допояняет серокислотную очистку для нейтрализации серной кислоты, не вступающей в реакцию, и кислых продуктов ее взаимодействия с углеводородами (сульфокислот и эфиров серной кислоты). В результате действия щелочи на кислые соединения образуются натриевые соли этих соединений, являющиеся щелочными отходами. Часть солей задерживается в нефтепродукте, их удаляют последующей промывкой водой.

Недостатки щелочной очистки бензиновых дистиллятов таковы: относительно высокий расход щелочи из-за сложности ее регенерации; образование в процессе очистки сернистощелочных сточных вод, загрязненных фенолами, которые служат источниками загрязнения окружающей среды сероводородом; необходимость сооружения специальной канализации для отведения сточных вод и их очистки. Указанных недостатков лишены процессы с использованием регенерируемых реагентов (трикалийфосфата, этаноламинов и др.). Степень удаления сероводорода в последних случаях достигает 97%. Выщелачивание щелочными растворами светлых нефтепродуктов, особенно с большим содержанием нафтеновых кислот, продолжает сохранять свое значение. Иногда его производят не только ради очистки нефтепродуктов, но и для последующего выделения нафтеновых кислот, которые применяют для разных целей. Но очистка бензинов первичной перегонки нефти и вторичных процессов, как правило, заменяется гидроочисткой.

§ 36. ОЧИСТКА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

Применение электрического поля при очистке нефтепродуктов позволяет вместо громоздкого длительного периодического процесса создать непрерывный легкоавтоматизируемый процесс*. В основе лежит применение электроотстойника, работа которого основана на сочетании очистки нефтепродуктов химическими реагентами или промывки водой при оптимальной интенсивности контакта с последующей коалесценцией (укрупнением) частиц реагента в электрическом поле. Несмотря на энергичное перемешивание, электрические силы легко разрушают эмульсию и устраняют трудности, связанные с разделением фаз. Использование электроочистки в нефтепереработке и других отраслях промышленности все более возрастает и дает экономический эффект по сравнению с ранее применяемыми периодическими методами очистки, основанными на естественном отстое. Блоки электроочистки предусматриваются во всех схемах строящихся НПЗ.

Электроочистку можно использовать не только для нефтепродуктов, но и когда требуется разделить две фазы, одна из которых

* Здесь и далее использованы данные из книги: Мартыненко А. Г. и др. Очистка нефтепродуктов в электрическом поле постоянного тока. М., Химия, 1974.

(дисперсионная среда) не проводит электрического тока, а другая (дисперсная фаза) проводит. Процесс электроочистки складывается из двух стадий: коалесценции частиц дисперсной фазы под действием электрического поля и осаждения укрупненных частиц под действием силы тяжести. Эффективность электроочистки зависит в основном от температуры, давления, гидравлического режима процессов смешения и осаждения, свойств реагентов, напряженности электрического поля.

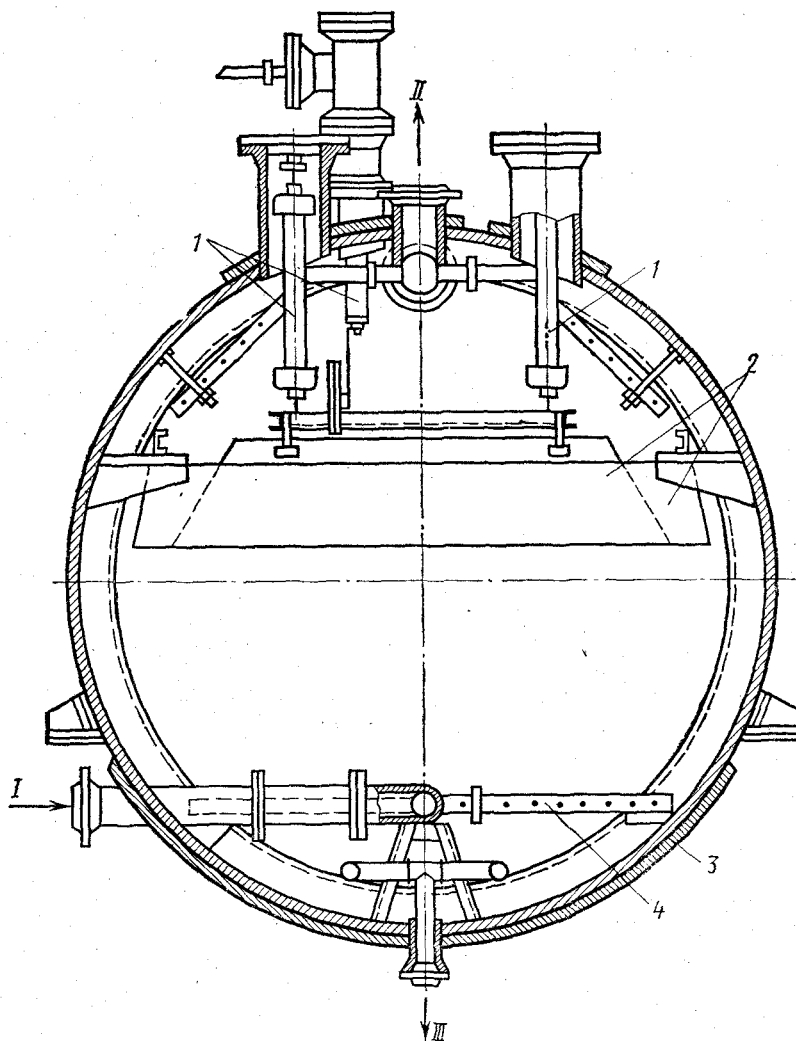


Рис. 106. Электроосадитель 1ЭР-100:

1 — изолятор; 2 — электрод; 3 — корпус; 4 — распределительное устройство (маточник). Линии: I — ввод неочищенного продукта; II — вывод очищенного продукта; III — вывод воды и реагента

Температура. Чем выше молекулярная масса и температура застывания (плавления) очищаемого продукта, тем выше должна быть температура. Это необходимо для снижения вязкости дисперсионной среды и облегчения выпадания частиц дисперсной фазы. При обезвоживании светлых нефтепродуктов следует учитывать увеличение растворимости в них воды с повышением температуры. Электроочистка удаляет только свободно диспергированную (а не растворимую) воду. Поэтому реактивные топлива (жесткие требования к содержанию влаги) следует обезвоживать при 20—35° С, а дизельные топлива и бензины — при 35—45° С.

Давление. В процессах электроочистки устанавливают давление в зависимости от перерабатываемого сырья и режима. Обычно оно находится в пределах 0,2—2 МПа (2—20 кгс/см²). Первое значение соответствует тяжелым нефтепродуктам, а второе — легким, включая сжиженные газы.

Интенсивность перемешивания. С ее увеличением размеры основной массы частиц уменьшаются, а длительность осветления путем естественного отстоя и в электрическом поле увеличивается. Однако размер диспергированных частиц должен быть таким, чтобы, с одной стороны, обеспечить максимально тесный контакт двух фаз, а с другой — не создавать эмульсии, которую нельзя разрушить даже в электрическом поле.

Первый отечественный электроосадитель был введен в эксплуатацию в 1960 г. на Грозненском НПЗ. Сейчас существует много типов электроосадителей. Один из них — ЭР-100, разработанный во ВНИИнефтемаш (рис. 106), представляет собой горизонтальную цилиндрическую емкость диаметром 3 м и длиной 14,65 м. Объем аппарата 100 м³, максимальное избыточное давление 0,8 МПа (8 кгс/см²), рабочая температура до 80° С. Сырье вводится через штуцер ($D_y = 150$ мм) в маточник с коллектором с 12 отводами ($D_y = 50$ мм) и 8 отверстиями диаметром 8 мм, что обеспечивает равномерное поступление продукта по всей площади горизонтального сечения аппарата. Градиент поля обычно составляет 80—400 кВ/м.

Примерные показатели электроочистки ряда нефтепродуктов приведены ниже.

Блок щелочной очистки реактивных и дизельных топлив (рис. 107) включает щелочную очистку и водяную промывку, а также фильтр (на схеме не показан). Ниже описана работа блока при очистке реактивного топлива. Его при 30—35° С вместе с 4—6%-ным раствором щелочи подают насосом в смеситель, откуда смесь поступает в электроосадитель. Щелочной раствор с низа электроосадителя направляется на рециркуляцию, а реактивное топливо сверху аппарата проходит водный смеситель, куда насосом подается 20—25% воды (от объема продукта) для промывки топлива от нафтеновых кислот и следов щелочи. Полученная смесь поступает во второй электроосадитель, где освобождается от воды. Вода из аппарата сбрасывается в канализацию, а обезвоженное топливо направляется через фильтр для отделения от окалины и

	Бензин	Авиа- ционный керосин	Транс- форма- торное масло	Парафины мягкие твердые	
Температура сырья, °С . . .	35—45	30—35	30—35	60—70	70—75
<i>Кислотная очистка</i>					
Расход серной кислоты, % (масс.)	—	—	8—9	4	1,1—1,5
Концентрация кислоты, % (масс.)	—	—	96—98	96—98	96—99
Расход сырья на промывку изоляторов, м ³ /ч .	—	—	0,5—1	1	1,5
Напряжение на электродах в электроосадителе, кВ	—	—	15—18	10—17	10—19
Сила тока, мА	—	—	25	20—100	20—100
<i>Щелочная очистка (нейтрализация)</i>					
Температура, °С	45	35	50—60	65—75	75—80
Расход раствора щелочи, % (об.) на сырье	10—15	15	17—22	20—25	0,3—0,33 *
Концентрация раствора щелочи, % (масс.):					
свежей	2—15	4—6	4—5	5—10	3—5
отработанной	0,3—1	0,5—1	0,5—1	0,6—1,2	0,5—1
Напряжение на электродах в электроосадителе, кВ	10—15	10—15	15—18	10—17	10—19
Сила тока, мА	70—100	<100	<100	<100	<100
<i>Водная промывка</i>					
Расход воды, % (масс.) на сырье	—	20—22	10—14	15—20	10—12
Температура воды, °С	—	30—35	70—80	70—85	80—90
Напряжение на электродах в электроосадителе, кВ	—	17—20	15—17	15—20	15—25
Сила тока, мА	—	10—40	15	15	10
Содержание воды в продукте, % (масс.)	—	0,003—0,005			
Кислотность топлива, мг КОН/100 мл	—	0,4—0,6			

* Расход сухой щелочи на сырье, % (масс.).

других механических примесей в парк для товарных реактивных топлив.

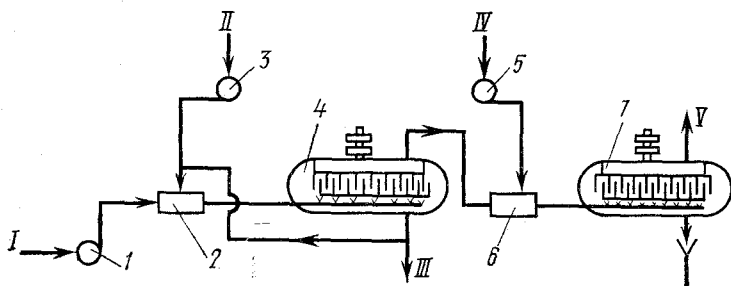


Рис. 107. Принципиальная схема блока щелочной очистки реактивных и дизельных топлив:

1, 3, 5 — насосы; 2, 6 — смесители; 4, 7 — электроосадители. Линии: I — сырье; II — свежая щелочь; III — отработанная щелочь; IV — промывная вода; V — очищенное топливо в товарный парк

§ 37. ДЕМЕРКАПТАНИЗАЦИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ И НОВЫЕ МЕТОДЫ ИХ ОЧИСТКИ

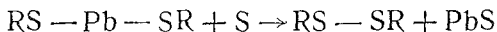
Демеркаптанализация. Многие дистилляты, получаемые при переработке сернистых нефтей, содержат меркаптаны. Поэтому очистка с целью удаления меркаптанов — демеркаптанализация имеет большое значение. В результате получают некоррозирующие нефтепродукты с приятным запахом.

В большинстве случаев ее применяют для очистки бензинов, реже авиационных керосинов. Демеркаптанализацию можно осуществлять окислительными и экстракционными методами.

В процессах окислительной демеркаптанализации меркаптаны переходят в дисульфиды, которые остаются в бензине в растворенном виде. К этим процессам относятся плюмбитная и гипохлоритная очистка, а также очистка хлористой медью, сернистыми красителями и др. Рассмотрим для примера механизм плюмбитной очистки*:



стадия 1



стадия 2

На второй стадии меркаптиды свинца $(\text{RS})_2\text{Pb}$ переводятся в дисульфиды путем реакции с серой (при избытке серы продукт будет агрессивен). При этом раствор светлеет (меркаптид свинца, так же как и дисульфиды, растворим в нефтепродукте), а сернистый свинец выпадает в осадок. После нескольких дней работы

* Состав плюмбитного раствора, %: глета (окиси свинца) — 6, едкого натра — 10, воды — 84. Готовят его постепенным добавлением глета в горячий раствор щелочи.

раствор заменяют свежим, а отработанный регенерируют продувкой воздухом. Реакция идет по уравнению: $4\text{NaOH} + \text{PbS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

При экстрактивных процессах меркаптаны извлекаются из продукта и могут быть использованы для различных целей. К этим процессам относятся щелочно-метанольный, очистка смесью серного и сернистого ангидридов и др.

Новые методы очистки. Имеются сведения об экстракции сернистых соединений из тяжелых нефтепродуктов перегретой водой. При обработке мазута перегретой до 300°C водой и соотношении ее к мазуту 10 : 1 из последнего экстрагируется до 50% серы. Большое внимание уделяется применению мембран, в том числе для выделения водорода из синтез-газа. В качестве мембран испытаны пленки из полиэтилена, полипропилена, винилфторида, полибензилглутамата и пр.

Разработана схема непрерывного промышленного процесса, позволяющего удалять серосодержащие соединения из нефтяных дистиллятов, обрабатывая их соединениями переходных металлов в низковольтном состоянии. Такие соединения, в основном карбонилы железа, особенно додекарбонил $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, восстанавливают меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и элементарную серу, образуя прочные комплексы, в составе которых имеются меркаптиды. Их отделяют фильтрованием или адсорбцией и используют для получения концентрированных смесей сернистых соединений либо сульфоновых кислот. Фильтрат — очищенный продукт — содержит значительно меньше сернистых и иных вредных примесей. Присутствующие в очищенном продукте диолефины, азот- и кислородсодержащие соединения не вредны, так как сами вступают в комплексы, благодаря чему их содержание в продукте понижается. Все это выгодно отличает предлагаемый метод от таких традиционных методов, как реагентная очистка нефтепродуктов солями меди, щелочными растворами, окисление меркаптанов в присутствии фталоцианинов (Мерокс-процесс). Результаты очистки различных нефтепродуктов по новому методу показаны в табл. 15.

Таблица 15

Результаты очистки нефтепродуктов карбонилами железа

Нефтепродукт и пределы его выкипания, °C	Реагент	Содержание серы в продукте, % (масс.)			
		общей		меркаптановой	
		до очистки	после очистки	до очистки	после очистки
Бензин (50—150)	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	0,0180	0,0065	0,0070	0,0003
Керосин (145—230)	$\text{Fe}(\text{CO})_{12}$	0,1700	0,0087	0,0060	0,0004
Дизельное топливо:					
187—355	$\text{Fe}(\text{CO})_4$	1,040	0,3800	0,0076	0,0010
195—370	$\text{C}_6\text{H}_8\text{Fe}(\text{CO})_2$	1,200	0,2700	0,0100	0,0005

Одновременно в продукте на 20—50% понижается содержание азот- и кислородсодержащих соединений. При очистке бензина термического крекинга снижается также содержание диолефинов, октановое число бензина возрастает на 20 пунктов по моторному методу. Расход реагента, например, при очистке авиационного керосина додекакарбонилем железа не превышает 0,03% (масс.).

Глава 11

ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА МАСЕЛ И ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК

Назначением масел, так же как и всех других смазочных материалов, является уменьшение трения и устранение связанного с ним нагрева и заедания деталей двигателей, машин и механизмов. В ряде случаев они защищают смазываемые поверхности от воздействия вредных веществ, образующихся при использовании топлива.

Высококачественные смазочные масла, особенно с высоким индексом вязкости, обеспечивают эффективную эксплуатацию современных машин и механизмов, в том числе высокофорсированных двигателей, что позволяет увеличить их ресурс и сократить расход масел. Производство таких смазочных материалов может быть обеспечено улучшением масляной основы (базового компонента) путем подбора нефтей и технологических процессов и применения высококачественных присадок. Важную роль играет применение селективных растворителей.

§ 38. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О СЕЛЕКТИВНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Применение селективных растворителей для очистки масел основано на использовании различной растворимости углеводородов в отдельных растворителях. Одна группа растворителей при обычной температуре образует с жидкими углеводородами однородный раствор (этиловый эфир, хлороформ, четыреххлористый углерод и др.). Другая же группа образует с ними две жидкие фазы. В одной из фаз содержатся углеводороды (нефтепродукты) с небольшой примесью растворителя, другой растворитель содержит в растворенном виде часть углеводородов исходной фракции. При очень большом расходе растворителя образуется единый раствор.

Растворитель, применяемый для селективной очистки масел, должен извлекать из них нежелательные компоненты, не затрагивая полезных, и образовывать при очистке две фазы. Фаза, включающая полезные компоненты масла (парафиновые и нафтеновые углеводороды), называется *рафинатной*; фаза, включающая нежелательные примеси, называется *экстрактной*. После отгонки из рафинатного слоя растворителя получают очищенный продукт — рафинат, после отгонки из экстрактного слоя растворителя получают остаток — экстракт.

Результаты очистки зависят от избирательности растворителя — способности извлекать из очищаемого продукта нежелательные ве-

щества — и его растворяющей способности. С повышением растворяющей способности растворителя качество рафината улучшается, а выход его от сырья уменьшается, и наоборот. Таким образом, при большой растворяющей способности растворитель имеет худшие избирательные свойства. Растворимость масел в растворителях в основном зависит от их углеводородного состава и в меньшей степени — от фракционного. Однако высококипящие масла хуже растворяются в растворителе, чем низкокипящие. Большое значение имеет соотношение между растворителем и очищаемым продуктом. Этот фактор зависит от технологии процесса, сырья и применяемого растворителя (см. ниже).

С повышением температуры при данном соотношении растворителя и очищаемого продукта растворимость углеводородов нефтяной фракции увеличивается и при достижении определенной температуры, называемой *критической температурой растворения (КТР)*, и выше ее углеводороды полностью смешиваются с растворителем, т. е. система становится однофазной.

В качестве примера на рис. 108 показана кривая КТР для системы «масло из парафинистой нефти — фурфурол». Внутри этой кривой находится область существования двух фаз, вне кривой — область полной растворимости, т. е. одной фазы.

С увеличением количества колец в молекулах углеводородов их КТР резко снижается, а с удлинением алкильных цепей повышается. Пятичленные нафтенновые углеводороды более интенсивно снижают КТР, чем шестичленные. Нафтенно-ароматические углеводороды имеют меньшую КТР, чем соответствующие им по строению нафтенновые углеводороды. Наиболее высокую КТР имеют парафиновые углеводороды нормального строения.

Растворимость масел зависит от их химического состава и природы растворителя, а также от добавок (воды и органических веществ). Растворяющая способность таких растворителей, как спирты и фенол, в присутствии воды понижается. Например, при добавлении воды к фурфуролу его растворяющая способность резко снижается, что сказывается на извлечении из масла растворимых в нем углеводородов. Это видно из следующих данных:

Содержание, % (об.):			
воды в фурфуроле	0	3	6
углеводородов, растворенных в фурфуроле	16,7	13,8	10,7

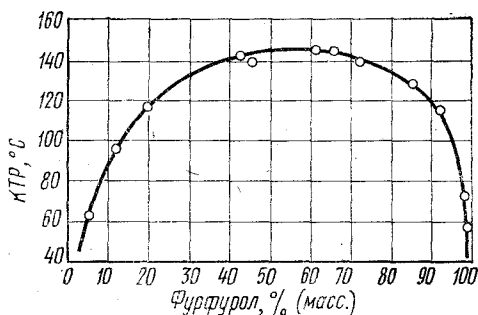


Рис. 108. Кривая КТР для системы «масло из парафинистой нефти — фурфурол»

Аналогично понижается растворяющая способность фенола и других растворителей, что характеризуется повышением КТР масла в этих растворителях. Например, масляная фракция 300—400°С из туймазинской нефти в смеси 1 : 1 с фенолом имеет КТР, равную 47°С, а в аналогичной смеси, но с фенолом, содержащим 10% воды, КТР повышается до 98°С. При этом избирательность фенола возрастает.

При добавлении бензола или толуола к таким растворителям, как фенол, фурфурол и кетоны, резко повышается их растворяющая способность и понижается КТР и избирательность.

Данные о зависимости КТР углеводородов от содержания толуола в растворителе приведены ниже:

	КТР углеводородов (°С) при содержании в рас- творителе толуола, % (об.)			
	0	25	60	75
Ацетон:				
нафтеновые	>50	45	—19	—21
ароматические	43	12	—6	—16
Метилэтилкетон:				
нафтеновые	23	—10	—27	—35
ароматические	—15	—24	—37	—40

В табл. 16 приведены физико-химические свойства селективных растворителей, применение которых описано ниже*.

Большую роль играет перепад температур, или *температурный градиент экстракции*, между выходящим рафинатом и входящим сырьем, так как КТР рафината выше КТР сырья. В частности, для фурфурольных экстракционных колонн этот перепад температур составляет 35—40°С. Часто применяют рециркуляцию промежуточного продукта: раствор экстракта после выхода из экстракционного аппарата охлаждают на 25—30°С, при этом из него вследствие снижения растворимости выделяется часть растворенного масла, в котором еще содержится значительное количество полезных компонентов; выделившийся продукт возвращают на очистку.

Дистилляты средней вязкости рекомендуется очищать фурфуролом, при этом получают высокий выход масел. Для очистки остаточных продуктов лучше брать фенол. Остаточное сырье и сырье с высоким содержанием смол перед селективной очисткой подвергают деасфальтизации в растворе пропана, иногда применяют смесь фенола с крезолом или фурфуrolа в растворе пропана. Использование таких парных растворителей особенно выгодно, так как он заменяет два процесса: деасфальтизацию остаточного сырья и селективную очистку. Во всех указанных случаях получают рафи-

* Гурвич В. Л., Сосновский Н. П. Избирательные растворители в переработке нефти. М., Госстоптехиздат, 1953.

Физико-химические свойства избирательных растворителей

Растворитель	Формула	Молекулярная масса	Плотность, г/см ³	Температура (при атмосферном давлении), °С		Теплоемкость, ккал/(кг·°С) *	Энтальпия (ккал/кг) при температурах		Вязкость кинематическая, мм ² /с (сСт)	Растворимость, % (масс.)	
				кипения	плавления		кипения	плавления		растворителя в воде	воды в растворителе
Пропан	C ₃ H ₈	44,06	0,5824 (—42) **	—42,06	—187,60	0,5236 (—52,2)	100,40	—	0,24 (20)	—	—
Фурфурол	C ₅ H ₄ O ₂	96,03	1,1594 (20)	161,7	—38,70	0,380 (20)	107,53	—	0,907 (38)	5,9 (20)	4,5 (20)
Фенол	C ₆ H ₅ OH	94,11	1,071 (25)	181,2	40,97	0,504 (45)	106,50	29,032	3,8 (45)	10,5 (45)	35 (45)
Ацетон	(CH ₃) ₂ CO	58,05	0,7915 (20)	56,1	—95,50	0,56 (20)	124,49	23,417	0,735 (20)	Полная (20)	—
Бензол	C ₆ H ₆	78,05	0,879 (20)	80,1	5,53	0,41 (20)	94,38	30,34	—	0,175 (10)	0,041 (10)
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	92,06	0,867 (20)	110,6	—94,99	0,398 (20)	86,55	—	0,68 (20)	0,37 (10)	0,034 (10)
Метилэтилкетон	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	72,06	0,805 (20)	79,6	—86,40	0,53 (20)	105,95	—	0,52 (20)	22,6 (20)	9,9 (20)
<i>o</i> -Крезол	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	108,06	1,034 (40)	190,8	30,10	0,507 (40)	94,00	30,8	3,97 (40)	3,1 (40)	14,6 (40)
<i>m</i> -Крезол	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	108,06	1,018 (40)	202,8	10,00	0,510 (40)	100,60	—	5,82 (40)	2,55 (40)	14,6 (40)
<i>n</i> -Крезол	CH ₃ C ₆ H ₄ OH	108,06	1,018 (40)	201,1	34,80	0,510 (40)	100,60	—	6,42 (40)	2,25 (40)	16,6 (40)

* 1 ккал ≈ 4,19 кДж.

** Здесь и далее в скобках указана температура, при которой определена константа.

нат, который подвергают последующей депарафинизации растворителями. При этом получают депарафинированное масло и гач (из масляных дистиллятов) или петролатум (из остатков). Депарафинированные масла подвергают гидроочистке.

На рис. 109 приведены поточные схемы получения масел при помощи селективных растворителей. В схеме I деасфальтизация гудрона и очистка деасфальтизата производятся отдельно, а в схе-

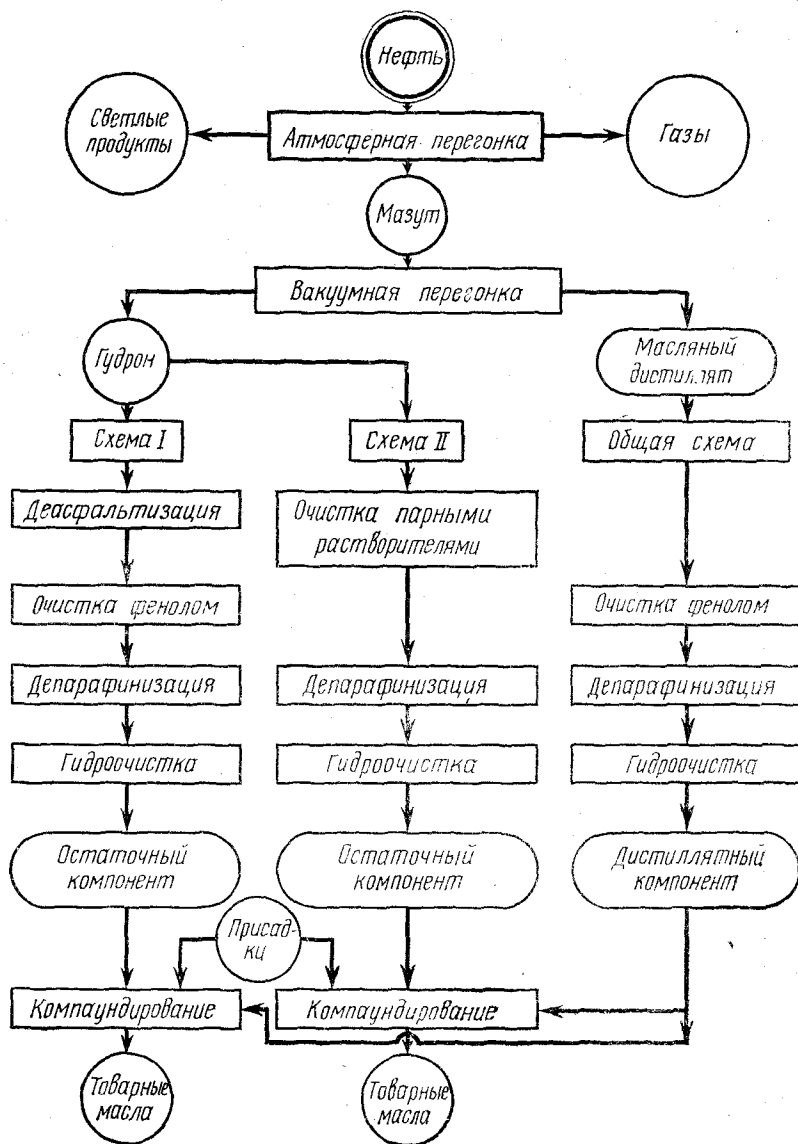


Рис. 109. Поточные схемы получения масел

ме II — вместе, с применением парных растворителей. В обеих схемах депарафинированные масла подвергают гидроочистке, что экономически целесообразнее. Таким образом, технологическая схема производства масел с применением селективных растворителей включает два основных потока — дистиллятный* и остаточный.

Дистиллятный поток (исходное сырье — масляные дистилляты): селективная очистка фенолом или фурфуролом (на схеме показан фенол) с получением рафината (очищенного дистиллята) и экстракта; депарафинизация в растворе ацетона (МЭК) — бензол — толуол с получением депарафинированного дистиллятного масла и гача, концентрирующего парафины; гидроочистка депарафинированного дистиллятного масла в среде водорода с получением дистиллятных компонентов масел (низкой и средней вязкости).

Остаточный поток (исходное сырье — гудрон или полугудрон-концентрат): деасфальтизация пропаном с получением деасфальтизата и асфальта; селективная очистка фурфуролом или фенолом деасфальтизата с получением рафината и экстракта (применяют также схему II с парными растворителями, см. рис. 109); депарафинизация в растворе ацетон — бензол — толуол (вместо ацетона может быть взят метилэтилкетон, дихлорэтан или другой растворитель) с получением депарафинированного компонента остаточного масла и петролатума; гидроочистка депарафинированного масла в среде водорода с получением остаточного компонента (высокой вязкости).

В ГрозНИИ разработан процесс очистки остаточных масел фурфурол-пропаном. Этот новый парный растворитель характеризуется более высокой избирательностью и меньшей кратностью к сырью, чем применяемые в промышленности растворители (фенол, фенол-крезол-пропан). Применение одинаковых избирательных растворителей для получения компонентов дистиллятных и остаточных масел (в частности, фурфурола) позволит создать общую систему регенерации, что в целом даст значительный экономический эффект.

Иногда полученные компоненты являются товарными маслами (при необходимости с добавлением присадок), например трансформаторное (из дистиллятов) и авиационное (из остаточных). В большинстве же случаев товарные масла приготавливают смешением дистиллятных и остаточных компонентов с добавлением необходимых присадок. Гачи используют в качестве сырья для получения твердых парафинов, а из петролатумов производят церезины и вазелиновое масло.

§ 39. ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ ГУДРОНА ПРОПАНОМ

Головным процессом производства высоковязких масел из остаточных продуктов перегонки нефти (гудронов, полугудронов-концентратов), содержащих смолисто-асфальтеновые вещества, явля-

* Для упрощения схемы взята очистка широкой масляной фракции (350—490°С); в ряде случаев проводят очистку узких фракций (300—400, 350—420, 420—490°С).

ется процесс деасфальтизации. Он основан на свойствах сжиженных легких углеводородов растворять в определенных условиях углеводороды, не затрагивая смолисто-асфальтеновые вещества. При добавлении к сырью жидкого пропана (процесс ведут под давлением) эти вещества, имеющие высокую плотность, выделяются и осаждаются. При осаждении они абсорбируют на себе некоторое количество масла. Степень удаления смолисто-асфальтеновых веществ может быть повышена увеличением (до известного предела) расхода пропана на единицу массы обрабатываемого сырья, а также повышением температуры.

При деасфальтизации образуются два слоя: верхний — раствор деасфальтизата в пропане и нижний — раствор асфальта (битума) в пропане. Для деасфальтизации гудрона применяют технический пропан чистотой не менее 95%, содержащий не более 2% этана и 3% бутана; он не должен содержать сернистых соединений, вызывающих коррозию аппаратов и трубопроводов.

Основные факторы процесса

Оптимальная кратность пропана к сырью зависит от его природы и температуры деасфальтизации. Чем больше смолисто-асфальтеновых веществ в сырье, тем меньше эта кратность, и наоборот. Так, при деасфальтизации гудрона из малосернистой Мангышлакской нефти это соотношение составляет 4,5—5 : 1, а гудронов из сернистых нефтей — 2,5—3 : 1 (по массе).

Температура деасфальтизации играет большую роль в процессе. Чем выше температура, тем (при том же соотношении пропана и сырья) полнее переходят из сырья в асфальтовый слой смолы и полициклические углеводороды, улучшается цвет деасфальтизата, снижаются его вязкость, плотность и коксуемость, однако выход деасфальтизата снижается. При соответствующих давлении и кратности пропана к сырью отделение от него смолисто-асфальтеновых веществ возможно при температурах от 40 до 90° С. При 40° С часть смол остается в растворе, а при 90° С — температуре, очень близкой к критической температуре пропана (96,8° С), многие ценные углеводороды не растворяются в нем и выпадают вместе со смолами. Поэтому целесообразно вести процесс в более узком температурном интервале (50—85° С).

Для максимального извлечения нужных углеводородов из сырья внизу колонны для деасфальтизации поддерживают температуру 50—65° С, а в верхней части для более глубокого освобождения углеводородов от смолистых веществ — 75—85° С. Такой перепад температур в колонне (температурный градиент деасфальтизации) создается внутренним или внешним нагревом потока раствора масла в пропане в верхней части колонны и нагревом пропана и сырья во внешних подогревателях. Таким образом, температура в верхней части колонны при прочих равных условиях определяет качество получаемого деасфальтизата, а температура внизу — его выход. С низа колонны выходит асфальтовый раствор, со-

держаций 30—50% пропана, с верха — раствор деасфальтизата, содержащий около 85% пропана.

Давление в деасфальтизационной колонне поддерживают в пределах 3,5—4 МПа (35—40 кгс/см²) в зависимости от температуры в этой колонне.

В результате отгона пропана (в регенерационной части установки) из деасфальтизатного слоя получают деасфальтизат — целевой продукт, а из асфальтового слоя — остаток, называемый асфальтом или битумом. Выход и качество деасфальтизата зависят от состава сырья и режима процесса. Большое значение имеет содержание в деасфальтизате кокса: чем его меньше, тем меньше выход деасфальтизата. Ниже приведены данные о переработке гудрона из туймазинской нефти:

	% (масс.)		
Коксуемость деасфальтизата	1,25	1,52	1,90
Выход деасфальтизата	29,9	33,60	46,70

Поэтому очень важно обеспечить оптимальное содержание кокса в деасфальтизате. Но следует помнить, что с его повышением осложняется последующая селективная очистка деасфальтизатов.

Эффективность деасфальтизации зависит от глубины отбора остатка нефти. Сырье более широкого фракционного состава деасфальтируется хуже, чем сырье, освобожденное от низкомолекулярных фракций. Однако в смолистых гудронах из сернистых нефтей содержится 15—20% тяжелых фракций до 500°С, которые способствуют растворению в пропане высокомолекулярных, желательных углеводородов.

Деасфальтизацию можно проводить как в одну, так и в две ступени. Деасфальтизат первой ступени используют для получения моторных масел, а второй — для получения вязких индустриальных масел для прокатных станов. Потери полезных компонентов с асфальтом бывают высокими; например, при переработке волгоградских нефтей они достигают 25% (масс.) при одноступенчатой деасфальтизации и 18% при двуступенчатой. В то же время в деасфальтизате имеются нежелательные компоненты (10—25%). Их содержание повышается с увеличением соотношения в гудроне тяжелых полициклических ароматических углеводородов и смол. В табл. 17 приведены данные о деасфальтизации гудронов.

Промышленная установка одноступенчатой деасфальтизации

На рис. 110 показана принципиальная технологическая схема одноступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном. Остаточное сырье насосом прокачивается через паровой теплообменник 1, в котором нагревается до необходимой температуры, и поступает в деасфальтизационную колонну 5. Сжиженный пропан из емкости 3 забирается насосом, прокачивается через теплообменник 2 и вво-

Примерные показатели процесса деасфальтизации гудронов

Исходная нефть и ступень деасфальтизации	Класс нефти	Качество сырья			Режим колонны			Выход продуктов, % (масс.) на гудрон			Качество деасфальтизата		
		выход на нефть, % (масс.)	d_{20}^4	коксуемость, % (масс.)	пропан: сырье	температура, °С		деасфальтизата	асфальта	потери	d_{20}^4	v_{100} , мм ² /с (сСт)	коксуемость % (масс.)
						верха	низа						
Волгоградская	I	17,0	0,940	8,0	7—12:1	78	60	60,0	39,5	0,5	0,902	21,5	0,9
	II	7,4	0,990	17,1	4:1	68	56	8,5	34,6	0,4	—	31,0	1,5
Туймазинская	I	27,8	0,997	16,0	6:1	82	61	30,0	69,5	0,5	0,905	21,1	1,2
	II	19,3	>1,000	20,0	4:1	77	56	15,0	53,8	0,7	0,928	42,0	2,4
Ромашкинская	I	30,0	1,020	17,7	6:1	80	60	28,0	71,5	0,5	0,907	20,8	1,1
	II	21,4	>1,000	24,0	4:1	66	52	42,0	28,8	0,7	0,941	37,9	3,8
Самотлорская	I	18,2	0,938	11,0	8:1	75	58	43,6	55,9	0,5	0,926	21,4	1,1
	II	10,4	0,985	—	10:1	70	50	6,0	49,3	0,6	0,975	70,0	3,3
Усть-балыкская	I	33,2	0,976	13,5	7:1	85	65	41,8	57,7	0,5	—	19,5	0,8
	II	19,2	0,987	—	10:1	75	55	11,4	45,7	0,6	—	64,6	3,1
Мангышлакская	I	34,0	0,924	7,54	5:1	75	55	53,0	46,5	0,5	0,891	23,6	0,6
	II	15,8	0,966	15,50	—	—	—	8,0	38,0	0,5	0,906	65,0	2,3

дится в нижнюю часть деасфальтизационной колонны 5. Пропан, поднимаясь вверх, контактирует в противотоке с опускающимся тяжелым маслом. Раствор деасфальтированного масла выводится с верха деасфальтизационной колонны 5 и последовательно проходит через регулятор давления, горизонтальные испарители пропана 6 и 7, обогреваемые соответственно паром низкого и высокого давления, а затем поступают в отпарную колонну 8, в которой остатки пропана отгоняются открытым паром; готовое деасфальтированное масло насосом откачивается в емкость.

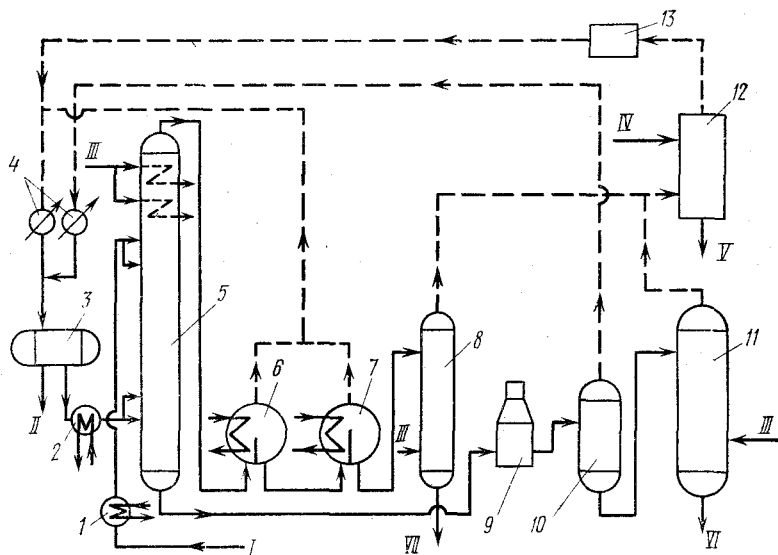


Рис. 110. Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном:

I — сырье (гудрон); *II* — освобождение емкости от пропана; *III* — ввод водяного пара; *IV* — ввод воды; *V* — сброс воды; *VI* — вывод асфальта; *VII* — вывод деасфальтированного масла (остальные обозначения объяснены в тексте; насосы не показаны)

Асфальтовый раствор, уходящий с низа деасфальтизационной колонны 5, поступает в печь 9 и после нагрева в ней — в испарительную колонну 10, где под давлением испаряется основная часть пропана. Остатки пропана отпариваются открытым паром в атмосферной отпарной колонне 11, а асфальт насосом откачивается с низа колонны в емкость. Пары пропана высокого давления из испарителей 6 и 7 и испарительной колонны 10 поступают в холодильники-конденсаторы 4 и далее в емкость 3 для сжиженного пропана. Пары пропана низкого давления из отпарных колонн 11 и 8 освобождаются от водяного пара в конденсаторе смешения 12 и поступают во всасывающую линию компрессора 13, после чего подаются в линию основного потока регенерированного пропана. Установки хорошо оснащены автоматикой, включая автоматическую блокировку компрессоров.

Температура сырья на выходе из печи 200—250°С, на входе в деасфальтизационную колонну 100—150°С. Давление пропана на выходе из компрессора 1,8—2 МПа (18—20 кгс/см²), в деасфальтизационной колонне 3,5—4 МПа (35—40 кгс/см²), в отпарных колоннах 0,15 МПа (1,5 кгс/см²). Выходы продуктов были показаны в табл. 17.

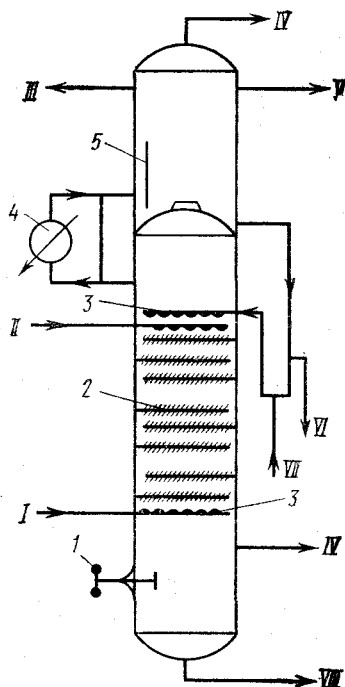


Рис. 111. Схема деасфальтизационной колонны:

1 — регулятор уровня; 2 — жалюзийная тарелка; 3 — маточник; 4 — теплообменник; 5 — отбойная перегородка. Линии: I — жидкий пропан; II — гудрон; III — раствор деасфальтизата в испаритель; IV — в аварийную емкость; V — пусковая; VI — прием к насосу, подающему орошение; VII — подача орошения; VIII — раствор асфальта

Одним из основных аппаратов рассматриваемой установки является деасфальтизационная колонна — вертикальный цилиндрический аппарат, разделенный глухим днищем на две части. В ее нижней части (рис. 111), рассчитанной для работы до 4 МПа (40 кгс/см²), имеется до восьми жалюзийных перегородок (сечек). Над ними горизонтально расположены маточники для подачи сырья и орошения, а под ними — маточник для подачи пропана. Основные размеры зависят от мощности установки (от 250 до 500 тыс. т/год каждая). Остальное оборудование — обычное для НПЗ. Деасфальтизационные колонны строят и без глухих днищ и выносного теплообменника. Вместо них вверху, в отстойной зоне колонны монтируют паровой змеевик.

Промышленная установка двухступенчатой деасфальтизации

Как указывалось выше, при одноступенчатой деасфальтизации в асфальте остается много ценных углеводородов. Для более полного их извлечения на некоторых заводах работают установки двухступенчатой деасфальтизации. В схему такой установки включены дополнительно колонна второй ступени деасфальтизации, два испарителя для отпарки пропана из раствора деасфальтизата второй ступени, теплообменники для нагрева гудрона, насосы для подачи пропана во вторую ступень и откачки тяжелого деасфальтизата, отпарная колонна для деасфальтизата второй ступени.

На рис. 112 приведена принципиальная схема блока экстракции установки двухступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном. Раствор асфальта деасфальтизации первой ступени поступает во вторую ступень деасфальтизации, куда подается дополнительное количество пропана. В колонне второй ступени температура и

давление более низкие (см. табл. 17). Выход деасфальтизата (на исходный гудрон) на второй ступени в зависимости от перерабатываемого сырья колеблется в широких пределах. С его увеличением уменьшается выход асфальта, который используют для получения битума. Двухступенчатую деасфальтизацию гудронов особенно выгодно применять при переработке малосмолистого сырья

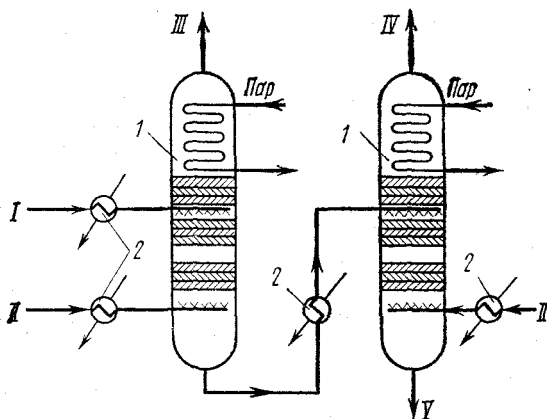


Рис. 112. Принципиальная схема блока экстракции установок двухступенчатой деасфальтизации масел пропаном:

1 — экстракционная колонна; 2 — паровой подогреватель. Линии: I — сырье (гудрон); II — пропан; III — раствор деасфальтизата первой ступени; IV — раствор деасфальтизата второй ступени; V — асфальтовый раствор

с высоким содержанием масляных фракций. Масла, полученные из деасфальтизатов второй ступени, имеют большую вязкость, содержат больше ароматических углеводородов и имеют меньший индекс вязкости, чем из деасфальтизатов первой ступени.

§ 40. ПРОЦЕСС ДОБЕН

В общем объеме добычи и переработки нефти все большее место будут занимать сернистые и высокосернистые нефти с высоким содержанием не только серы, но и смолисто-асфальтовых веществ и соединений тяжелых агрессивных металлов. Это затрудняет рациональную переработку остатков таких нефтей для получения высококачественных нефтепродуктов. В то же время сравнительная ограниченность ресурсов нефти диктует необходимость углубления ее переработки.

В БашНИИ НП разработан процесс, основанный на выпадании асфальтенов из раствора нефтепродукта в легком бензине. Он назван процессом Добен (деасфальтизация остатков бензином). Легкий прямогонный бензин-растворитель с температурами начала кипения 20—24° С и конца кипения 60—62° С поступает в процесс Добен с любой заводской установки без какой-либо дополнительной подготовки.

Сырье с $\sim 20\%$ (масс.) растворителя (для уменьшения вязкости) прокачивается через печь 1 (рис. 113) насосами (на схеме не показаны). В печи оно нагревается до $150\text{--}170^\circ\text{C}$, после чего поступает в верхнюю часть экстракционной колонны 3. В нижнюю часть ее насосами подается растворитель, предварительно нагретый в печи 2 до $130\text{--}135^\circ\text{C}$. Общее соотношение растворителя и сырья должно быть около $3,5 : 1$ (об.) или $2,22 : 1$ (масс.). В верхней части экстракционной колонны 3 установлен змеевик для подачи пара, что позволяет регулировать перепад температуры по высоте колонны. Этот перепад между верхом и низом колонны поддерживается в пределах $15\text{--}20^\circ\text{C}$. Давление в экстракционной колонне регулируется клапаном, установленным на выходе раствора подаваемого в печь 4 деасфальтизата, чтобы не допустить вскипания растворителя.

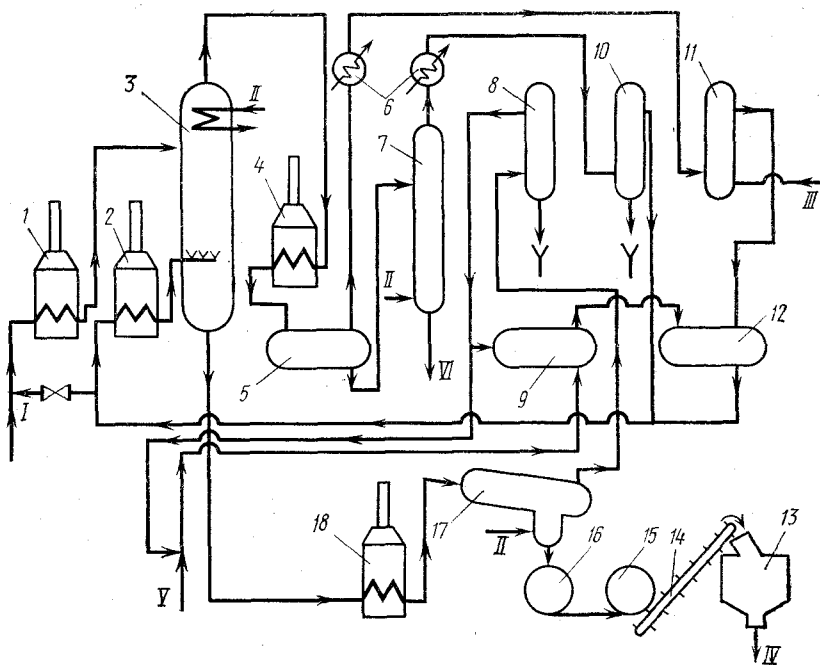


Рис. 113. Принципиальная технологическая схема процесса Добен (насосы не показаны):

I — сырье; *II* — водяной пар; *III* — подкачка свежего растворителя; *IV* — асфальтит; *V* — раствор щелочи; *VI* — откачка деасфальтизата (остальные обозначения объяснены в тексте; насосы не показаны)

Раствор деасфальтизата (70% бензина и 30% деасфальтизата), пройдя печь 4, поступает в горизонтальный испаритель первой ступени 5, где испаряется большая часть растворителя. С низа испа-

рителя первой ступени раствор деасфальтизата поступает во вторую ступень регенерации — в колонну для отгонки бензина 7. Свободный от бензина деасфальтизат с низа колонны 7 насосом откачивается по линии VI с установки. Растворитель из первой и второй ступеней регенерации, пройдя конденсаторы-холодильники 6, в жидком виде поступает в емкости для растворителя 11 и 10.

Раствор асфальтита (63% асфальтита и 37% бензина) насосом прокачивается через печь 18, где нагревается до 275—280° С, и поступает в испаритель бензина 17. При резком снижении давления из раствора испаряется практически весь бензин, в результате температура оставшегося продукта (асфальтита) снижается с 275—280 до 260—265° С. Для предупреждения вспенивания (при резком дросселировании) применяют противопенные присадки. Пары бензина из испарителя 17 конденсируются и охлаждаются (конденсатор-холодильник на схеме не показан). Образующийся бензин поступает в емкость 8, после чего подвергается защелачиванию и накапливается в емкости 9, откуда поступает в дополнительный отстойник для защелоченного бензина 12.

С низа испарителя расплавленный асфальтит выводится в распределительную емкость 16, из которой при температуре около 250° С равномерно поступает в поддоны барабанных охладителей-кристаллизаторов 15. Для предупреждения застывания массы аппарата 16 и 15, так же как и вся обвязка, должны быть надежно изолированы, а внутри иметь трубопроводы-спутники с циркулирующим теплоносителем. Асфальтит, остывший до 150—110° С (нелипкий в этих условиях), срезается с поверхности барабанов ножом и по транспортеру 14 направляется в емкость для твердого кускового асфальтита 13.

Выход деасфальтизата и асфальтита зависит от сырья и применяемого режима. При выходе гудрона из арланской нефти 47, 40 и 30% выход деасфальтизата равен соответственно 85, 80 и 70% (масс.), а асфальтита 14, 19 и 29%. При процессе Добен почти полностью удаляются асфальтены (с 11,5—12 до 0,8—0,9% масс.) и на 60—75% тяжелые металлы (никель с 0,014—0,015 до 0,005—0,006%, ванадий с 0,026—0,031 до 0,009—0,0105%). Коксуемость деасфальтизата в 1,5—2 раза меньше, чем исходного сырья, абсолютная вязкость его уменьшается в 3—4 раза. Деасфальтизат процесса Добен можно использовать как улучшенный компонент котельного топлива и как сырье для получения малозольного нефтяного кокса и для глубокой гидрогенизационной переработки.

Асфальтит содержит до 80% (масс.) асфальтенов и до 0,15% ванадия и других примесей. В золе после сжигания асфальтита его содержится 15—17%; таким образом, из асфальтита можно получать ванадий. Коэффициент теплопроводности асфальтита почти такой же, как у теплоизоляционных материалов. Поэтому его можно использовать для теплоизоляции трубопроводов при безканальном исполнении, что в 2—3 раза дешевле, чем сооружение их в непроходных сборных железобетонных каналах. И, наконец, асфальтит можно применять для производства битумов.

§ 41. СЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ И ДЕАСФАЛЬТИЗАТОВ

Важным показателем качества масел является их коксуемость, которая обусловлена главным образом наличием смол, асфальтенов и ароматических углеводородов, особенно полициклических. Такие ароматические углеводороды частично остаются в деасфальтизате, а также содержатся, хотя и в значительно меньших количествах, в масляных дистиллятах.

Целью селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов является удаление из них полициклических ароматических углеводородов. Благодаря их высокой растворимости селективные растворители типа фурфурола и фенола извлекают из масел в первую очередь именно эти углеводороды. Растворимость отдельных групп углеводородов повышается с повышением температуры их кипения. Поэтому КТР для одной и той же нефти повышается с повышением температуры выкипания фракции. Так, фракции туймазинской нефти в одном и том же растворителе имеют следующие КТР (°С): фракция 350—420°С — 90, фракция 420—500°С — 97, фракция выше 500°С — свыше 100.

Рассмотрим процесс селективной экстракции на примере фенольной очистки. Процесс осуществляется в экстракционной колонне с противотоком сырья и фенола. Качество рафината тем выше, чем меньше в нем тяжелых ароматических углеводородов (с отрицательным индексом вязкости). Ниже приведены данные, полученные при очистке фенолом фракции 370—500°С из смеси туймазинской и бавлинской нефтей:

Выход рафината, % (масс.)	60,5	66,5	68,8	75,0
Показатель преломления, n_D^{20}	1,4679	1,4739	1,4770	1,4800
Индекс вязкости	94	83	80	75
Содержание ароматических углеводородов с отрицательным индексом вязкости, %	10,70	15,84	19,00	27,50

Как видно из этих данных, с увеличением выхода рафината содержание в нем тяжелых ароматических углеводородов увеличивается, а качество ухудшается — снижается индекс вязкости, увеличивается содержание кокса.

Основные факторы процесса

Температура. Выход рафината тем больше, чем ниже температура экстракции, а качество рафината тем лучше, чем она выше. Температура в верхней части экстракционной колонны обычно несколько ниже КТР (при очистке дистиллятного сырья примерно на 8—10°С), температура в нижней части должна быть выше температуры застывания сырья и температуры плавления применяемого растворителя.

Кратность фенола к сырью. Она также влияет на показатели процесса: чем она больше, тем меньше выход рафината; качество

его при прочих равных условиях улучшается до определенного предела, пока не достигнуто состояние «переочистки». Если масло «переочистить», то многие показатели его качества улучшаются, но оно крайне нестабильно. Когда необходимо получить масла с более высоким индексом вязкости, их «переочищают» и для обеспечения стабильности добавляют к ним соответствующие присадки. Обычно о степени очистки с этой точки зрения судят по коксуемости рафината (значительно пониженная коксуемость указывает на «переочистку» масла). Кратность фенола к сырью (по массе) обычно выдерживают в пределах от 0,9 : 1 до 2 : 1 при получении дистиллятных масел и от 1,5 : 1 до 4 : 1 при получении остаточных. Для повышения индекса вязкости масел это отношение увеличивают. Так, при переработке сырья из волгоградских нефтей для повышения индекса вязкости с 85 до 92 указанное отношение увеличивают с 1 : 1 до 2,5 : 1 для дистиллятных масел и с 2,5 : 1 до 3,5 : 1 для остаточных; выход рафината при этом соответственно уменьшается с 80 до 58% и с 76 до 57%.

Температура очистки в зависимости от сырья колеблется от 48 до 105°С. Перепад температур между верхом и низом экстракционной колонны обычно достигает 10—30°С. Для повышения избирательных свойств фенола к нему добавляют 4—8% (масс.) воды; для наиболее легких дистиллятных масел подачу воды увеличивают до 12%. При очистке фенолом сернистого сырья аппаратура подвергается коррозионному воздействию фенола и сероводорода в присутствии воды. Наиболее интенсивно корродируют оборудование и аппаратура системы конденсации фенольной воды и насосы, перекачивающие фенольную воду. Для уменьшения коррозии снижают температуру регенерации растворителя, применяя вакуум. Кроме того, очистку остаточного сырья следует вести по возможности «сухим» фенолом, содержащим не более 0,8% воды. В табл. 18 приведены примерные данные о селективной очистке широких масляных фракций 350—500°С и деасфальтизатов из мало-сернистых и сернистых нефтей. В ряде случаев селективной очистке подвергают более узкие фракции — 300—400, 350—420 и 420—500°С.

От условий селективной очистки во многом зависит качество получаемых базовых масел (в том числе и ИВ). Глубокая селективная очистка обеспечивает получение из большинства нефтей базовых масел с повышенным индексом вязкости. Однако это достигается за счет снижения объема их производства. Значительно лучшие показатели можно получить, применяя гидрооблагораживание масляных дистиллятов и деасфальтизатов с последующей неглубокой селективной очисткой. Данные о сравнительном выходе высокоиндексного дистиллятного компонента, полученного по двум рассматриваемым вариантам (на одном и том же сырье), приведены ниже*:

* Узункоян П. Н. и др. Интенсификация процессов производства на Новокуйбышевском НПК. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976, с. 16—17.

Показатели процесса селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизата фенолом

Исходная нефть и ее класс	Качество сырья			Режим экстрактора				Выход, % (масс.)*		Качество рафината		
	d^{20}_4	v_{100} , мм ² /с (сСт)	коксуемость, %	фенол : сырье	вода : фенол, %	температура, °С		рафината	экстракта	d^{20}_4	v_{100} , мм ² /с (сСт)	коксуемость, % (масс.)
						верха	низа					
Волгоградская (I): дистиллят	0,886	6,5	—	До 2 : 1	8	85	65	80,0	19,5	0,869	5,9	—
деасфальтизат	0,902	21,5	0,9	До 2,8 : 1	8—10	100	80	65,0	34,5	0,880	20,6	0,40
Туймазинская (II) — деас- фальтизат	0,907	20,8	1,1	3 : 1	4,5	70	62	60,0	39,5	0,881	16,0	0,28
Ромашкинская (II) — деас- фальтизат	0,910	20,5	1,3	3 : 1	4,0	74	64	58,0	41,5	0,888	18,0	0,30
Самотлорская (II) — деас- фальтизат	0,926	21,4	1,1	2,5 : 1	5,0	65	48	55,0	44,5	0,870	14,8	0,29
Усть-балыкская (II): деасфальтизат I ступени	—	19,5	0,8	3 : 1	4,0	65	49	48,0	51,5	0,879	7,1	0,38
деасфальтизат II ступени	—	64,6	3,1	4 : 1	3,0	80	56	62,2	37,3	0,901	18,5	1,90
Мангышлакская (I): дистиллят	0,864	6,6	1,3	1,3 : 1	4,5	85	60	89,4	10,1	0,848	6,3	—
деасфальтизат I ступени	0,891	22,0	0,5	1,5 : 1	5,0	95	72	92,5	7,0	0,877	21,2	0,35
деасфальтизат II ступени	0,906	62,5	2,2	3 : 1	5,0	98	75	90,0	9,5	0,906	55,0	1,35

* Потери во всех случаях составляют 0,5%.

	Выход, % (масс.)	
	на сырье процесса	на исход- ное сырье
Глубокая фенольная очистка:		
исходное сырье	100	100
рафинат	40	40
депарафинированное масло	70	28
компонент масла	98	27,4
Обычная фенольная очистка с предварительной гидро- очисткой сырья:		
исходное сырье	100,0	100,0
гидрогенизат	95,7	95,7
рафинат	55,1	52,7
депарафинированное масло	82,7	43,5
компонент масла	98,0	42,7

Для промышленного применения рекомендован цеолитсодержащий катализатор гидроочистки ГК-35. Оптимальный режим гидроочистки: температура 360°С ($\pm 10^\circ\text{C}$), объемная скорость подачи сырья 1,5—2 ч⁻¹, соотношение циркулирующего водородсодержащего газа 500—700 м³/м³ сырья.

Промышленная установка селективной очистки фенолом

Экстрагирование может быть однократным и многократным (в том числе противоточным). Обычно в производстве масел применяют противоточное экстрагирование (рис. 114). При противотоке растворителя расходуется в 2—3 раза меньше, чем при прямотоке; его можно проводить с рециркуляцией или с переменным температурным режимом. Установка селективной очистки с применением фенола, так же как и других растворителей, состоит из двух технологически связанных блоков: экстракционного — для удаления из масла нежелательных компонентов и регенеративного — для регенерации растворителя из растворов рафината и экстракта.

На рис. 115 приведена принципиальная технологическая схема установки селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизаторов фенолом. Сырье забирается насосом I, последовательно прокачивается через кожухотрубчатый теплообменник 3 и поступает на верх абсорбера 4. Пары азеотропной смеси воды и фенола из осушительной колонны 14 вводятся под нижнюю тарелку абсорбера. В абсорбере сырье извлекает из азеотропной смеси фенол, а пары воды через верх абсорбера выходят в атмосферу или используются (после конденсации) для получения пара. Сырье снизу абсорбера 4 прокачивается насо-

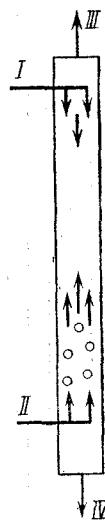


Рис. 114. Схема противоточного экстрагирования: I — растворитель; II — дистиллят; III — рафинат; IV — экстракт

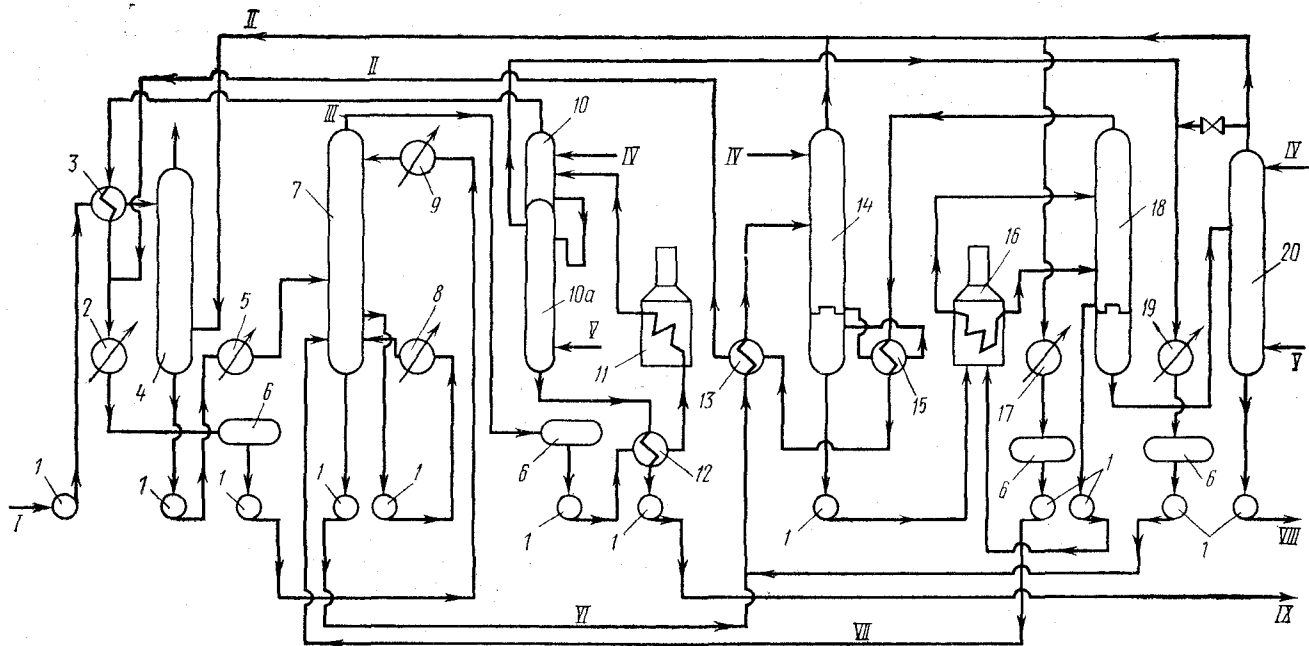


Рис. 115. Принципиальная технологическая схема установки селективной очистки масляного сырья фенолом:
 I — сырье; II — пары фенола; III — рафинатный раствор; IV — фенол; V — водяной пар; VI — экстрактивный раствор; VII — фенольная вода; VIII — экстракт на охлаждение и в емкость; IX — рафинат на охлаждение и в емкость (остальные обозначены в тексте)

сом через теплообменник 5 и подается в среднюю часть экстракционной колонны 7. Фенол из промежуточной емкости 6 насосом 1 прокачивается через подогреватель 9 и подается в верхнюю часть экстракционной колонны 7. Кроме того, в нижнюю часть этой колонны подается фенольная вода. Для регулирования температуры низа экстракционной колонны 7 предусматривается циркуляция части экстрактного раствора насосом 1 через холодильник 8.

Рафинатный раствор, выходящий сверху экстракционной колонны 7, собирается в емкость 6. Регенерация фенола из рафинатного раствора осуществляется в две ступени в испарительных колоннах 10 и 10а. Из емкости 6 насосом 1 рафинатный раствор прокачивается через теплообменник 12 и через змеевики печи 11 поступает в испарительную (рафинатную) колонну 10. Уходящие сверху этой колонны пары фенола конденсируются и охлаждаются в теплообменнике 3 для сырья и холодильнике 2, конденсат поступает в приемник сухого фенола. Раствор рафината, содержащий 5—6% фенола, снизу колонны 10 по гидравлику перетекает в колонну 10а, вниз ее подается острый пар. Пары фенола и воды сверху колонны 10а конденсируются в конденсаторе-холодильнике 19, и конденсат собирается в приемнике 6.

Рафинат, освобожденный от фенола, насосом через теплообменник 12 и холодильник (на схеме не показан) откачивается в резервуар.

Регенерация растворителя из экстрактного раствора осуществляется в три ступени. Экстрактный раствор снизу экстракционной колонны насосом прокачивается через теплообменник 13 в среднюю часть сушильной колонны 14. Сверху этой колонны уходят пары азеотропной смеси фенола и воды, которые поступают в адсорбер 4 или через конденсатор-холодильник 17 в виде фенольной воды в емкость, а оттуда насосом 1 вниз экстракционной колонны 7. Экстрактный раствор проходит через подогреватель 15, обогреваемый конденсирующимися парами фенола. Обезвоженный экстрактный раствор снизу сушильной колонны 14 забирается насосом и через змеевик трубчатой печи 16 подается в колонну 18 (туда же вносится тепло от раствора экстракта, циркулирующего через другой змеевик той же печи 16). Пары фенола уходят с верха колонны 18, конденсируются под давлением до 0,3 МПа (3 кгс/см²) в подогревателе 15 и теплообменнике 13, а конденсат после холодильника 2 собирается в приемнике безводного фенола 6. Окончательная отпарка фенола ведется в отпарной колонне 20. Сверху этой колонны отводятся пары смеси воды и фенола, а снизу — экстракт, который насосом через холодильник (на схеме не показан) откачивается в парк. На верхние тарелки колонн 10 и 20 в качестве орошения подается жидкий фенол.

Для поддержания постоянных потоков, температуры и давления установка оборудована автоматикой и контрольно-измерительными приборами. Фенол дорог и токсичен, поэтому для максимального улавливания и возвращения его в систему на установке

имеется специальная канализация, связанная с емкостями и дренажами от всех аппаратов и большинства насосов.

Аппаратура установки для селективной очистки не отличается от обычной аппаратуры перегонных установок (теплообменники, печи, колонны), за исключением экстракционной колонны (рис. 116). Это вертикальный цилиндрический аппарат диаметром

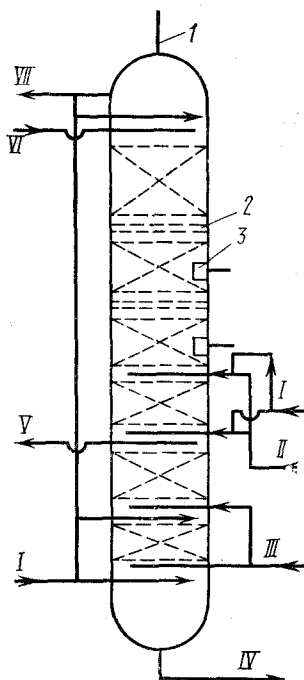


Рис. 116. Схема экстракционной колонны:

1 — предохранительный клапан; 2 — распределительная тарелка; 3 — регулятор уровня. Линии: I — ввод фенольной воды; II — ввод сырья; III — ввод циркулянта после охлаждения; IV — вывод экстракционного раствора; V — вывод циркулянта на охлаждение; VI — ввод фенола; VII — вывод рафинатного раствора в промежуточную емкость

до 3,2 м, оборудованный внутри распределительными тарелками и шестью тарелками с насадкой из колец Рашига (50×50 мм) или 21 тарелкой жалюзийного типа. Колонна работает практически при атмосферном давлении. В нее помимо ввода растворителя и сырья предусмотрен ввод фенольной воды, которая повышает избирательную способность растворителя.

Более совершенной конструкцией, чем, экстракционная колонна, является роторно-дисковый контактор, работа которого основана на использовании центробежной силы для лучших контактирования и разделения фаз. Такие контакторы (рис. 117) представляют собой цилиндр, внутри которого находится вал, приводимый в движение электромотором, помещенным в его верхней части. На вал насажены диски, вращающиеся вместе с валом. На внутренней стороне стенок контактора укреплены неподвижные кольцевые перегородки статора, расположенные так, что каждый диск находится между перегородками. Вращение дисков создает вихревое движение смешиваемых жидкостей, чем достигается интенсивный контакт между ними. Верхняя и нижняя части контактора служат для отстоя рафинатного и экстракционного растворов. На этих участках контактора вал заключен в трубы, а камеры отстаивания отделены от зоны подачи растворителя и сырья неподвижными решетками с крупными отверстиями.

Совершенствование таких аппаратов продолжается. Были проведены опытно-промышленные испытания центробежного экстрактора ЭЦТ 800-250 (30 м³/ч по сырью)*. По сравнению с промышленной экстракционной колонной ЭЦТ 800-250 обеспечивает снижение загрузки фенола почти на 30%, повышение производительности по сырью на 22% и по рафинату на 28%.

* Уzunкоян П. Н. и др. Интенсификация процессов производства на Новокуйбышевском НПК. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976, с. 19—21.

Кроме соблюдения общих требований техники безопасности на установках с применением фенола необходимо принимать меры безопасности, связанные с его сильной ядовитостью и предупреждением труднозаживающих ожогов, возникающих при попадании его на кожу. Если это случится, то надо ватой или мягкой тканью быстро снять жидкость с кожи, после чего растереть кожу этиловым спиртом до покраснения. Первым условием безопасной работы таких установок является предотвращение даже самых малых утечек фенола. Нельзя допускать применения алюминиевых прокладок, так как они разъедаются и пропускают фенол. Нельзя также допускать попадания фенола (со стоками) в водоемы, так как это грозит здоровью людей и приводит к гибели в них рыбы.

Для селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизаторов кроме фенола широко применяют фурфурол.

§ 42. КОМБИНИРОВАННЫЙ ПРОЦЕСС ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИИ И СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ

Краткие сведения о процессе. В комбинированном процессе деасфальтизации и селективной очистки масел используют пропан, растворяющий желательные компоненты масел, и смесь фенола с крезолами (селекто), растворяющую нежелательные компоненты. Иногда применяют другие парные растворители — пропан и фурфурол. Они дают лучшие показатели, особенно в тех случаях, когда селективную очистку масляных дистиллятов проводят с применением фурфуrolа. В этом случае достигается экономия благодаря единой системе регенерации для фурфуrolа. При выборе растворителей следует учитывать, что если в смеси увеличивается содержание пропана, то возрастает выход рафината и ухудшаются его основные свойства. Если же увеличивается содержание фенола в смеси с крезолом, то ухудшается качество рафината. Во избежание этого приходится увеличивать (по отношению к сырью) расход растворителей, что вызывает уменьшение производительности установки. Однако чрезмерное снижение содержания фенола уменьшает выход рафината. В зависимости от качества сырья применяют смесь из 35—60% фенола и 40—65% крезоло. Ниже приведен материальный баланс очистки гудрона жирновской нефти парными растворителями (при производстве авиационного масла):

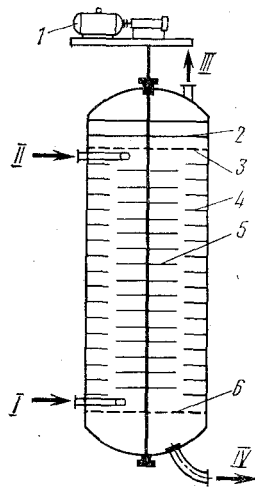


Рис. 117. Схема ротационного дискового контактора:

1 — привод; 2 — граница раздела фаз; 3 — верхняя решетка; 4 — кольцо статора; 5 — диск ротора (вращающийся от привода); 6 — нижняя решетка. Линии: I — ввод сырья; II — ввод растворителя; III — вывод рафината; IV — вывод экстракта раствора

	Количе- ство частей	% (масс.)
<i>Взято</i>		
Гудрон (19% на нефть)	100	13,7
Пропан	330	45,2
Смесь фенола и крезола (1:1)	300	41,1
Всего	730	100,0
<i>Получено</i>		
Раствор рафината:		
гудрон	58	16,6
пропан	230	66,2
смесь фенола и крезола (1:1)	60	17,2
Итого	348	100,0
Раствор экстракта:		
гудрон	42	11,0
пропан	100	26,2
смесь фенола и крезола (1:1)	240	62,8
Итого	382	100,0
Всего	730	100,0

Как видно из этих данных, необходимо сильно разбавлять сырье растворителями, в приведенном примере 1:3,3:3 (сырье: пропан: смесь фенола и крезола). При большом содержании смолисто-асфальтеновых веществ в сырье это соотношение возрастает до 1:3,7:3,5. Такие большие соотношения требуют высоких капитальных и эксплуатационных затрат. Однако даже несмотря на это технико-экономические показатели работы комбинированных установок благодаря использованию принципа комбинирования, большому выходу и лучшему качеству получаемого рафината выше, чем показатели по двум раздельным установкам — деасфальтизации (даже двухступенчатой) и селективной очистки.

Особенно эффективно применять очистку парными растворителями при получении остаточных масел из высокосмолистых нефтей восточных районов СССР. Этот процесс следует использовать также для выработки высоковязких масел. Например, из волгоградских нефтей можно получать масла вязкостью 28—33 мм²/с (сСт) при 100°С с выходом 6,95—8,05% (масс.) на нефть (43,3—51,7% на гудрон) при индексе вязкости 78—81,5.

Потери полезных углеводородов с асфальтом и экстрактом в среднем составляют: при использовании одноступенчатой деасфальтизации — 32—35%, двухступенчатой — 22—25, а комбинированной с парным растворителем — не более 12.

Промышленная комбинированная установка деасфальтизации и селективной очистки. На комбинированной установке деасфальтизации и селективной очистки гудрона парными растворителями процесс осуществляется в противоточной экстракционной системе, состоящей из девяти секций смешения и отстоя: 1—4 — в первом экстракторе (рис. 118) и 5—9 во втором. Жидкий пропан вводится

из резервуара 17 в секцию 1, смесь фенола с крезолом (селекто) из емкости 14 — в секцию 9, а сырье из емкости 10 — в смеситель 11, где оно смешивается с экстрактивным слоем из секции 4 и рафинатным слоем из секции 2, и общая смесь вводится через секцию 2 в секцию 3. На установке есть вакуумсоздающая аппаратура 12. В каждой секции имеется два слоя: верхний — рафинат с пропаном и нижний — экстракт с фенол-крезолом. В перегородках секции устроены приспособления, позволяющие засасывать продукт из одной секции в другую; для каждой секции установлен индивидуальный насос для циркуляции жидкости из одной секции в другую. Например, нижний слой продукта, находящегося в секции 2, забирает насос и подает вместе со свежим пропаном в секцию 1. При этом верхний, рафинатный слой обогащается полезными углеводородами, а нижний, экстрактивный — смолисто-асфальтовыми веществами. Одновременно нижний слой секции 3 забирает другой насос и подает через секцию 1 в секцию 2. При этом из секции 1 в секцию 2 подается рафинатный слой, обогащенный пропаном. Из экстрактора секции 3 наиболее ценные углеводороды переходят в верхний слой, а из рафинатного слоя смолисто-асфальтовые вещества — в нижний. Происходит как бы обмен полезны-

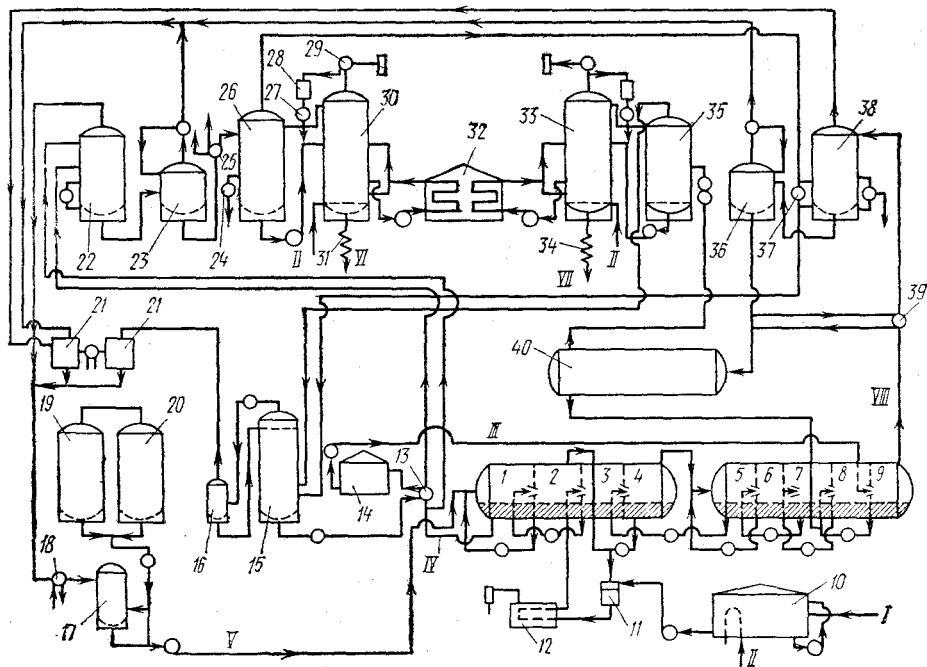


Рис. 118. Комбинированная установка для деасфальтизации и селективной очистки двойными (парными) растворителями:

I — сырье; *II* — водяной пар; *III* — растворитель (смесь фенола и крезола — селекто); *IV* — Раствор экстракта; *V* — пропан; *VI* — экстракт; *VII* — рафинат; *VIII* — раствор рафината (остальные обозначения объяснены в тексте)

ми и вредными веществами между экстрактными и рафинатными слоями.

Сырье в смеси с другими продуктами из смесителя 11 поступает через секцию 2 в секцию 3. При этом из секции 2 некоторое количество рафината с пропаном засасывается в секцию 3. Здесь сырье также расслаивается на рафинат и экстракт. Из секции 5 экстракт подают через секцию 3 в секцию 4 и т. д. В секцию 9 поступает свежая смесь растворителей — фенола и крезола, которая движется от секции 9 к секции 1, все более обогащаясь вредными веществами, а свежее сырье передвигается из секции 3 в секцию 9 навстречу смеси фенола и крезола, все более обогащаясь полезными углеводородами. Рафинатный слой из верхней части секции 9 и экстрактный слой из нижней части секции 1 направляют в соответствующие регенерирующие системы.

Регенерация растворителей из раствора экстракта (линия IV). Экстрактный слой с температурой 28—29°С из нижней части секции 1 делится на два потока: первый поступает в испаритель пропана 22, работающий под давлением примерно 1,3 МПа (13 кгс/см²), туда же поступает второй поток, который предварительно нагревается в теплообменнике 13 теплом горячей смеси фенол-крезола, выходящей из испарителя 15. В испарителе 22 температуру поддерживают около 66°С, в нем испаряется часть пропана; другая, меньшая его часть испаряется благодаря снижению давления до 0,3 МПа (3 кгс/см²) во втором испарителе 23. Выделенный из экстрактного слоя пропан двумя потоками после сжижения и охлаждения в аппаратах 21 и 18 поступает в рабочую емкость для пропана 17. В цилиндрических емкостях 20 и 19 хранится основное количество пропана, поступающего извне (на схеме не показано); из этих емкостей пополняется пропаном емкость 17.

В нижней части испарителя 23 смесь фенол-крезола с маслом нагревается в теплообменнике 25 до 160—170°С и поступает в колонну 26. Водяным паром смесь подогревается при помощи подогревателя 24 до заданной температуры. Пары фенол-крезола, выходящие из колонны 26, проходят теплообменник 37 и затем поступают в водяной испаритель 15. Из нижней части колонны 26 продукт перекачивают в колонну 30, работающую в вакууме (40 мм рт. ст.) при 316°С. Необходимое тепло для нагрева до этой температуры продукт приобретает, циркулируя из колонны по одному из змеевиков трубчатой печи 32 и обратно в колонну. Из верхней части колонны 30 выходят пары фенол-крезола; они конденсируются в конденсаторе 29 и, охладившись в холодильнике 28, поступают в приемник 27. Этот продукт используют в качестве орошения для колонн 26 и 30. Из нижней части колонны 30 экстракт с температурой 270—275°С охлаждают в холодильнике 31 и откачивают с установки. В экстракте остается незначительное количество фенол-крезола — до 0,05% (на его наличие указывает низкая температура вспышки экстракта).

Регенерация растворителей из раствора рафината (линия VIII) осуществляется подобно описанной для раствора экстракта. Из

верхней части испарителей 36 и 38 пропан после ожигения и охлаждения в аппаратах 21 и 18 поступает в емкость 17. Раствор рафината перед поступлением в испаритель 38 нагревается в теплообменнике 39. Рафинатный слой из нижней части испарителя 36 поступает в промежуточную емкость 40, в которой увлеченный с рафинатом экстракт отделяется и возвращается в секции 6—8 второго экстрактора. Колонны 33 и 35 работают так же, как колонны 26 и 30. Необходимое тепло для работы колонны 33 получают, нагревая циркулирующий рафинат через второй змеевик печи 32. Из нижней части колонны 33 через холодильник 34 рафинат, содержащий до 0,1% фенол-крезола, выводится с установки.

Испаритель 15 работает под давлением 0,025 кПа (0,25 кгс/см²) и при температуре 102°С наверху и 182°С внизу; продукт, поступающий в испаритель, состоит из фенол-крезола, воды и пропана. Обезвоженный фенол-крезол из нижней части испарителя 15, пройдя теплообменник 13, поступает в емкость 14, а оттуда подается в последнюю секцию 9 второго экстрактора. Обезвоженный пропан из верхней части малого испарителя 16 (сброс воды из этого аппарата на схеме не показан) поступает в аппарат 21 и далее проходит тот же путь, что и другие потоки пропана. Как видно из описания (режим дан примерный), схема установки довольно сложна. Установка полностью автоматизирована и снабжена большим количеством контрольно-измерительных приборов. На рис. 119 дана схема одного из экстракторов этой установки.

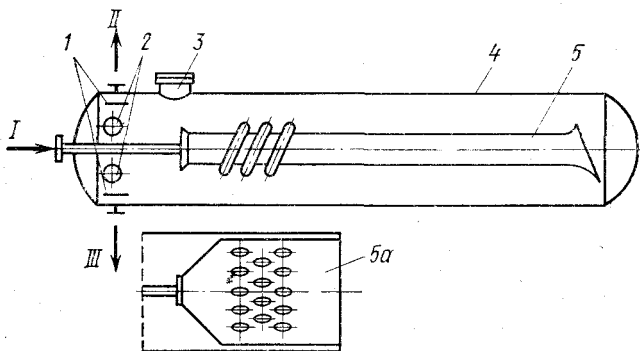


Рис. 119. Конструкция и схема работы горизонтального экстрактора-отстойника комбинированной установки:

1 — козырек; 2 — указатель уровня; 3 — люк; 4 — отстойник; 5 — смесительная камера; 5а — поперечный разрез смесительной камеры. Линии: I — ввод смеси сырья с растворителями; II — вывод рафинатного раствора; III — вывод экстрактивного раствора

КТР фенола значительно выше, чем крезоло. При содержании в смеси фенола 25, 60 и 80% КТР смеси соответственно равна 30, 50 и 60°С. Работа при повышенных температурах вызывает повышение давления в аппаратах, работающих с пропаном. Поэтому состав смеси и температуру подбирают опытным путем. Технологи-

ческий режим деасфальтизации и экстракции (без регенерации растворителей из растворов) следующий:

	Температура, °С	Давление, МПа (кгс/см ²)
Деасфальтизация	37—40	2,2—2,5 (22—25)
Экстракция	40—45	2,1—2,5 (21—25)

Примерная характеристика сырья для таких установок и получаемых на них продуктов при переработке ромашкинской нефти приведена ниже:

	Сырье	Деас- фальти- зат	Асфальт	Рафи- нат	Экстракт
Плотность d_4^{20}	0,986	0,937	1,050	0,884	0,980
Вязкость при 100° С, мм ² /с (сСт)	180	44,0	—	19,00	68
Коксуемость, %	16	4,8	—	0,27	—
Температура, °С: застывания	30	39,0	—	40,00	20
плавления	—	—	69	—	—
Глубина проника- ния иглы при 25° С	—	—	3	—	—
Выход, %	100	—	35,8	30,10	33,8

Интересно отметить, что выход рафината в этом процессе практически равен выходу деасфальтизата при обычной деасфальтизации гудрона, полученного из ромашкинской нефти. На комбинированных установках с парными растворителями внедрены многие эффективные мероприятия (дооборудован вакуумной ступенью блок регенерации, введено охлаждение сальников и т. д.), что позволило снизить потери фенол-крезольной смеси. Применение роторно-дискового контактора для очистки масел парными растворителями позволяет увеличить выход рафината на 0,9—1% (масс.) даже при снижении кратности растворителя к сырью с 3,3:1 до 3:1 (масс.). Но при частоте вращения ротора более 30 об/мин качество получаемого рафината ухудшается.

§ 43. ДЕПАРАФИНИЗАЦИЯ РАФИНАТОВ

Рафинаты, полученные из масляных дистиллятов и остаточных продуктов переработки нефти (за исключением уникальных нефтей), имеют высокую температуру застывания, что не позволяет использовать их как товарные масла. Это обусловлено содержанием в них твердых углеводородов, значительную часть которых необходимо удалять. При депарафинизации из рафинатов или нефтяных фракций удаляются твердые углеводороды, выкристаллизовывающиеся из раствора при понижении температуры. К числу углеводородов, выделяющихся из нефтяных фракций, относятся высокомолекулярные парафиновые, нафтеновые, нафтено-ароматиче-

ские и ароматические с длинными алкильными цепями нормально-го и слаборазветвленного строения.

Общее содержание кристаллизующихся углеводородов повышается с увеличением температуры выкипания нефтяных фракций, а растворимость их уменьшается с повышением плотности. При температуре плавления они смешиваются со всеми нефтяными продуктами во всех соотношениях, образуя истинные растворы. Поэтому кристаллизация парафиновых углеводородов при большом их содержании в светлых нефтепродуктах (например, в керосине) происходит при отрицательных температурах, а кристаллизация твердых углеводородов из масляных фракций — при положительных. Депарафинизацию масел ведут при охлаждении их растворов в различных растворителях. В результате снижается вязкость среды, из которой выделяются твердые углеводороды, что обеспечивает при соответствующих скоростях охлаждения равномерный рост кристаллов и легкость отделения их от жидкой фазы.

В результате депарафинизации получают депарафинированное масло и гач (если депарафинировали рафинат из масляных дистиллятов) или петролатум (если депарафинировали рафинат из остатков нефти). В зависимости от требуемой температуры застывания масла и применяемого растворителя (или смеси их) смесь масла и растворителей охлаждают до определенной температуры. Разность между температурой процесса депарафинизации и температурой застывания получаемого депарафинированного масла представляет собой температурный эффект депарафинизации — ТЭД (эту величину называют также температурным градиентом депарафинизации).

При депарафинизации масла из раствора в сжиженном пропане ТЭД составляет 13—21; если применяют смесь ацетона с бензолом и толуолом (соответственно 30 : 35 : 35), то ТЭД равно 11; для смеси метилэтилкетона с бензолом и толуолом (соответственно 50 : 25 : 25) — от —3 до —6; для смеси дихлорэтана с бензолом (соответственно 70 : 30) от —6 до —11; для метилизобутилкетона — 0°С. Так, если надо получить масло с температурой застывания —15°С, то смесь рафината со смесью ацетона с бензолом и толуолом надо охладить до —26°С.

Основные факторы процесса

На результаты депарафинизации оказывают влияние многие факторы.

Растворитель должен не только растворять масло и осажждать твердые парафины, но и обеспечивать малые значения ТЭД и хорошую фильтруемость. Для этого почти всегда применяют несколько растворителей, которые сочетают свойства осадителя твердых углеводородов и растворителя масла. Наиболее широко применяют смесь МЭК — бензол — толуол — ацетон — бензол — толуол; перспективным растворителем является МИБК (метилизо-

бутилкетон). МЭК и ацетон служат осадителями твердых углеводов, а бензол и толуол — растворителями масла. Иногда используют смесь МЭК только с толуолом. В зависимости от характера сырья и требуемой степени удаления из масла твердых углеводов состав смеси можно изменять. Высокое содержание ацетона (или другого кетона) в смеси является положительным фактором, так как повышает полноту выделения твердых углеводов, а также скорость фильтрования.

Соотношение растворитель : сырье. Чем выше вязкость рафината, тем больше расход растворителя для снижения вязкости раствора и обеспечения роста кристаллов, т. е. для большей скорости фильтрования. Однако при большом расходе растворителя увеличивается количество растворенных твердых углеводов, что повышает температуру застывания депарафинированного масла. Поэтому на практике применяют разбавление в зависимости от вида перерабатываемого сырья, но, как правило, оно больше при получении остаточных масел (от 4 : 1 до 6 : 1).

Скорость охлаждения. При депарафинизации смесь охлаждают в две стадии. В первой смесь быстро охлаждают водой до температуры, несколько превышающей температуру помутнения. Во второй стадии (от начала помутнения до температуры, при которой происходит основная кристаллизация) охлаждение проводят медленно, со скоростью не более 80° С/ч. Окончательное охлаждение до температуры фильтрования можно вести быстрее. При чрезмерно быстром охлаждении могут образоваться очень мелкие кристаллики, значительно затрудняющие фильтрование. Очень важно в начале процесса провести термическую обработку, т. е. смесь сырья с растворителями нагреть до температуры, на 10—15° С превышающей температуру полной растворимости парафинов в масле. Кроме того, если при депарафинизации дистиллятного сырья добавлять растворитель в два-три приема, причем первую порцию растворителя в количестве не более 150% (от сырья, принимаемого за 100%), предварительно охлажденного с 30 до 20° С, то выход депарафинированного масла увеличивается на 10% (отн.), а содержание масла в гаче уменьшается на 20—25% (отн.) по сравнению с процессом депарафинизации при одновременной подаче растворителя. Чем сильнее предварительное охлаждение сырья до добавления растворителя и чем меньше первоначальное разбавление, тем эффективнее идет депарафинизация. В табл. 19 приведены данные о депарафинизации рафинатов, полученных из разных нефтей.

Для получения масел с низкой температурой застывания (трансформаторное, ИС-12 и др.) проводят так называемую глубокую депарафинизацию. Установки глубокой депарафинизации дистиллятных масел* с метилэтилкетонам дают лучшие показатели, чем с ацетоном. Ниже приведены данные о глубокой депарафинизации с применением смесей, в состав которых входят кетоны — ацетон и метилэтилкетон (МЭК):

* Об охлаждении в две ступени до —72° С см. ниже.

Примерные показатели процесса депарафинизации рафинатов

Исходная нефть, ее класс и происхождение рафината	Качество сырья			Режим			Выход, % (масс.)			Качество депарафинированного масла			
	d_{20}^4	ν_{100} , мм ² /с (сСт)	коксуемость, % (масс.)	растворитель : сырье *	температура, °С	ТЭД, °С	депарафинированного масла	гача (петролатума)	потери	d_{20}^4	ν_{100} , мм ² /с (сСт)	ИВ	коксуемость, % (масс.)
Волгоградская (I): из дистиллята	0,869	5,9	—	4 : 1	—28	13	84,0	15,5	0,5	0,873	6,4	86	—
	0,880	20,9	0,47	4,5 : 1	—27	12	81,0	(18,0)	1,0	0,883	22,5	85	0,51
Туймазинская (II): из дистиллята	0,878	7,1	—	3,5 : 1	—27	13	75,0	24,5	0,5	0,885	7,8	85	—
	0,884	17,1	0,42	4 : 1	—28	13	66,0	(33,0)	1,0	0,892	21,6	85	0,53
Ромашкинская (II) — из остатка	0,887	19,7	0,40	4 : 1	—29	12	65,0	(34,0)	1,0	0,893	21,5	84	0,45
Самотлорская (II) — из остатка	0,872	15,2	0,29	4 : 1	—27	12	79,0	(20,0)	1,0	—	—	—	—
Усть-Балыкская (II): из остатка	0,879	7,1	0,38	—	—	—	86,0	(13,0)	1,0	—	—	—	—
	0,901	18,5	1,90	—	—	—	84,0	(15,0)	1,0	—	—	—	—
Мангышлакская (I): из дистиллята	0,847	6,3	—	4 : 1	—28	10	56,5	43,0	0,5	—	8,0	95	—
	0,877	21,2	0,4	6 : 1	—26	12	47,0	(52,0)	1,0	—	26,7	100	0,51
	0,906	55,0	1,35	6 : 1	—17	10	46,0	(53,0)	1,0	—	72,3	102	1,92

* Данные приведены для растворителя ацетон — бензол — толуол, чаще всего в соотношении 30 : 35 : 35.

Растворитель	Трансформа- торное масло		ИС-12	
	ацетон	МЭК	ацетон	МЭК
Пределы выкипания сырья, °С .	300—400		300—400	
Производительность установки, % (масс.)	100	112	100	114
Выход депарафинированного масла, % (масс.) от сырья .	60	62	70	72
Скорость фильтрации, кг/(м ² ·г)	104	116	88	100
Температура, °С:				
охлаждения	—55	—50	—41	—34
застывания масла	—45	—45	—30	—30

Промышленная установка депарафинизации рафинатов

Технологическая схема установки. Установка депарафинизации состоит из следующих блоков: кристаллизации и фильтрования (рис. 120, а), регенерации растворителя (рис. 120, б), холодильного отделения и системы инертного газа. В блоке кристаллизации и фильтрования сырье насосом 1 через пароподогреватель 2 и водяной холодильник 3 подается в регенеративный кристаллизатор 7, где охлаждается раствором депарафинированного масла. Затем сырье смешивается последовательно с влажным и охлажденным (после прохождения теплообменника 4 и кристаллизаторов 6 и 8) растворителем и циркулирующим фильтратом, подаваемым насосом 19 из емкости 20, и поступает в кристаллизатор 10, где охлаждается жидким аммиаком, после чего снова смешивается с порцией охлажденного влажного растворителя, а также с порцией охлажденного сухого растворителя, предварительно прошедшего теплообменники 5 и 12 и кристаллизатор 9. Кристаллы твердых углеводородов выпадают из раствора. Суспензия кристаллов твердых углеводородов в растворе масла поступает в питательную емкость I ступени фильтрования 11, откуда перетекает в вакуумный фильтр I ступени 15.

В вакуумном фильтре 15 твердые углеводороды осаждаются в виде лепешки на барабане фильтра, а фильтрат просачивается внутрь барабана и собирается в емкости для депарафинированного масла 14. Раствор депарафинированного масла насосом 13 прокачивается через кристаллизаторы 7, 6 и теплообменники 12, 4, 5, где нагревается за счет охлаждения сырья, сухого и влажного растворителей, и направляется в блок регенерации растворителя. Лепешка гача на барабане вакуумного фильтра 15 промывается от масла порцией сухого растворителя и фильтрат собирателя в емкости для некондиционного депарафинированного масла 20.

Срезанный ножом с барабана гач шнеком продавливается в емкость 16, куда поступает также порция сухого растворителя для разбавления гача. Из емкости 16 раствор гача насосом 18 перекачивается в питательную емкость вакуумного фильтра 17 II ступени, откуда перетекает в вакуумный фильтр 21 II ступени. Твер-

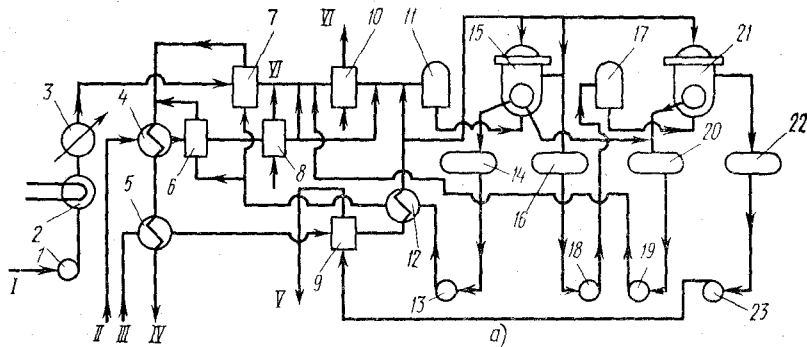
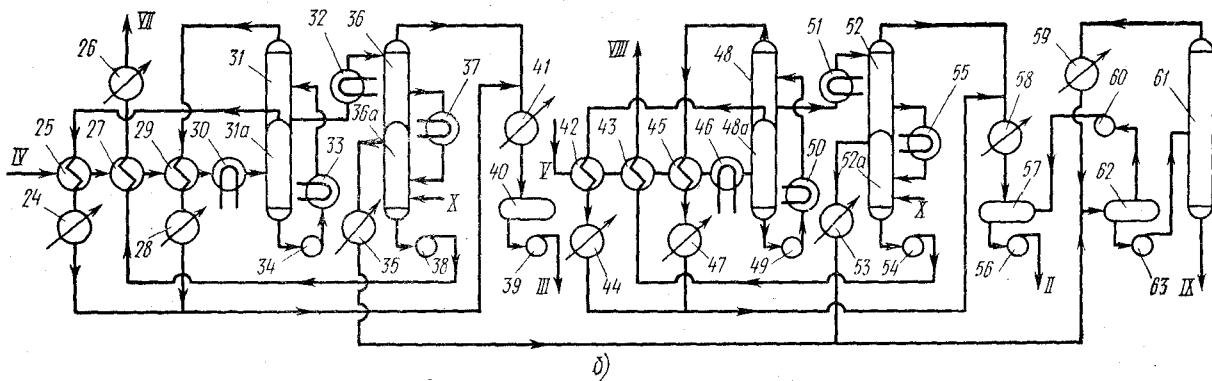


Рис. 120. Принципиальная технологическая схема установки депарафинизации рафинатов:

I — сырье; *II* — влажный растворитель; *III* — сухой растворитель; *IV* — раствор депарафинированного масла; *V* — раствор гача; *VI* — аммиак; *VII* — депарафинированное масло; *VIII* — гач; *IX* — вода; *X* — водяной пар (остальные обозначения объяснены в тексте)



дые углеводороды остаются в виде лепешки на барабане вакуумного фильтра 21, а фильтрат — некондиционный депарафинат — собирается в емкости 20. Лепешка, так же как в фильтре I ступени, промывается порцией сухого растворителя. Некондиционное депарафинированное масло насосом 19 добавляется к сырью перед кристаллизатором 10. Гач удаляется из вакуумного фильтра II ступени точно так же, как из вакуумного фильтра I ступени. Раствор гача собирается в емкости 22, из которой насосом 23 перекачивается через кристаллизатор 9 в отделение регенерации растворителя. В гаче содержатся кристаллы льда, попавшие в него из влажного растворителя.

В блоке регенерации (см. рис. 120, б) отгон растворителя от депарафинированного масла осуществляется в четыре ступени. Раствор депарафинированного масла нагревается в теплообменниках 25, 27, 29 и пароподогревателе 30 и поступает последовательно в колонны 31а, 31, 36, 36а. Вниз колонны 36а подается водяной пар. Депарафинированное масло из этой колонны насосом 38 прокачивается через теплообменник 27 и холодильник 26 и выводится с установки. Сверху колонн 31а, 31 и 36 выводятся пары сухого растворителя, они проходят соответствующие теплообменники (кроме паров из колонны 36) — 25, 29 и холодильники 24, 28, 41, где конденсируются и охлаждаются, и поступают в емкость 40, откуда насосом 39 сухой растворитель возвращается в блок кристаллизации.

Раствор гача проходит теплообменники 42, 43, 45 и пароподогреватель 46. Далее отгон растворителя от гача происходит в четыре ступени в колоннах 48а, 48, 52, 52а. Сверху колонн 48а, 48 и 52 уходят пары влажного растворителя, конденсируются и охлаждаются, соответственно проходя теплообменник 42 и конденсаторы-холодильники 44 и 58 (для паров из колонны 48а), теплообменник 45 и конденсатор-холодильник 47 (для паров из колонны 48) и конденсатор-холодильник 58 (для паров из колонны 52). Влажный растворитель собирается в емкости 57, откуда насосом 56 откачивается в блок кристаллизации. Гач с низа колонны 52а насосом 54 прокачивается через теплообменник 43 и выводится с установки.

Сверху колонн 36а и 52а уходят пары растворителя и водяной пар. При охлаждении и конденсации соответственно в конденсаторах-холодильниках 35 и 53 растворитель и вода поступают в емкость 62, где происходит расслоение жидкости. Верхний слой — влажный растворитель — насосом 60 перекачивается в емкость 57, а нижний слой, содержащий 15% метилэтилкетона, подается насосом 63 в кетонную колонну 61, снизу которой отводится в канализацию вода, а сверху азеотропная смесь метилэтилкетона и воды через конденсатор 59 поступает обратно в емкость 62.

На установке широко применяются пароподогреватели. Они подогревают продукты при передаче их с одной колонны в другую либо без применения насосов (самотеком) — пароподогреватели 32, 37, 51 и 55 либо с применением насосов — пароперегреватели 33 и 50 (соответственно насосы 34 и 49). Для просушки (отдувки) лепешки от растворителя в фильтрах, а также для создания по-

душки в емкостях с растворителем применяют инертный газ. В холодильном отделении сырье, растворитель и инертный газ охлаждаются на холодильной установке со схемой непосредственного испарения хладагента (аммиака, пропана, этана) в кристаллизаторах при -35 и -43°C .

Эта установка предназначена для депарафинизации рафинатов, полученных из масляных дистиллятов. Схема охлаждения и разбавления рафинатов, полученных из остаточного сырья, несколько отличается от описанной. Смесь сырья с первой порцией растворителя нагревается в паровом подогревателе до 70°C . Дальше сырьевой поток проходит через пять регенеративных кристаллизаторов, охлаждаемых фильтратом, а затем двумя параллельными потоками — через шесть кристаллизаторов, охлаждаемых аммиаком (по три кристаллизатора на поток). Вторая порция растворителя подается для разбавления сырья после кристаллизаторов, охлаждаемых фильтратом, третья порция — на выходе сырья из кристаллизаторов, охлаждаемых аммиаком.

Сырье, разбавленное растворителем до заданного соотношения (большого, чем при депарафинизации рафинатов, полученных из масляных дистиллятов) и охлажденное до температуры фильтрования, поступает в сборник (емкость) загрузки фильтров. Депарафинизация рафинатов, полученных из остаточного сырья, отличается и по получаемым продуктам. Целевой продукт — депарафинированное масло характеризуется повышенной вязкостью, а остаточный продукт — петролатум отличается от гача, получаемого при переработке рафинатов из дистиллятного сырья.

Оборудование установки. Основным оборудованием установки депарафинизации являются кристаллизаторы и фильтры для отделения твердых углеводородов от раствора масел. Кристаллизаторы служат для охлаждения раствора масла и осаждения из него кристаллов парафина. Они представляют собой горизонтальные теплообменники типа «труба в трубе». Внутренняя труба снабжена скребками с пружинным нажимом для удаления парафинового слоя, откладывающегося на ее стенках. Внутренние трубы секций соединены гнутыми отводами — калачами, наружные — штуцерами на фланцах. Раствор подлежащего депарафинизации масла прокачивается по внутренним трубам, а охлажденный депарафинированный раствор или аммиак движется противотоком по кольцевому пространству. Кристаллизаторы должны быть тщательно теплоизолированы для снижения потерь холода.

Кристаллизаторы, в которых охлаждение достигается благодаря использованию холода депарафинированного раствора, называются регенеративными. В аммиачных кристаллизаторах раствор сырья охлаждается за счет испарения жидкого аммиака, который предварительно закачивает в аккумулятор, находящийся над каждым агрегатом. Из нижней части аккумулятора жидкий аммиак подводится к низу наружной трубы кристаллизатора. Аммиак испаряется, и пары его из верхней части трубы поступают в верхнюю часть аккумулятора, откуда отсасываются компрессором холодиль-

ной установки. Каждая секция имеет наклон, способствующий циркуляции жидкости и газа, причем жидкость выпускают из нижней части кристаллизатора, а газ — из верхней. Продольный разрез труб кристаллизатора показан на рис. 121.

Для отделения твердых углеводородов от раствора масел обычно применяют вакуумный фильтр (на некоторых установках —

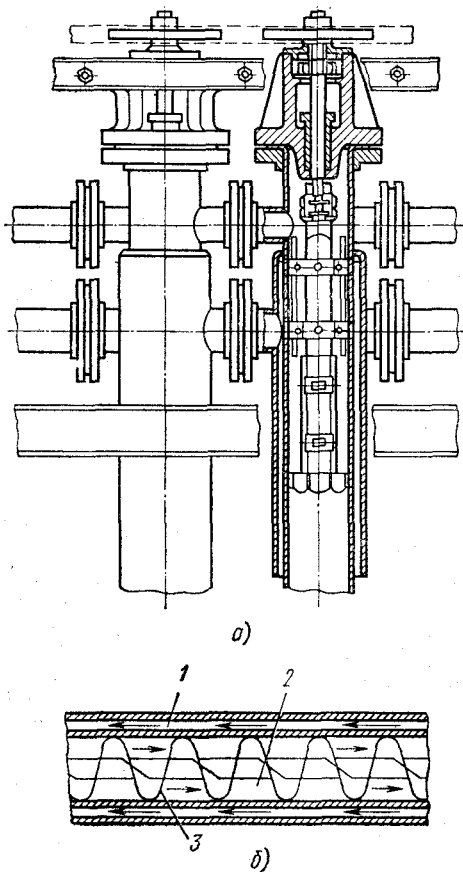


Рис. 121. Кристаллизатор типа «труба в трубе» с червячной передачей.

а — детали головной части кристаллизатора;
б — продольный разрез трубы кристаллизатора; 1 — охлаждающая среда; 2 — раствор масла; 3 — шнек

центрифуги), представляющий собой стальной барабан, вращающийся на подшипниках в герметично закрытом кожухе. Барабан фильтра внутри разделен продольными перегородками на 30 секций. Из каждой секции внутрь барабана выводится по 18 труб, соединенных двумя коллекторами, т. е. по 9 труб в каждом коллекторе. Оба коллектора выведены в распределительную головку вакуум-фильтра. На наружной поверхности барабана натянута фильтровальная ткань, основанием которой служит металлическая сетка.

Принцип работы вакуумного фильтра следующий. Охлажденный раствор сырья подается в днище корпуса фильтра. Уровень жидкости в фильтре поддерживается таким, чтобы в жидкость было погружено 60% поверхности барабана. При вращении барабана все секции последовательно погружаются в раствор сырья, при этом фильтр проходит через ткань, а парафиновая (если очищается рафинат из дистиллята) или церезиновая (если очищается рафинат из деасфальти-

зата) лепешка толщиной до 12 мм отлагается на ее поверхности. По выходе из зоны фильтрования лепешка попадает в зону промывки, где промывается от масла охлажденным растворителем. Затем лепешка попадает в зону просушки, где из нее отсасывается оставшийся растворитель, и далее в зону отдувки, в которой лепеш-

ка отдувается инертным газом и при помощи скользящей по крепежной проволоке пластины-ножа направляется к шнеку и сбрасывается в емкость раствора гача (при переработке дистиллятного сырья) или петролатума (при переработке остаточного сырья). Пластино-нож во избежание образования искры изготовляют из фосфористой стали.

Для отмывки ткани от образующейся в процессе эксплуатации пленки, состоящей из кристаллов парафина (или церезина), льда и бензола, после 6—12 ч работы фильтра проводят вместо холодной промывки горячую в течение 10—12 мин (при 55—60°С). Вообще же в системе непрерывно циркулирует инертный газ, предотвращающий образование взрывчатой смеси и окисление масла. Трахническая характеристика фильтров следующая:

Фильтрующая поверхность, м ²	50 и 75
Вакуум, мм рт. ст. (×1,33 кПа):	
верхний	200—300
средний	400—450
нижний	до 660
Давление, МПа (кгс/см ²):	
инертного газа при отдувке лепешки	0,04—0,07 (0,4—0,7)
в кожухе	0,001 (0,01)
Частота вращения, об/мин:	
барабана	0,333—1,666
шнека	45

Для создания необходимой температуры депарафинизации обычно используют холодильную установку с аммиаком в качестве хладагента. Она связана с работой уже описанных аммиачных кристаллизаторов. Самая низкая температура при испарении аммиака (—57°С), создаваемая аммиачной холодильной установкой, достигается при давлении 0,03 МПа (0,3 кгс/см²) на приемной линии к компрессорам. При повышении давления до 0,09 МПа (0,9 кгс/см²) температура охлаждения составляет от —36 до —37°С. На установках глубокой депарафинизации для получения масел с температурой застывания ниже —60°С охлаждение проводят в две ступени: первая ступень охлаждения достигается при помощи аммиака, вторая — при помощи этана (жидкий этан с температурой в испарителях до —72°С).

Депарафинированное масло значительно отличается по свойствам от рафината. Его плотность и коксуемость выше, а индекс вязкости и температура застывания намного ниже из-за удаления твердых углеводородов. Ниже приведем данные, полученные при депарафинизации дистиллятного рафината сернистой нефти:

	Рафинат	Депарафинированное масло
Плотность d_4^{20}	0,886	0,900
Индекс вязкости	110	82
Коксуемость, %	0,12	0,18
Температура застывания, °С	+38	—18

§ 44. ОЧИСТКА БАЗОВЫХ КОМПОНЕНТОВ И ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОВАРНЫХ МАСЕЛ

В депарафинированном масле содержится некоторое количество смолисто-асфальтеновых веществ, также попавших в него при селективной очистке растворителей и других веществ, что не позволяет использовать его в качестве товарного продукта или его компонента. Поэтому депарафинированное масло подвергают дополнительной очистке глинами или гидроочистке. В результате гидроочистки резко улучшается его качество и обеспечивается наибольший выход.

Большую часть товарных масел (за исключением трансформаторного, авиационного и некоторых других) готовят смешением (компаундированием) дистиллятных и остаточных компонентов базовых масел и добавлением различных присадок. На ряде заводов еще действуют схемы смешения, основанные на последовательном закачивании компонентов масел в соотношениях, определенных в лаборатории, с последующей циркуляцией по схеме: низ резервуара — насос — низ резервуара. Значительно эффективнее и экономичнее схема смешения компонентов масел и присадок в трубопроводах с использованием автоматических станций смешения. Этот метод находит все более широкое применение.

Присадки к маслам. В современных механизмах и двигателях смазочные материалы должны противостоять окислению при температурах иногда свыше 320°C . Масла, получаемые даже из отборных нефтей при высокой степени очистки, не отвечают этим требованиям. Поэтому в них вводят специальные сложные синтезированные вещества — присадки, улучшающие различные эксплуатационные свойства масел. Ниже кратко охарактеризованы основные виды присадок к маслам.

Вязкостные присадки применяют для производства масел с высоким индексом вязкости (до 160) и низкой температурой застывания. К ним относятся полиизобутилен (мол. масса 15—20 тыс.), полиметакрилаты и виниполы (мол. масса 9—12 тыс.). В качестве масляной основы используют очищенный дистиллят вязкостью $\text{ВУ}_{50}=4-6$. Такие масла называют всесезонными, так как их можно использовать в любое время года.

Депрессорные присадки понижают температуру застывания масел. Например, депрессор АзНИИ, представляющий собой диалкилпроизводное нафталина, при добавлении к маслу в количестве 0,2—1% понижает температуру его застывания на $10-12^{\circ}\text{C}$.

Антиокислительные и противокоррозионные присадки защищают смазываемые металлические поверхности от коррозии кислотными продуктами, образующимися в масле в процессе его эксплуатации. Для изготовления таких присадок применяют производные аминного или фенольного основания, а также производные серы, фосфора и других соединений или их сочетания. К числу эффективных присадок этого типа относятся ДФ-11, МБ-1 и НГ-2240 (беззольные), ионол и *n*-оксидифениламин. Ионол добавляют к

маслам в количестве 0,1—0,2%, а для ДФ-11 — 1—1,5%. Присадки удлиняют срок работы масел, особенно турбинных и трансформаторных (для них применяется ионол).

Противозадирные и противоизносные присадки улучшают показатели работы промышленных и трансмиссионных (в том числе гипoidных) масел. Они наиболее эффективны тогда, когда изготовлены на очищенном масле с добавлением производных серы и фосфора.

Моюще-диспергирующие и нейтрализующие присадки растворяют и нейтрализуют кислые соединения, образующиеся в масле при высоких температурах. Эти соединения как бы смываются с клапанов и других поверхностей, что обеспечивает более длительную работу двигателя или механизма. Наиболее часто применяемые присадки этой группы синтезируют на основе алкилфенолятов бария, магния и кальция. Например, присадки ВНИИ НП-370 (Са) и ВНИИ НП-371 (Ва) или сульфонатные, представляющие собой соли алкилсульфокислот различных металлов (Са и Ва), обладают не только высокими моющими (диспергирующими) свойствами, но и уменьшают нагарообразование в камере сгорания двигателя. Еще лучшими свойствами обладают беззольные диспергирующие присадки типа алкилсалицилатных (АСБ и МАСК), а также сукцимидные (С-5А и С-5Б), представляющие собой производные имидов янтарной кислоты. Одним из путей их синтеза является реакция полимера бутиленов или изобутилена мол. массы 600—1000 с малеиновым ангидридом. К получаемому веществу присоединяют полиалкиламины.

§ 45. ПЛАСТИЧНЫЕ (КОНСИСТЕНТНЫЕ) СМАЗКИ

Пластичной смазкой называют продукт, состоящий из дисперсионной (жидкой) среды, которая удерживается в ячейках структурного каркаса, образованного твердыми частицами дисперсной фазы (загустителя) коллоидных размеров.

Характерной особенностью пластичных смазок является то, что при малых нагрузках они проявляют свойства твердого тела; при некоторой критической нагрузке смазка начинает пластично деформироваться (течь подобно жидкости), а после снятия нагрузки вновь приобретает свойства твердого тела. Эта особенность позволяет обеспечить смазку двигателей и механизмов в тех случаях, когда применение обычных смазочных масел невозможно (они вытекают). Лучшие пластичные смазки сохраняют работоспособность в узлах трения при температурах от -100 до $+300^{\circ}\text{C}$, частотах вращения до 100 тыс. об/мин, контактных напряжениях более 5 тыс. МПа (50 тыс. кгс/см²), в глубоком вакууме, в космосе, под водой и т. п.

При производстве пластичных смазок в качестве жидкой основы применяют минеральные и синтетические масла. Их использование обеспечивает работу двигателей, механизмов и машин при

низких и высоких температурах. По виду загустителя пластичные смазки подразделяются на: *мыльные*, загущаемые мылами (натриевыми, кальциевыми, бариевыми, литиевыми, свинцовыми солями органических кислот); *углеводородные*, в которых загустителями являются парафины, петролатумы и церезины; *неорганические*, загущаемые бентонитовыми глинами, графитом и дисульфидом молибдена; *полимерные*, загущаемые высокомолекулярными соединениями. Несмотря на сравнительно малую концентрацию (от 5 до 30%) именно загуститель определяет основные эксплуатационные характеристики смазки. Дисперсионная среда влияет в меньшей степени. Например, если смазка загущена церезином с температурой плавления 75°С, то независимо от вида масла (нефтяное или синтетическое) смазка работоспособна до 60—65°С. По области применения пластичные смазки делятся на следующие основные классы: *антифрикционные*, снижающие трение и износ трущихся деталей; *фрикционные*, увеличивающие трение для предотвращения скольжения (они необходимы для смазывания шкивов ременных передач, трансмиссий и пр.); *защитные* (протекционные), предохраняющие детали от коррозии; *диспергирующие*, улучшающие приработку трущихся поверхностей деталей. Большая часть смазок относится к классу антифрикционных, многие из них обладают также хорошими защитными свойствами; такие смазки называются *универсальными*.

Ряд смазок обладает уникальными свойствами; так, смазки, получаемые загущением перфторированных алкилполиэфиров (ПФАПЭ) политетрафторэтиленом (тефлон), не реагируют с углеводородными реактивными топливами, гидразином, перекисью водорода, дымящейся азотной кислотой и жидким кислородом. Процесс производства пластичных смазок складывается из следующих операций: подготовка компонентов (расплавление, обезвоживание и подогрев до необходимой температуры), дозировка компонентов в варочном аппарате, варка, охлаждение и слив смазки. Качество смазки и прочность ее коллоидной структуры зависят не только от состава смазки, но и от технологии ее изготовления, а главное — от режима охлаждения.

Глава 12

ПРОИЗВОДСТВО БИТУМОВ, ПАРАФИНА И ЦЕРЕЗИНА

§ 46. ПРОИЗВОДСТВО БИТУМОВ

Нефтяные битумы — один из важных продуктов нефтепереработки. Они применяются в гидротехническом и дорожном строительстве, в лесной и химической промышленности, в производстве шин, резины, электродов, мягких кровельных материалов и многих других отраслях народного хозяйства. Битумы представляют собой сложную коллоидную систему. В их состав входят в основном масла, смолы, асфальтены. Асфальтены влияют на твердость и температуру размягчения битума: чем больше асфальтенов, тем он тверже; смолы повышают эластичность и цементирующие свойства битумов; масла являются разжижающей средой, в которой растворяются смолы и набухают асфальтены.

Оптимальным сырьем для производства битумов являются асфальто-смолистые нефти нафтенового или нафтено-ароматического основания. Чем выше в нефти отношение асфальтенов к смолам и ниже содержание твердых парафинов, тем лучше качество получаемых из них битумов и проще технология их производства. Для улучшения качества битумов (особенно асфальтези — прочного и устойчивого сцепления с сухой и влажной поверхностью различных материалов) в них вводят анионо- или катионоактивные присадки, в том числе кубовые остатки от перегонки синтетических жирных кислот.

В промышленности битумы вырабатывают в основном следующими методами (раздельно и в сочетаниях): продувкой тяжелых нефтяных остатков воздухом при повышенных температурах (окисленные битумы); концентрированием остатков прямой перегонки нефтей в глубоком вакууме (остаточные битумы); смешением различных окисленных и остаточных продуктов переработки нефти, в том числе масляного производства (компаундированные битумы), а также асфальтита, получаемого в процессе Добен.

Наибольшее распространение получило производство окисленных битумов. Жидкие битумы — это дорожные окисленные битумы с разбавителями (различными фракциями нефти). Для производства высокоплавких битумов гудроны или легкоплавкие битумы окисляют воздухом при высоких температурах, в результате чего в них значительно увеличивается содержание смол и асфальтенов. Лучшие сорта битумов получают из остатков высокосмолистых ма-

лопарафинистых нефтей, содержащих многокольчатые нафтеноароматические углеводороды. В битумах из остатков других нефтей при окислении повышается содержание асфальтенов и карбенов, поэтому такие битумы, особенно высокоплавкие, хрупки и малозластичны.

Нефти, из остатков которых вырабатывают битумы, должны быть хорошо обессолены. Наличие сернистых соединений в сырье не ухудшает товарных свойств окисленных битумов. С повышением температуры ускоряется процесс окисления, однако при слишком высоких температурах увеличивается образование карбенов и карбоидов. Основные технологические показатели работы различных реакторов окисления приведены в табл. 20.

Таблица 20

Технологические показатели работы реакторов окисления

Технологические показатели	Трубчатый реактор		Пустотелая колонна		Куб	
	Дорожный	Строительный	Дорожный	Строительный	Дорожный	Строительный
Назначение получаемого битума	Дорожный	Строительный	Дорожный	Строительный	Дорожный	Строительный
Температура окисления битумов (°С), полученных из нефти:						
западносибирской (смесь)	260—270		260—270		260—270	
ромашкинской	240—260		240—260		240—260	
Общая подача воздуха на окисление, м ³ /ч	1000		2100		1100	
Производительность реактора по сырью (м ³ /ч) из нефти:						
западносибирской	7,2	4,5	15,2	5,3	3,8	1,5
ромашкинской	16,5	10,5	35,0	12,5	6,0	2,5

Теплота реакции при производстве дорожных и строительных битумов составляет соответственно 838 кДж/кг (200 ккал/кг) и 1047 кДж/кг (250 ккал/кг) для западносибирских и 419 кДж/кг (100 ккал/кг) и 712 кДж/кг (170 ккал/кг) для ромашкинских нефтей. Для окисления остатков парафинистых нефтей температуру окисления поднимают до 300°С. При слишком большой подаче воздуха температура в реакционном пространстве может стать выше допустимой. При ведении процесса окисления с большим расходом воздуха избыточное тепло снимают, пропуская часть продукта через холодильник. Окислительный куб (вертикальный или горизонтальный) представляет собой полый стальной аппарат, оборудованный маточниками для подачи воздуха в его нижнюю часть, а сырья — в середину. Объем современных окислительных кубов от 50 до 250 м³.

В Советском Союзе впервые в мире разработана и введена в эксплуатацию непрерывно действующая битумная установка окис-

ления в трубчатых реакторах. Трубчатый реактор (рис. 122) представляет собой вертикальный змеевик из труб общей длиной 200—300 м. Такие установки сооружены и успешно эксплуатируются на многих предприятиях. Непрерывный метод окисления битумов имеет большие преимущества по сравнению с периодиче-

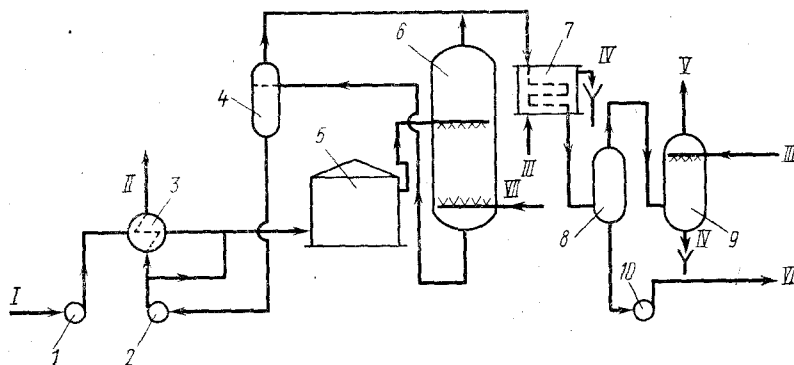


Рис. 122. Принципиальная технологическая схема установки непрерывного окисления битумов:

1, 2, 10 — насосы; 3 — теплообменник; 4, 8 — сепараторы; 5 — трубчатая печь; 6 — колонна для окисления битума; 7 — конденсатор; 9 — промывочная колонна. Линии: I — сырье; II — вывод товарного битума; III — вода; IV — сброс воды в канализацию; V — сброс газов в атмосферу; VI — вывод отгона «черной солянки»; VII — ввод воздуха

ским: повышается производительность установки, снижаются капитальные вложения и эксплуатационные затраты; установка может быть жестко (без промежуточных резервуаров) связана с атмосферно-вакуумной (или вакуумной) установкой, что позволяет использовать тепло гудрона. Режим получения окислением битумов различных марок на одной из таких установок приведен ниже.

	БН-II	БН-III	БН-V
Производительность установки, т/сут	600	400	200
Температура в реакционном пространстве, °С	260	265	290
Расход воздуха, м ³ /ч	1750	1750	2000
Уровень продукта в колонне, м	7,5	7,5	7,5
Содержание кислорода в газах окисления, %	3	3	≤ 4

Как видно из приведенных данных, при получении более тугоплавких битумов температура в реакционном пространстве и расход воздуха, так же как и содержание кислорода в газообразных продуктах, увеличиваются, а производительность установки снижается.

Помимо описанных выше традиционных видов сырья для производства битумов может быть использован асфальтит, содержащий до 80% (масс.) асфальтенов и получаемый в процессе Добен. Компаундируя асфальтит с различными разжижителями (гудро-

ном, смолами, экстрактами от селективной очистки масел, вакуумным дистиллятом и даже мазутом), можно получать битумы с повышенными эксплуатационными свойствами. Иногда для получения таких битумов и повышения их адгезионных свойств к смесям добавляют различные присадки, например отгон синтетических жирных кислот фракции $C_{20}-C_{25}$ с кислотным числом 150 мг КОН/г. Битумы, полученные компаундированием асфальтита с 56—58%-ным арланским гудроном, удовлетворяют всем требованиям ГОСТ 11955—74 на битумы нефтяные дорожные жидкие.

§ 47. ПРОИЗВОДСТВО ПАРАФИНА И ЦЕРЕЗИНА

Твердые и жидкие* парафины применяют во многих отраслях народного хозяйства: для производства синтетических жирных кислот и спиртов, хлорированных парафинов, α -олефинов, белково-витаминных концентратов (БВК), а также для пропитки и проклейки бумаги, картона, спичек, покрытия сыров, фруктов и овощей. Они употребляются также в медицине и косметике. Сырьем для производства парафинов и церезинов являются соответственно гачи и петролатумы. В гачах содержатся в основном парафины; в зависимости от фракционного состава фракции, взятой для очистки, они выкипают в пределах 370—560°С, температура их плавления 30—70°С, молекулярная масса 300—500. В петролатумах содержатся главным образом церезины, выкипающие в пределах 500—700°С, температура их плавления 65—85°С и выше, молекулярная масса 500—700.

Сущность процесса заключается в обезмасливании гачей и петролатумов в присутствии тех же растворителей, что и при депарафинизации масел. Однако парафин и церезин можно получать и другими методами. По одному из них парафин выделяют охлаждением маловязкого масляного дистиллята (парафинистого) с последующим отделением выделившихся кристаллов фильтрованием, обезмасливанием парафина в камерах «потения» и доочисткой при помощи природных глин. Этим методом можно получить только парафин. Церезины получают, обезмасливая озокерит (горный воск), который напоминает, особенно после очистки, пчелиный воск. Добытую породу с озокеритом вываривают в горячей воде или извлекают озокерит экстракцией бензином. Полученный продукт обезмасливают и очищают. Кроме того, парафин и церезин можно получать из синтез-газа ($CO+H_2$). Такой церезин имеет температуру каплепадения до 110°С и выше.

Получение парафина без применения растворителей. Сырьем служит парафинистый дистиллят вязкостью при 50°С 8—10 мм²/с (сСт) и температурой застывания 20—35°С, содержащий 20—40% парафина. В промышленности применяют двухступенчатые схемы фильтрования — по фильтрату и по гачу. По первой схеме I ступень фильтрования ведется при 15—20°С. Полученный фильтрат охлаж-

* О получении жидких (мягких) парафинов см. гл. 9.

дают до 0—10° С и подают на II ступень фильтрования, которую проводят при 2° С. По второй схеме I ступень фильтрования проводят при 4—8° С. Гач с I ступени фильтрования плавят, затем охлаждают в кристаллизаторах и вторично подвергают фильтр-прессованию при 20—22° С.

Особенностью схем является обезмасливание гачей «потением». Процесс «потения» проводят вначале при медленном охлаждении гача, находящегося на сетке в камере «потения» (рис. 123), до температуры на 10—20° С ниже температуры его плавления. При этом основное количество содержащегося в гаче парафина выкристаллизовывается в крупные волокнистые кристаллы, пропитанные маслом. Затем при медленном нагревании часть масла (и низкоплавкие парафины) «выпотевает» и стекает через сетку, образуя отек. Таким методом можно получать из гача парафин, содержащий от 2—5 до 0,3—0,5% (масс.) масла, а также получать фракции парафинов (в зависимости от сырья и режима) с температурой плавления от 46 до 58° С.

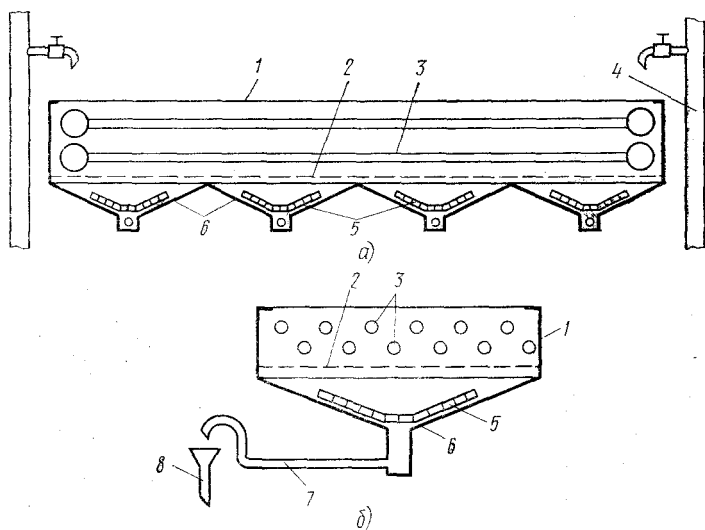


Рис. 123. Схема камеры «потения»:

a — продольный разрез; *б* — поперечный разрез; 1 — корпус тарелки камеры «потения»; 2 — сетка; 3 — змеевик; 4 — стоик для залива в тарелки гача; 5 — маточник для острого водяного пара; 6 — пирамидальное днище тарелки; 7 — отвод отека; 8 — воронка для вывода отека и парафина в приемники

Получение парафина и церезина с применением растворителей. Принцип обезмасливания гачей и петролатумов при помощи растворителей и применяемое для этого оборудование те же, что и для депарафинизации рафинатов. В качестве примера рассмотрим схему производства парафинов обезмасливанием гача с применением растворителей. Расплавленный гач смешивают с растворителем (1 : 1), подвергают термической обработке при 75—85° С, охлаж-

дают до 45—50° С и пропускают через кристаллизаторы, где он охлаждается до 5° С. В последние кристаллизаторы вводят раствор фильтрата со второй ступени, содержащий 90% растворителя и 10% низкоплавких парафинов и масла. Охлажденный раствор поступает на фильтрование в вакуум-фильтры. Отложившаяся на ткани после первого фильтрования лепешка содержит 5—8% масла. Для снижения содержания масла лепешку снова разбавляют растворителем, доводя его содержание до 80—85%, и фильтруют вторично. Парафин после второй ступени фильтрования содержит 1—2% масла. При двухступенчатом процессе соотношение растворителя и гача равно 4,5—5,5 : 1.

Ниже приведен примерный состав растворов, получаемых при двухступенчатом процессе, при соотношении растворителя и сырья 500 : 100; всего 600 частей: раствора парафина — 188 частей, в том числе 56 частей неочищенного парафина и 132 части растворителя; раствор масла — 412 частей, в том числе 44 части отходов масла (слоп-воска) и 368 частей растворителя. Таким образом, выход из гача неочищенного парафина в данном случае равен 56%, а отходов масла — 44%. Эти отходы используют для приготовления некоторых сортов масел.

Парафины очищают гидроочисткой, а также перколяцией на алюмосиликатной крошке или отбеливающей глиной. Твердые парафины можно очищать селективными растворителями, в том числе диэтиленгликолем. При продолжительности контакта 15 мин, кратности обработки сырья растворителем от 1 : 0,3 до 1 : 1 и температуре 65—90° С получен твердый парафин, по качеству отвечающий требованиям ГОСТа.

Петролатум для получения церезина-сырца обезмасливают на установке для депарафинизации остаточного масла. В качестве растворителя обычно применяют смесь бензола с дихлорэтаном, ацетоном или метилэтилкетонем. В первом случае углеводороды отделяют в центрифугах, в двух других — на вакуум-фильтрах. Технологическая схема обезмасливания петролатума с применением в качестве растворителя смеси ацетон — бензол аналогична технологической схеме обезмасливания гача. Так как церезины из-за меньших размеров кристаллов отфильтровываются значительно труднее, чем парафины, петролатум обезмасливают при большем расходе растворителя (5—6 : 1 на каждую ступень обезмасливания). Температура фильтрования достигает 20° С, она зависит от температуры плавления церезинов. Обезмасливание проводят в три ступени, получая церезин с температурой плавления 70—75° С.

При производстве церезинов получают также вазелиновое масло. Очистку церезинов, как и вазелинового масла, проводят аналогично очистке парафина и масла.

Комбинированные установки депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей и петролатумов. Усовершенствованием процесса депарафинизации масел является совмещение его с процессом обезмасливания получаемых гачей и петролатумов. Эти процессы осуществляются в едином технологическом потоке трехсту-

пенчатой фильтрации. Первой ступенью является депарафинизация рафинатов, полученных из нефтяных дистиллятов, второй и третьей — обезмасливание гача, находящегося в смеси с растворителем от первой ступени. В этом совмещенном процессе отпадает промежуточный отгон растворителя от гача и, кроме того, используется низкая температура фильтратов и растворов гача для охлаждения продуктов. По сравнению с отдельными процессами совмещенный процесс обеспечивает более высокие технико-экономические показатели благодаря снижению капитальных вложений и эксплуатационных затрат, а также увеличению выхода масел и более высокому качеству парафина (содержание масла в нем не более 1%). Этим объясняется широкое промышленное применение схем, совмещающих процессы депарафинизации и обезмасливания гачей. Комбинированный процесс особенно рационален при переработке легких рафинатов. Аналогично можно совмещать процесс депарафинизации рафинатов, получаемых из остаточного сырья, с обезмасливанием петролатумов.

Глава 13

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ЦЕХА И ХОЗЯЙСТВА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ. МЕХАНИЗАЦИЯ И АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ

Современный нефтеперерабатывающий завод представляет собой предприятие, оснащенное очень сложной техникой, дающей возможность снабжать народное хозяйство высококачественными нефтепродуктами. Многие нефтеперерабатывающие заводы вырабатывают не только нефтепродукты, но и продукты нефтехимии, т. е. являются комбинатами.

Кроме основных технологических установок каждый нефтеперерабатывающий завод имеет различные службы, вспомогательные цеха и хозяйства, при помощи которых обеспечиваются эксплуатация и ремонт оборудования. К ним относятся: товарно-сырьевое и транспортное хозяйство, энергетическое хозяйство (обеспечение электроэнергией, паром, топливом и водой), промышленная канализация, ловушечное хозяйство и очистка сточных вод, ремонтно-технические, ремонтно-строительные и другие службы, лаборатории. Лаборатории обеспечивают контроль за качеством сырья, реагентов и получаемых продуктов, а также совместно с другими инженерно-техническими службами способствуют совершенствованию существующих процессов и освоению новых. Одним из основных условий успешной производственной деятельности каждого нефтеперерабатывающего завода является четкая взаимосвязь основного производства и вспомогательных цехов, служб и хозяйств.

§ 48. ТОВАРНО-СЫРЬЕВОЕ И ТРАНСПОРТНОЕ ХОЗЯЙСТВО

В этом хозяйстве имеются насосные станции, эстакады, емкости, резервуары (смесительные станции с автоматическим управлением) для сырья, реагентов, компонентов и товарных нефтепродуктов, а также товарно-складские помещения для твердых нефтепродуктов и химикатов. Нефть в большинстве случаев поступает в резервуары из магистральных нефтепроводов, а в некоторых случаях сливается из барж или железнодорожных цистерн на эстакадах завода. При необходимости сливные эстакады, так же как и складские помещения, приспособливают для получения других продуктов и товаров, необходимых для работы завода. Для отгрузки приготовленных на заводе жидких и иных продуктов используют эстакады и те складские помещения, которые подключены к внутри-

заводской железнодорожной сети. Кроме железной дороги применяют и другие виды транспорта, в том числе автотранспорт. Все виды транспорта внутри завода имеют ограниченную подвижность и не подходят вплотную к установкам и резервуарным паркам во избежание взрыва и пожара. Обычно эти зоны ограждены специальными знаками.

Основным способом транспортирования жидких нефтепродуктов являются трубопроводы, по которым продукты перекачиваются насосами либо движутся самотеком благодаря избыточному давлению. Трубопроводы, связывающие технологические установки с резервуарными парками производственных цехов, называются внутрицеховыми, а трубопроводы, соединяющие между собой различные цеха и обеспечивающие все перекачки по заводу, — общезаводскими. Трубопроводы прокладывают под землей или над ней. Для защиты от почвенной коррозии поверхности труб покрывают полиэтиленовой, битумной или иной изоляцией. Если трубопроводы проложены в сильно разъедающих грунтах или грунтах с блуждающими токами, то применяют катодную защиту, в результате которой трубопроводы имеют электроотрицательный заряд, что предохраняет их от коррозии.

При хранении или перекачке продуктов с низкой температурой для уменьшения потерь холода трубопроводы и резервуары тщательно изолируют. Для хранения же и перекачки высокоплавких и застывающих при высокой температуре продуктов в целях сохранения их в жидком состоянии кроме хорошей изоляции трубопроводы и резервуары дооборудуют так называемыми паровыми спутниками — трубопроводами малого диаметра (под изоляцией), по которым пропускают пар. Паровой спутник соприкасается со стенками трубопровода или резервуара (несколькими витками в виде змеевика) с указанными продуктами. Иногда вместо пара используют теплофикационную воду. При перекачке горячих продуктов для предупреждения разрыва трубопроводов из-за температурных колебаний на них устанавливают П-образные компенсаторы. Для установки на трубопроводах задвижек, вентилях или кранов применяют фланцевые соединения. Фланцы с трубами соединяют сваркой. Плотность фланцевого соединения обеспечивается вставленной между фланцами прокладкой, а сами фланцы соединяют при помощи болтов или шпилек.

Для уменьшения опасности пожаров товарные парки обваловывают, чтобы предупредить разлив нефтепродуктов в случае нарушения герметичности трубопроводов или разрушения резервуаров. Высота обваловки резервуаров должна быть такой, чтобы в образующийся объем мог вместиться весь нефтепродукт, находящийся в резервуарах. Резервуары размещают на самых низких участках заводской территории на значительном расстоянии от основных производственных объектов. В последнее время приготовление нефтепродуктов смешением на ряде заводов осуществляют при автоматическом контроле и по заранее составленной программе. Это позволяет использовать меньшее количество резервуаров и даже

ликвидировать промежуточные парки с емкостями, а также улучшить и удешевить процесс смешения. Все это способствует улучшению технико-экономических показателей работы завода.

§ 49. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ХОЗЯЙСТВО

Энергетическое хозяйство обеспечивает потребность нефтеперерабатывающего завода в электроэнергии, паре, топливе, сжатом воздухе и воде. Источником электроэнергии и пара являются тепловые и иные электростанции или собственные ТЭЦ завода. Завод — потребитель пара должен возвращать на ТЭЦ конденсат, количество которого в зависимости от принятой на заводе технологии составляет 35—45% (масс.) от расхода пара на заводе. Такой возврат необходим для уменьшения затрат на производство пара на ТЭЦ.

Пар высокого давления 8—10 МПа (80—100 кгс/см²) используют только при таких процессах, как синтез этилового спирта, производство окиси этилена, пиролиз, алкилирование и производство синтетических кислот. Такой пар получают на ТЭЦ путем дросселирования пара более высокого давления из котлоагрегатов. Все остальные потоки пара получают непосредственно от турбогенераторов. Завод, получая от ТЭЦ пар повышенного (2,5—3,5 МПа) или среднего (1—1,5 МПа) давления, путем дросселирования может получать пар с необходимым для него давлением. Пар низкого давления (0,15—0,3 МПа), обычно отработанный (после насосов), расходуют для подогрева воды, нефти и нефтепродуктов до 80—90°С в резервуарах, а также на установках, где требуется насыщенный или перегретый пар (перегревается обычно в змеевиках печи).

В последние годы в эксплуатацию введены многие установки с котлами-утилизаторами, что позволяет на таких установках вырабатывать пар давлением до 4 МПа (40 кгс/см²). Котлы-утилизаторы имеются на установках каталитического риформинга пиролиза, каталитического крекинга и даже на АВТ. В этих случаях общая потребность завода в паре снижается. В качестве топлива используют сухой газ и котельное топливо, вырабатываемые на заводе и подаваемые по газо- и мазутопроводам.

Нефтеперерабатывающие заводы потребляют много энергии. Только расход прямого топлива достигает 6—8% (масс.) на перерабатываемую нефть. Уровень полезного использования потребляемых НПЗ энергоресурсов составляет 23—26%, а 74—77% теряется (14—16% с дымовыми газами, 48—52% с охлаждающей водой и воздухом и 8—12% в окружающую среду). Поэтому очень важно повысить эффективность использования топливно-энергетических ресурсов, например более широко применять укрупненные и особенно мощные комбинированные установки, сочетающие несколько технологических процессов и исключаящие ряд повторных нагревов и охлаждений промежуточных фракций и продуктов.

Применение комбинированных процессов позволяет также снизить удельные капитальные и эксплуатационные затраты, что в целом способствует повышению эффективности нефтеперерабатывающей промышленности.

Вода на нефтеперерабатывающих заводах расходуется на производственные, хозяйственно-питьевые и противопожарные нужды. Наибольшее количество воды потребляют технологические установки. Источником водоснабжения служат естественные водоемы (реки, озера), а в некоторых случаях — моря и подземные воды. Воду очищают от механических и химических примесей различными способами. Взвешенные частицы удаляют фильтрованием через дробленый гравий, кварцевый песок, антрацит и т. п. Мельчайшие органические частицы, загрязняющие поверхности теплообменников, а в паровых котлах вызывающие вспенивание котловой воды, удаляют на 50—80% при помощи коагуляторов $Al_2(SO_4)_3$ или $FeSO_4$. Химическую очистку воды для снижения ее жесткости проводят добавлением специальных реагентов. При этом содержащиеся в воде ионы кальция и магния переходят в нерастворимые соединения, выпадающие в осадок. Иногда из воды удаляют кислород (например, на установках каталитического крекинга). Во избежание коррозии в охлаждающую воду добавляют ингибиторы коррозии. Для стальных труб эффективны хроматы, для труб из адмиралтейского сплава — сульфат цинка вместе с гексаметафосфатом натрия.

На НПЗ может быть повторно использовано до 70% охлаждающей воды. Многократное использование воды называется оборотным водоснабжением, для него используют воду из холодильников-конденсаторов, в которых охлаждаются светлые нефтепродукты. Содержание в оборотной воде твердых частиц не должно превышать 0,15—0,20%. Замасленная вода, в том числе из барометрических конденсаторов, «закалочная» и отстоявшаяся вода охлаждается в градирне. Отстоявшиеся нефтепродукты собирают, а конденсат направляют на ЭЛОУ. Содержание кремния в воде (в пересчете на SiO_2) не должно превышать 0,015—0,020% при pH 7—9. Из холодной воды SiO_2 осаждают солями железа, а из горячей — окисью магния.

Производственное (технологическое) водоснабжение осуществляется по прямоточной, циркуляционной (оборотной) и смешанной (комбинированной) системам. Прямоточную систему применяют при наличии больших источников водоснабжения и низкой стоимости воды. Вода в этом случае подается на установки однократно, а отработанная нагретая вода, пройдя нефтеловушки и нефтеотделители, возвращается обратно в водоем. Оборотную систему водоснабжения применяют на большинстве нефтеперерабатывающих заводов. Воду используют многократно по схеме: водозабор → → установки → нефтеловушка → градирня (для охлаждения) → → установки. Для пополнения потерь в систему добавляют свежую воду из водоема. В градирнях используют силу ветра, естественную тягу воздуха, тягу, создаваемую вытяжной или нагнета-

тельной вентиляцией. В градирнях воду обычно охлаждают с 45—50 до 20—25° С.

Хозяйственно-питьевую воду подают на завод по специальному водопроводу из городского питьевого водопровода или артезианских колодцев, которые бурят на территории завода (при необходимости эту воду предварительно очищают). Противопожарная система водоснабжения является самостоятельной и находится под давлением не менее 0,6 МПа (6 кгс/см²). Она соединена через обратные клапаны с производственными водоемами. Если на заводе возникает пожар, то подключают пожарные насосы, давление в противопожарной сети возрастает, закрываются обратные клапаны и противопожарная сеть отключается от производственного водопровода.

Для районов с малыми ресурсами воды оборотная система водоснабжения является основной. Кроме того, для уменьшения расхода воды в таких районах, а иногда и в районах, более богатых водой, вместо значительной части холодильников с водяным охлаждением применяют воздушные конденсаторы-холодильники. Использование воздушного охлаждения позволяет снизить капитальные вложения и оздоровить окружающую среду благодаря уменьшению сброса воды.

Сказанное выше относится не только к отдельным заводам, но и к нефтеперерабатывающей промышленности в целом. На НПЗ расход воды и сброс части ее в водоемы все еще велик. Так, в 1975 г. расход воды и стоков (в м³ на 1 т перерабатываемой нефти) составлял: оборотной — 16,92, свежей из водоемов (для пополнения потерь от испарения) — 2,29 и стоков, сбрасываемых в водоемы (реже в пруды) — 1,81; в 1965 г. этот расход составлял соответственно 18,55; 5,5 и 4,41 м³/т*. Такое снижение объясняется в основном широким внедрением оборотного водоснабжения, а также применением холодильников-конденсаторов с воздушным охлаждением.

Разработана программа мероприятий по дальнейшему снижению расхода воды и стоков, которая состоит из трех этапов: I этап — до 1980 г. создать предприятия с минимальным сбросом в водоемы глубокоочищенных вод; II этап — в 1981—1990 гг. создать и внедрить новые процессы в области водоснабжения, канализации и очистки сточных вод и строить предприятия без сброса сточных вод в водоемы; III этап — 1991—2000 гг. — создать схемы водоснабжения и канализации для некоторых предприятий, не зависящие от водоемов*.

Для бесперебойной подачи электроэнергии, пара, топлива и воды на заводе предусмотрены параллельные источники питания.

* Эйгенсон А. С. и др. Перспективы развития водопотребления и водоотведения на предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. — Химия и технология топлив и масел, 1974, № 9, с. 1—4.

§ 50. ПРОМЫШЛЕННАЯ КАНАЛИЗАЦИЯ. ЛОВУШЕЧНОЕ ХОЗЯЙСТВО И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Сточные воды нефтеперерабатывающего завода разделяются на: производственные, сбрасываемые с технологических установок; бытовые, собирающиеся от санитарных приемников и душей; атмосферные — от выпадающих на территорию завода дождей и снега.

Производственные воды делят на: а) условно чистые, отходящие от конденсаторов и холодильников светлых нефтепродуктов и практически не загрязненные нефтепродуктами; их отводят по самостоятельной сети на повторное или оборотное водоснабжение или сбрасывают в водоемы, минуя нефтеловушки; б) стоки промышленных вод, которые отводят в нефтеловушки для выделения из них нефтепродуктов; в) воды специальных стоков, содержащие наряду с нефтепродуктами вредные примеси: щелочи, кислоты, сульфаты, органические соединения (этиловую жидкость, фенол, фурфурол и пр.); их отводят по отдельным канализационным сетям на специальные очистные сооружения и узлы биологической очистки. В большинстве случаев бытовые стоки НПЗ вместе с бытовыми городскими стоками направляют на заводские установки биологической очистки. Атмосферные ливневые воды отводят по самостоятельной ливневой канализации через отстойный амбар в водоемы или вместе с промышленными водами.

Спуск сточных вод в водоемы, особенно при наличии в них нефтепродуктов выше нормы (по нормам допускается не более 20 мг/л) и вредных химических веществ, приводит к сильному загрязнению водоемов, значительному уменьшению содержания кислорода в воде, ухудшению санитарных условий жизни населения, а также к частичной гибели рыбы. Кроме того, со сточными водами безвозвратно теряются материальные ценности — нефть, нефтепродукты, реагенты и пр.

В промышленности применяют три основных метода очистки сточных вод: механический, физико-химический и биологический. При механической очистке используют те же методы и средства, что при очистке свежей воды из водоемов. Отстаивание в нефтеловушках позволяет осаждать из сточной воды примеси и взвешенные частицы большей плотности, чем вода (например, песок в песколовках). Физико-химический метод очистки сточных вод включает несколько способов. Так, нефть и нефтепродукты удаляют из сточных вод благодаря их малой плотности, из-за чего они всплывают на поверхность в емкостях, нефтеловушках и отстойниках-прудах. Для очистки сточных вод, содержащих помимо нефти и нефтепродуктов вредные примеси, в очищаемую воду добавляют реагенты, которые, взаимодействуя с нежелательными соединениями, способствуют ее очистке. Реагенты помогают разрушать эмульсии, нейтрализовать кислоты и щелочи, а также улучшают выделение нерастворенных веществ, поглощают растворенные вещества, переводят вредные соединения в безвредные и растворимые соеди-

нения в нерастворимые. Одним из наиболее простых и эффективных способов очистки сточных вод от нефти и нефтепродуктов является флотация, при которой воду насыщают мелкодисперсными пузырьками воздуха. Частицы нефти, прилипающая к этим пузырькам, всплывают на поверхность, образуя слой пены.

На заключительном этапе очистки сточных вод применяют биологическую очистку, основанную на биохимических процессах окисления содержащихся в сточных водах органических веществ. Биологическую очистку осуществляют в аэрофильтрах и биологических прудах с добавлением очищенных бытовых вод, воздуха и некоторых минеральных солей, что необходимо для жизнедеятельности микроорганизмов.

Нефтепродукты, собранные в нефтеловушках, откачивают в специальные резервуары, где их нагревают посредством паровых змеевиков до 60—65°C, в результате чего вода отстаивается и сбрасывается перед нефтеловушками, а отстоявшиеся продукты вместе с сырьем поступают на технологические установки.

§ 51. РЕМОНТНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СЛУЖБЫ

Все эксплуатируемое на НПЗ оборудование и механизмы — от поршневых насосов до сложных уникальных аппаратов и компрессоров, работающих в диапазоне давлений от вакуума до 200 МПа (2000 кгс/см²) при температурах от —160 до +1200°C и в особо агрессивных средах, — поддерживают путем периодических ремонтов в работоспособном состоянии специальные ремонтно-технические службы. В зависимости от объема и периодичности выполняемых работ ремонт бывает капитальным, средним и текущим.

При капитальном ремонте частично заменяют аппараты и основное оборудование, арматуру и участки трубопроводов. Этот вид ремонта ведут за счет амортизационных отчислений и в большинстве случаев их производят с привлечением строительных организаций. При текущем ремонте (планово-предупредительном) ремонтируют или заменяют отдельные узлы аппаратов, оборудования и трубопроводов. Расходы по этому ремонту входят в себестоимость выпускаемой продукции. При среднем ремонте, проводящемся, как правило, одновременно с текущим, производят работу в объеме текущего ремонта, а также ревизию или замену отдельных аппаратов, оборудования или участков трубопроводов. Эти ремонты производят соответствующие службы завода.

Каждый из этих видов ремонта складывается из следующих операций: подготовка объекта и оборудования к ремонту; выполнение работ, предусмотренных ведомостью на ремонт; приемка и установка оборудования после ремонта. Ремонт оборудования на нефтеперерабатывающих заводах продолжает оставаться весьма тяжелым и трудоемким процессом. На ремонтных работах занято 18—20% общего числа рабочих завода, а также значительное число рабочих подрядных организаций. Поэтому совершенствование оборудования, повышение его надежности и увеличение межремонт-

ного пробега, а также улучшение организации ремонтов являются весьма важной задачей.

§ 52. МЕХАНИЗАЦИЯ И АВТОМАТИЗАЦИЯ ОСНОВНЫХ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Механизация основных процессов на нефтеперерабатывающих заводах находится на высоком уровне. Однако ремонт оборудования, аппаратуры, трубопроводов и других сооружений завода, а также розлив парафина и битума твердых марок механизированы еще недостаточно. От 6 до 11% всего календарного времени технологические установки простаивают из-за ремонта. Наиболее трудоемкими ремонтными работами являются вскрытие, закрытие, ревизия, очистка и ремонт аппаратуры (реакторов, колонн, теплообменных аппаратов, компрессоров, насосов и пр.). Многие из этих работ выполняются вручную или механизированы очень мало. Поэтому механизация тяжелых и трудоемких работ на нефтеперерабатывающих заводах и осуществление комплексной механизации имеют первоочередное значение.

Применяются меры по увеличению степени механизации и сокращению сроков ремонта установок. Значительная механизация ремонтных работ достигается применением новых методов ремонта, например паровоздушного метода очистки труб печей от кокса. Для предупреждения нарушения герметичности змеевика, а также изменения свойств сталей, из которых изготовлены трубы, рекомендуется поддерживать температуру труб из углеродистой стали не выше 700°С, из хромистой — 760°С и из высоколегированной (25% Cr и 20% Ni) — 1000°С. Процесс выжига отложившегося в трубах кокса следует вести в соответствии с инструкций. В результате срок очистки сокращается в 5 раз и высвобождается значительное количество коксоочистителей.

Для очистки труб теплообменников из нержавеющей сталей применяют различные реагенты, в том числе лимонную, фосфорную и ингибитированную сульфаминовую кислоты. Из небольших теплообменников вынимают пучки труб и помещают их на 0,5—2 ч в ванну, заполненную одной из этих кислот. Если теплообменник велик, то кислоту прокачивают через пучок труб до тех пор, пока они не освободятся от отложений. Схема прокачки следующая: емкость с кислотой → насос → пучок труб → емкость с кислотой. Эти и другие новые методы в сочетании с совершенствованием ранее существовавших позволяют не только сократить сроки ремонта, но и проводить их с меньшим числом работников.

Использование электронно-вычислительных машин для планирования ремонтных работ и правильная их организация позволяют равномерно распределять рабочее время и уменьшать тем самым простой установок. Организация работ с применением ЭВМ, как показали исследования, повышает эффективность использования рабочего времени на 40—60%. На вновь проектируемых и строящихся заводах предусмотрено применение новых методов ремонта,

а также приспособлений и механизмов (передвижных кранов, укосин и пр.), позволяющих облегчить труд и ускорить ремонт. Намечается широкое применение комплексного оборудования для механизации всех ремонтных работ, в том числе для розлива и упаковки твердых продуктов.

Нефтеперерабатывающая промышленность занимает одно из первых мест в народном хозяйстве страны по насыщенности средствами автоматического контроля и управления. На основных установках осуществляется непрерывный контроль, а в ряде случаев и регулирование важнейших параметров технологического процесса (температуры, давления, расхода и др.). Все большее применение находят автоматические анализаторы качества, обеспечивающие непрерывный контроль качества нефтепродуктов на потоке. Ближайшая задача в области вспомогательного хозяйства и контроля производства — автоматизация обслуживания товарно-сырьевого хозяйства, в том числе широкое применение компаундирования нефтепродуктов и определения их качества (в потоке), а также розлива и затаривания твердых продуктов переработки нефти и нефтехимии. В дальнейшем должны расширяться работы по комплексной автоматизации (со взаимосвязанной системой регуляторов) и применению для управления технологическими процессами счетно-решающей техники. Внедрение комплексной автоматизации основного производства значительно улучшит технико-экономические показатели работы завода, особенно если ее сочетать с автоматизацией объектов общезаводского хозяйства, в том числе товарно-сырьевого хозяйства и средств контроля качества нефтепродуктов.

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ И РАБОТЫ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

§ 53. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ

В Советском Союзе нефтеперерабатывающие заводы строят вблизи потребителей нефтепродуктов. Техничко-экономические расчеты показали, что транспортировка нефти по нефтепроводам обходится дешевле, чем перевозка вырабатываемых нефтепродуктов с заводов, расположенных вблизи нефтепромыслов, к месту их потребления. Это в первую очередь касается темных и твердых продуктов, которые можно перевозить только по железной дороге — самому дороговому виду транспорта. Место строительства завода, его мощность, ассортимент продуктов, которые он будет вырабатывать, определяются заданием на его проектирование. Задание составляют технико-экономические службы Миннефтехимпрома СССР на основе технико-экономического обоснования (ТЭО), выполняемого проектной организацией.

При разработке ТЭО для строительства нового или расширения (реконструкции) действующего НПЗ основное внимание уделяется выбору места строительства, общей мощности по переработке нефти, а также технико-экономическим показателям его работы (капитальным вложениям, себестоимости, прибыли, фондоотдаче, рентабельности, производительности труда и т. д.). Техника и технология, закладываемые в проектируемое предприятие, так же как качество нефтепродуктов и технико-экономические показатели будущей его работы, должны не уступать всем этим показателям на лучших предприятиях аналогичного типа, действующих в СССР и за рубежом. Для определения эффективности производства наибольшее значение имеют удельные (на 1 т перерабатываемой нефти) капитальные вложения, себестоимость и производительность труда. Большое значение имеет и фондоотдача (в рублях на 1 рубль основных промышленно-производственных фондов).

Повышение единичной мощности установок и комбинирование нескольких процессов на одной установке позволяют снизить удельные капитальные затраты, а также улучшить другие технико-экономические показатели работы установок (особенно комбинированных).

При выборе места строительства НПЗ рассматривается перспективная потребность ближайших районов в нефтепродуктах, а

также возможность обеспечить его водой, электроэнергией, транспортом, рабочей силой и пр.

После утверждения проектного задания руководством Министерства приступают к проектированию завода.

Ни один завод не может вырабатывать все виды нефтепродуктов и химикатов, в которых нуждаются близлежащие районы. Это невыгодно из-за большой мощности современных установок и производств. Поэтому в районы поставляют продукцию не только с расположенных в них заводов, но и с других, более отдаленных. Следовательно, нельзя создавать проект единого стандартного НПЗ, который можно строить в любом районе страны.

Нефтеперерабатывающие заводы можно разделить на пять основных типов: 1) топливные с неглубокой переработкой нефти, 2) топливные с глубокой переработкой нефти, 3) топливно-нефтехимические с глубокой переработкой нефти, 4) топливно-масляные, 5) энерго-химические. На заводах первых двух типов вырабатывают в основном различные топлива. При неглубокой переработке нефти отбор котельного топлива и других темных нефтепродуктов составляет 60—65% от перерабатываемой нефти, а светлых нефтепродуктов 30—35%; при более глубокой переработке соотношение обратное. В отдельных случаях выход светлых может достигать 70—72%, а котельного топлива 9—12%. На заводах третьего типа кроме топлива вырабатывают нефтехимические продукты. В качестве сырья для их производства используют продукты (в основном газы), получаемые при глубокой переработке нефти, или прямогонные бензиновые и керосино-дизельные фракции (пиролиз с получением олефиновых и ароматических углеводородов, а также дивинила для производства синтетических каучуков). Кроме того, ароматические углеводороды можно получать при риформинге бензиновых фракций. На заводах четвертого типа наряду с топливами вырабатывают различные масла, парафины, церезины, битумы и другую продукцию масляного блока. Заводы пятого типа можно строить при ТЭЦ большой мощности (более 2400 тыс. кВт) или вблизи нее. На установках для перегонки нефти отбирают бензиновые и керосино-дизельные фракции, а мазут — остаток от перегонки — направляют на ТЭЦ в качестве топлива; полученные фракции светлых нефтепродуктов используют в качестве сырья для пиролиза с получением непредельных и ароматических углеводородов.

Олефины, дивинил и ароматические углеводороды получают, используя не только сырье НПЗ. Так, олефины можно получать при переработке газового сырья, содержащего $C_2—C_4$ (попутный нефтяной газ, конденсатсодержащий газ и др.). Большой экономический эффект возможен при комплексной переработке конденсатсодержащего газа. Пиролизу подвергают: углеводороды $C_2—C_4$ фракции н.к. 60 и выше $140^\circ C$ (от разгонки конденсата), а также рафината, получаемый при риформинге фракции 60— $140^\circ C$. Из риформата выделяют ароматические углеводороды. Заводы 1-го и 5-го типов, очевидно, не найдут широкого применения, так как они

не способствуют углублению переработки нефти, что предусмотрено «Основными положениями развития народного хозяйства СССР на 1976—1980 гг.».

§ 54. СНИЖЕНИЕ ПОТЕРЬ НЕФТЕПРОДУКТОВ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Вырабатываемые на НПЗ промежуточные и конечные товарные продукты часто являются вредными и токсичными. В зависимости от осуществляемых процессов, состояния оборудования и режима его эксплуатации окружающая среда может загрязняться углеводородными газами, окисью и двуокисью углерода, сернистым газом и сероводородом, аммиаком и окислами азота, фенолом, а также жидкими продуктами. Основными источниками загрязнения окружающей среды могут служить: резервуары и эстакады товарно-сырьевого и транспортного хозяйства; технологические установки; выбросы через предохранительные клапаны; градири системы оборотного водоснабжения; факельная система; объекты канализации и очистки сточных вод, включая пруды-отстойники и нефтеловушки; дымовые трубы установок, сбрасывающие в атмосферу продукты сгорания и другие газы.

Эти источники загрязнения приносят также ущерб предприятию, так как большую часть упомянутых веществ можно использовать для выработки товарной продукции. Снижение расхода топлива также является способом оздоровления окружающей среды. За последние годы общие потери на заводах сокращены на 25%, на ряде НПЗ в 5—10 раз снижено содержание вредных примесей в воздухе насосных и компрессорных (в основном благодаря торцевому уплотнению насосов, внедрению бессальниковых насосов и т. д.).

Потери от испарения в резервуарах достигают 60% от безвозвратных потерь в нефтеперерабатывающей промышленности*. Поэтому снижение загрязнения окружающей среды, сокращение потерь нефтепродуктов и расхода топлива на технологические нужды, так же как рациональное использование потребителями нефтепродуктов, имеют большое народнохозяйственное значение.

Ниже показана зависимость загрязнения окружающей среды от состояния оборудования и заводского хозяйства.

Резервуары и эстакады товарно-сырьевого и транспортного хозяйства. Строящиеся и находящиеся в эксплуатации резервуары для нефти и ее легких фракций следует оборудовать «плавающими» крышами и понтонами, а также автоматизировать хозяйство эстакад. Это позволяет уменьшить или почти полностью ликвидировать объем газового пространства в резервуаре по сравнению с резервуарами, имеющими стационарную крышу; потери при этом снижаются на 60—80%. Весьма удобны и надежны в эксплуа-

* *Аренбристер В. В.* Пути сокращения потерь нефти и нефтепродуктов. — Химия и технология топлив и масел, 1976, № 10, с. 27—30.

тации понтоны из синтетических материалов типа эластичного ковра. Стоимость таких понтонов уже сейчас на 25—30% ниже, а масса в 3—4 раза меньше, чем понтонов из металла.

Для уменьшения потерь нефтепродукта при выливании воды из резервуаров рекомендуется оборудовать их автоматическими регуляторами. Необходимо также окрашивать резервуары. Как показала практика, белая окраска предпочтительнее алюминиевой пудры. Сочетание белой наружной окраски с противокоррозионным внутренним покрытием позволяет при прочих равных условиях сократить потери продукта на 60%. Хорошие результаты дает применение устройств АСН-7Б, АСН-8Б и СЛ, позволяющих автоматизировать и герметизировать налив нефти и нефтепродуктов (при наливке старым способом — через шланги, опускаемые в цистерны, теряется 0,1—0,5% объема наливаемого продукта) *.

Технологические установки. Основным направлением должно быть укрупнение установок и особенно комбинирование процессов, что уменьшит потери газов и нефтепродуктов, снизит расход всех видов энергии, включая топливо, потребление воды, а также уменьшит объем очистки сточных вод и потери нефтепродуктов. Снижение потерь нефтепродуктов и расхода топлива достигается также при прямой подаче сырья для последующего процесса. Например, гудрон с установки АВТ в горячем состоянии подается (минуя промежуточный резервуар) прямо на установку коксования.

Необходимо также усовершенствовать действующие технологические установки и оборудование, катализаторы и способы их регенерации, а также регенерацию тепла и т. д. При работе с барометрическими конденсаторами в канализацию сбрасывалось 0,2—0,5% вакуумного дистиллята от перерабатываемой нефти. Замена на АВТ барометрических конденсаторов поверхностными позволила сократить потери и уменьшить загрязнение сточных вод на 80%. Наибольший эффект достигается тогда, когда в качестве поверхностных холодильников вакуумных колонн служат аппараты воздушного охлаждения: уменьшается потребность в воде, а тем самым и количество сбрасываемых вод; несконденсировавшиеся газы из вакуумных колонн сжигаются в печах установки, что снижает потребность в топливе. Применение аппаратов воздушного охлаждения позволило, например, в 1974 г. снизить количество сбрасываемых вод по сравнению с 1973 г. на 14,5% при увеличении объема переработки за тот же период на 7,8%. Значительно сократились и потери.

Особенности некоторых технологических установок, например выбросы катализаторной пыли и выжиг кокса (особенно на установках каталитического крекинга), сброс газов от окисления парафинов и битума, требуют применения более совершенных катализаторов, а также тщательного подбора сырья и режима. Нуждается в усовершенствовании техника и технология подготовки нефти

* Гумеров М. Г. Борьба с потерями нефти и нефтепродуктов на нефтеперерабатывающих предприятиях. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976, с. 66.

к переработке, так как более 50% всех потерь на НПЗ составляют потери при ее обессоливании и первичной переработке.

Выбросы через предохранительные клапаны. Предохранительный клапан устанавливают с учетом рабочего давления в аппарате. С увеличением единичной мощности технологических установок величина выбросов возрастает. Так, на установке ЭЛОУ — АВТ-6 расчетный выброс через предохранительный клапан предварительного эвапоратора составляет 50 000 м³/год (14 м³/с). Уменьшить выброс в атмосферу вредных веществ сокращением количества срабатываний предохранительных клапанов можно, устанавливая контрольные клапаны на тех аппаратах, где нет автоматического регулирования давления или блокировки с источником давления. Установочное давление для контрольного предохранительного клапана применяется на 5% [но не менее чем на 0,1 МПа (1 кгс/см²)] ниже установленного давления рабочего клапана. Сброс через рабочий клапан направляется в атмосферу, а через контрольный — в закрытую систему; все это способствует уменьшению выбросов в атмосферу вредных веществ.

Градири систем оборотного водоснабжения. Вода, поступающая на узлы оборотного водоснабжения под остаточным давлением 0,1—0,2 МПа (1—2 кгс/см²), содержит углеводороды и другие вредные примеси, попавшие в нее в результате неплотностей в конденсационно-холодильном оборудовании. При снижении давления до атмосферного происходит испарение и выделение в атмосферу этих вредных веществ.

Экспериментально установлено, что с градирен выделяется до 5% выбросов углеводородов и до 45% выбросов сероводорода*. По другим данным, после нефтеотделения обратная вода попадает в градири с содержанием нефтепродуктов 50—130 мг/л, а на старых НПЗ, где нет холодильников с воздушным охлаждением, и до 300 мг/л. Для снижения этих потерь необходимо снизить потери продуктов, попадающих в систему оборотного водоснабжения, а также улучшить работу нефтеотделителя.

Факельная система объединяет газопроводы факельного газа и оборудование, связанное с обеспечением безопасных условий их эксплуатации (горящий контрольный факел) и рациональным использованием газа. При сжигании сбросных газов из факельных систем интенсивно выделяется дым, содержащий окись углерода и загрязняющий атмосферу. Для интенсификации процесса сгорания (бездымного сгорания) предложено вводить в факельные трубы водяной пар. Этот метод освоен на многих НПЗ и предусмотрен в проектах их строительства и реконструкции.

Одно из основных мероприятий по сокращению сброса газа на факел — это сброс и компремирование газов прямой перегонки, получаемых при переработке нестабильной нефти. На ряде предприятий осуществляются сбор и утилизация факельного газа. Это

* Рудин М. Г. и др. Проектные решения по уменьшению загрязнения атмосферы вредными выбросами НПЗ. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976, с 8.

позволило практически прекратить горение факела (остается контрольная свеча), увеличить ресурсы бутан-бутиленовой фракции и сократить потери нефтепродуктов. На Ново-Уфимском заводе за счет этого сокращены потери до 20 тыс. т/год*.

Объекты канализации и очистки сточных вод. Сточные воды НПЗ имеют сложный состав и делятся на три вида: производственные, ливневые и бытовые. Производственные сточные воды собирают и отводят с завода на очистные сооружения по двум основным канализационным системам: в первую (ливневую) попадают нейтральные нефтесодержащие стоки, во вторую — сточные воды, содержащие соли, кислоты, сернистые соединения, фенолы и пр. (в ряде случаев для стока фенолов применяют самостоятельную канализацию).

В системах сбора канализационных стоков и на очистных сооружениях имеется ряд источников вредных выбросов: негерметизированные канализационные колодцы, открытые нефтеотделители и нефтеловушки, а также пруды-отстойники (накопители).

Наибольшее сокращение вредных сбросов от указанных объектов в атмосферу дают организация закрытого дренажа — через специальные емкости, герметизация колодцев, сооружение нефтеловушек закрытого типа, а также совершенствование оборудования. В текущей пятилетке будут введены в действие многопоточные нефтеловушки, радиальные отстойники, секционированные аэротенки, флотационные илоуплотнители, эжекторы для подачи коагулянтов на установках флотации и др.

Улавливаемые в нефтеловушках нефтепродукты возвращаются на переработку и снижают тем самым общие потери на предприятиях.

Дымовые трубы установок. На существующих НПЗ высота дымовых труб 40—80 м, что явно недостаточно. При увеличении их высоты до 100—150 м концентрация SO_2 в приземном слое воздуха близлежащих районов уменьшается в 3—5 раз. Перспективно строительство дымовых труб большой высоты для нескольких рядом стоящих установок и одной-двух труб на весь завод высотой 200—250 м.

* Фейзханов и др. Основные схемы сбора и утилизации факельного газа. — Нефтепереработка и нефтехимия, 1976, № 7, с. 90—91.

Глава 15

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ

§ 55. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Нефтеперерабатывающие заводы в отношении техники безопасности имеют ряд особенностей: 1) наличие продуктов переработки нефти, нефтехимии, реагентов и материалов, большая часть которых пожаро- и взрывоопасна, токсична и может вызвать ожоги и отравления; условия работы осложняются при переработке сернистых и высокосернистых нефтей, оказывающих сильное корродирующее влияние на металлы; 2) применение сложного и разнообразного оборудования и аппаратуры, значительная часть которых работает при повышенных температуре и давлении или в условиях глубокого вакуума и низких температур; 3) применение огневых нагревателей нефтяного сырья (открытым пламенем форсунок в трубчатых нагревателях); 4) применение пара, перегретого до высокой температуры и находящегося под большим давлением, а также электрического тока в качестве источника энергии или для обессоливания нефтей и очистки нефтепродуктов.

Большую опасность представляют также заряды статического электричества, возникающие при трении нефтепродуктов (диэлектрики) в трубопроводах, насосах, арматуре, гибких прорезиненных шлангах, при прохождении нефтепродуктов (особенно легких) через слой воздуха (свободное падение струи) и т. д. При большом скоплении зарядов (до 35 тыс. В) может произойти электрический разряд, искра которого способна вызвать взрыв паров или загорание жидких нефтепродуктов. Основным способом борьбы со статическим электричеством является заземление аппаратов, емкостей и трубопроводов для хранения и транспортировки нефтей и светлых нефтепродуктов.

Поэтому на НПЗ необходимо применять особенно строгие меры предосторожности (часть их описана в предыдущих главах), позволяющие предотвратить аварии, пожары и несчастные случаи.

Безопасность работы достигается поддержанием аппаратуры и оборудования в исправном состоянии, своевременным их ремонтом, герметизацией аппаратов, оснащением их контрольно-измерительными приборами, а также выдерживанием режима, утвержденного в технологическом регламенте для каждой установки, соблюдением инструкций и правил техники безопасности (включая правила эксплуатации электроустановок), правил противопожарной

безопасности и обучением всех работников безопасным методам работы.

На предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности установлен следующий порядок прохождения инструктажа и обучения безопасным методам работы.

Прежде всего вновь поступающий проходит вводный инструктаж, который знакомит с основными вредностями и опасностями на территории предприятия, правилами внутреннего распорядка и общими правилами поведения. Ему рассказывают также об организации медицинской помощи на предприятии. Вводный инструктаж проводят инженер по технике безопасности, работники пожарной охраны и газоспасательной службы, а также медицинский персонал здравпункта предприятия.

В цехе вновь поступающий (или переводимый из другого цеха) проходит инструктаж по технике безопасности, пожарной безопасности и производственной санитарии у начальника цеха или его заместителя, после этого его направляют на рабочее место, где он до допуска к самостоятельной работе проходит теоретическое (до 60 ч) и практическое (до 10 смен под наблюдением обучающего) обучение безопасным приемам и методам работы. При положительной оценке знаний обучаемого комиссия допускает его к самостоятельной работе.

Кроме того, не реже одного раза в полугодие для всех работающих проводится периодический инструктаж по безопасным приемам и методам работы.

Требования к герметизации аппаратуры. Герметизация имеет большое значение для предупреждения отравлений, пожаров и взрывов. Хотя большая часть процессов на нефтеперерабатывающих заводах протекает в герметизированной аппаратуре, а сжиженные газы хранятся в емкостях под давлением, имеется ряд мест (фланцевые и резьбовые соединения на трубопроводах, сальниковые уплотнения на насосах и компрессорах и др.), где герметичность в процессе работы может нарушиться. Особое внимание надо обращать на сальниковые уплотнения и различные соединения при работе со сжиженными газами и легкими нефтепродуктами; обнаруженные пропуски газов или нефтепродуктов нужно немедленно устранять.

Очень важно обеспечить нормальную работу конденсационно-холодильной системы, чтобы не допускать на выходе из нее повышения температуры нефтепродуктов (особенно легких). Основным условием использования конденсаторов-холодильников с воздушным охлаждением является непрерывность работы всех электродвигателей, нагнетающих воздух, а для конденсаторов-холодильников с водяным охлаждением — подача воды в достаточном количестве; большое значение имеет также состояние поверхностей охлаждения. При прекращении или уменьшении подачи воды в конденсаторы-холодильники в аппаратуре резко повышается давление, что создает аварийное положение на установке. Ликвидация такого положения возможна только при возобновлении подачи воды, в

случае же ее отсутствия установку останавливают в соответствии с инструкциями.

Для сброса давления при повышении его сверх допустимого на коммуникациях или аппаратах установлены предохранительные клапаны. Кроме того, на установках, работающих под большим давлением, имеются аварийные линии. По ним при повышении давления в системе сверх допустимого (или пожаре) нефтепродукт сбрасывают в аварийные емкости, находящиеся вдали от установки. Одновременно с продуктом во избежание его самовозгорания в этот же трубопровод подают водяной пар. При пропуске (течи) нефтепродуктов через неплотности может образоваться взрывоопасная смесь. Поэтому следует принимать меры для устранения пропусков, а для предупреждения взрыва отключать аппарат, трубопровод или насос, где обнаружен пропуск, и все, что может быть источником искры и дать пар (в последовательности, указанной в инструкции).

Требования техники безопасности при пуске установки, подготовке к ремонту и ремонте аппаратов. Общим правилом для всех установок является необходимость при подготовке их к пуску удалять воду из системы. Вода может попасть в нее после пропарки аппаратуры водяным паром или опрессовки водой. Она обычно скапливается в нижних частях аппаратов и трубопроводов, особенно в местах их изгибов или в узлах с большим количеством задвижек. Для удаления воды (зачистки) до заполнения аппаратуры сырьем открывают все дренажные вентили и задвижки в нижней части аппаратов и трубопроводов. Это же делают и после заполнения аппаратуры сырьем (осторожно, чтобы не сбросить в канализацию вместе с водой сырье), после чего постепенно нагревают начавшее циркулировать сырье. Горячую циркуляцию надо осуществлять через все аппараты, потому что более позднее включение в циркуляцию одного из аппаратов с остатками воды очень опасно. Признаком окончания испарения воды является прекращение кипения, что определяется подъемом температуры вверху колонны выше 100° С.

Для нормальной эксплуатации установок имеется график проведения планово-предупредительных ремонтов аппаратуры, оборудования, трубопроводов и арматуры. Своевременный и высококачественный ремонт не только обеспечивает нормальную эксплуатацию завода, но и предупреждает аварии. К производству ремонтных работ допускаются только рабочие, сдавшие техминимум по своей специальности и прошедшие инструктаж по технике безопасности и противопожарной технике. Для предотвращения травматизма при ремонтных работах производственные объекты готовят к ремонту, соблюдая правила техники безопасности. В первую очередь необходимо надежно отсоединить аппаратуру, оборудование и трубопроводы, подлежащие ремонту, от другого технологически или производственно связанного с ними оборудования и трубопроводов.

Перед вскрытием аппараты надо освободить от нефтепродуктов, газов и реагентов; после вскрытия пропарить, охладить и при

необходимости промыть водой. Грязь, накипь, кокс и прочие удаленные из аппаратов отложения надо немедленно убирать с территории завода и закапывать в землю, так как среди них могут быть пиррофорные вещества, способные самовозгораться в присутствии воздуха при обычной температуре. К таким веществам относится пиррофорное железо, которое образуется при переработке сернистых нефтей. Внешне оно представляет собой похожий на сажу черный осадок, покрывающий внутренние стенки аппаратуры и емкостей. Если окисление происходит медленно, то образующееся пиррофорное железо нагревается незначительно, но если быстро, то оно нагревается до красного каления, и находящиеся в контакте с ним нефтепродукты и их пары могут загореться или взорваться.

Освещение внутри аппаратов и емкостей допускает только электрическое напряжение 6—12 В. Все огневые работы, связанные с ремонтом, производят только по разрешению главного инженера и согласованию с пожарной охраной; они же определяют место на территории установки для проведения этих работ. При огневых работах внутри аппаратов последние должны быть надежно отсоединены и изолированы от смежных; это предупреждает возможность попадания в них жидких нефтепродуктов или газов. Соседние аппараты отключают не только задвижками, но и металлическими заглушками (перекрывающими просвет сечения трубопровода) во фланцевых соединениях на трубопроводах, соединяющих аппараты между собой. После окончания ремонта заглушки снимают.

§ 56. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СЕРНИСТЫХ И ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ НЕФТЕЙ

При переработке сернистых и высокосернистых нефтей резко усиливается коррозия аппаратуры, труб и арматуры, что приводит к необратимым потерям металлов (до 1 кг на 1 т переработанной нефти). Основными источниками коррозии являются HCl и H₂S в присутствии воды. Для предотвращения коррозии оборудования необходимо хорошо обессоливать и обезвоживать нефть, применять стойкие к коррозии материалы и химические средства защиты, включая ингибиторы коррозии. Однако не на всех нефтепромыслах (при подготовке нефти) и нефтеперерабатывающих заводах используют эти средства. Наибольшей коррозионной стойкостью обладает сталь типа X18H10T, а из ингибиторов коррозии хорошие результаты получены при применении продуктов ИКБ-2 и ИКБ-4.

Очень важно следить за дозировкой аммиака, подаваемого в головной погон атмосферной колонны перед точкой, где начинается конденсация воды. При значениях pH > 7,5—8 недопустимо использовать медные сплавы (латунь, адмиралтейский сплав и др.), так как в результате образуются медно-аммиачные соединения, растворимые в воде. В противоположность аммиаку амины средней молекулярной массы обладают значительным буферным действием в

интервале рН от 5,5 до 8 и устраняют опасность ошибок в регулировании рН, которые могут привести к коррозии меди и медных сплавов при использовании аммиака.

При переработке сернистых (0,51—2% серы) и особенно высокосернистых (более 2% серы) нефтей длительность межремонтных пробегов сокращается, а объем ремонтных работ увеличивается. При этом необходим усиленный технический надзор за работой оборудования и организацией ремонтов. В связи со значительным содержанием сероводорода в нефти, газе и светлых нефтепродуктах необходимо принимать специальные меры техники безопасности. При переработке сернистых нефтей наибольшую опасность представляет сероводород, образующий сульфиды железа, обладающие пирофорными свойствами. Основной причиной самовозгорания сульфидов является их способность окисляться кислородом воздуха.

Исследования показали, что сульфиды образуются при действии сероводорода не на железо, а на продукты его коррозии. Наибольшей активностью обладают пирофорные отложения, образующиеся при хранении светлых дистиллятных нефтепродуктов, содержащих элементную серу и сероводород. Случаи самовозгорания пирофорных отложений нефтепродуктов чаще наблюдаются в резервуарах с бензиновым дистиллятом, полученным при первичной перегонке сернистых и высокосернистых нефтей, реже — при хранении бензинов от вторичных процессов переработки тех же нефтей. Наиболее радикальной мерой предупреждения образования пирофорных соединений железа в заводской аппаратуре является удаление сероводорода из нефти и нефтепродуктов защелачиванием или специальной очисткой моноэтаноламином или гидроочисткой. Другой путь устранения образования пирофорных соединений — применение специальных или биметаллических сталей или покрытий, защищающих металлическую поверхность от сероводородной коррозии.

Соблюдение правил техники безопасности, мер защиты и предосторожности наряду с осуществлением технических мероприятий служит надежной гарантией от неполадок, связанных с переработкой сырья, даже высокосернистого.

При работе в местах, где может выделяться газ, надо обязательно применять личные защитные средства, шланговый противогаз, в отдельных случаях — кислородный прибор. Производственные помещения, где могут выделяться углеводородные газы и особенно сероводород, оборудуют приточно-вытяжной вентиляцией. Необходимо периодически, а в отдельных случаях в наиболее опасных местах систематически проверять концентрацию сероводорода в воздухе увлажненной индикаторной бумагой (фильтровальной бумагой, пропитанной раствором уксуснокислого свинца, которая в присутствии сероводорода чернеет) или специальными газоанализаторами. Для точных определений проводят химический анализ воздуха.

§ 57. ОСНОВЫ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕКОТОРЫХ УСТАНОВОК

На установках каталитического крекинга с циркулирующим шариковым и микросферическим катализаторами должны соблюдаться все общие правила техники безопасности, относящиеся к любому нефтеперерабатывающему заводу. Для предупреждения ожогов трубопроводы с горячими воздухом и катализатором покрывают теплоизоляцией, ограждают наиболее опасные места, следят за герметичностью фланцев и других соединений, принимая меры при обнаружении в них пропусков. При сортировке (просеивании) или загрузке в систему катализатора необходимо пользоваться противопылевым респиратором. Перед ремонтом реактора на установках с подвижным катализатором надо отключать катализаторопровод путем установки заглушки, чтобы не засыпало катализатором рабочего, очищающего реактор.

На установках каталитического риформинга и гидроочистки надо учитывать их особенности, связанные с наличием в системе газа с большим содержанием водорода, что может привести к образованию очень опасной взрывчатой смеси воздух — водород.

На таких установках следует не допускать попадания в один трубопровод или аппарат водородсодержащего газа и газа, содержащего более 1% кислорода. Необходимо тщательно следить за тем, чтобы система перед заполнением водородсодержащим газом была продута инертным газом в соответствии с инструкцией по технике безопасности для этой установки. Надо следить также за тем, чтобы водородсодержащий газ (или водород со специальной установки) не попадал в линию подачи инертного газа, разгрузочный вентиль был всегда открыт, между задвижками поддерживалось атмосферное давление (проходимость через разгрузочный вентиль надо периодически проверять, кратковременно продувая его инертным газом).

В системе, содержащей водород, надо не допускать образования вакуума, так как при этом в нее может засосаться воздух. Поэтому при избыточном давлении в системе меньше 0,3 МПа (3 кгс/см²) в соответствующие точки системы следует подавать инертный газ. Надо следить за тем, чтобы газгольдер не переполнялся водородом во избежание взрыва, а также полностью не освобождался от него, так как при этом могут смяться его стенки. Освободить систему от циркуляционного газа перед регенерацией катализатора или ремонтом аппаратуры необходимо, последовательно снижая давление в сети топливного газа путем сброса его на факел. Затем систему продувают инертным газом в факельную линию завода и в атмосферу. Избыточные дымовые газы во время регенерации катализатора сбрасывают в атмосферу через трубу высотой более 25 м. Дымовые газы предварительно промывают в скруббере подщелоченной водой.

При эксплуатации этих установок важна герметичность аппаратуры, трубопровода и арматуры. Для обеспечения герметично-

сти в условиях сероводородной и водородной коррозии их изготовляют из хромоникелевых и перлитных сталей, биметаллов и т. п.; насосы применяют с торцевым уплотнением или с подводом уплотнительной жидкости к сальникам специальными насосами, газовые компрессоры — с герметичными сальниками. Для предупреждения образования взрывчатой смеси и отравления углеводородными парами кроме обеспечения герметичности на рассматриваемых установках предусмотрены меры безопасности, в том числе очистка газов стабилизации перед подачей на компрессоры, приточно-вытяжная вентиляция во всех закрытых помещениях (в газовой компрессорной — с 10-кратным обменом воздуха, в насосных для холодных продуктов и горячих насосных — с 10—12-кратным обменом).

В помещениях, где при нарушении режима или неисправности оборудования могут образоваться взрывчатые смеси, устанавливают контрольно-измерительные приборы во взрывобезопасном исполнении; электродвигатели также имеют взрывобезопасное исполнение и продуваются под избыточным давлением. При падении давления в воздухопроводе электродвигатели автоматически отключаются. Для безаварийной остановки при угрожающих положениях установки предусмотрена автоматическая блокировка. При строительстве установки размещают на генплане завода так, чтобы насосные находились с подветренной стороны по отношению к наружной аппаратуре.

На установках алкилирования и полимеризации большую опасность представляет возможность ожогов минеральными кислотами, особенно серной. Кроме того, возможны отравления парами нефтепродуктов и ангидридов кислот при неплотностях в соединениях аппаратуры.

Насосы для перекачки кислот и других реагентов со стороны проходов для людей защищают экранами, сальники насосов и муфты соединений закрывают щитками, набивают сальники только на выключенных насосах. Тщательно следят за герметичностью всех соединений. Трубопроводы и арматура, по которым перекачиваются реагенты, должны быть исправны, задвижки и краны смазаны, чтобы их можно было легко открывать. Перед включением в работу насоса или емкости для реагентов проверяют, правильно ли открыты или перекрыты запорные приспособления.

Всякий ремонт оборудования и трубопроводов следует проводить только после их выключения и при отсутствии в них давления. Для предупреждения ожогов кислотой надо пользоваться шерстяной спецодеждой, резиновыми сапогами и перчатками.

На установках с оборудованием, находящимся под высоким напряжением — ЭЛОУ, установках электроочистки нефтепродуктов, электрооборудование должно соответствовать Правилам устройства электроустановок (ПЭУ) и эксплуатироваться согласно Правилам технической эксплуатации электроустановок-потребителей и Правилам техники безопасности при эксплуатации электроустановок-потребителей, утвержденным Госэнергонадзором. Обслужива-

ющий персонал должен не только быть знаком с этими правилами, но и периодически проходить производственный инструктаж по технике безопасности и электробезопасности, знать приемы оказания первой помощи пострадавшему от электрического тока. Спасение пострадавшего от действия электрического тока в ряде случаев зависит от быстроты освобождения его от действия тока, а также от быстроты и правильности оказания ему первой помощи. При поражении электрическим током часто лишь кажется, что человек умер, поэтому всегда следует помогать пострадавшему. Персонал должен быть обучен необходимым приемам искусственного дыхания и наружного массажа сердца. Занятия должны проводить квалифицированные медицинские работники вместе с техническим персоналом.

ЛИТЕРАТУРА

- Гуревич И. Л.* Технология нефти. Ч. 1. — М.: Химия, 1972.
- Нефти СССР. Справочник. Дополнительный том. — М.: Химия, 1975.
- Нефтепродукты. Свойства, качество и применение. Справочник. — М.; Химия, 1966.
- Аренбристер В. В.* Техничко-экономический анализ потерь нефти и нефтепродуктов. — М.: Химия, 1975.
- Смидович Е. В.* Технология переработки нефти и газа. Ч. II. — М.: Химия, 1968.
- Сюняев З. И.* Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. — М.: Химия, 1973.
- Суханов В. П.* Каталитические процессы в нефтепереработке. — М.: Химия, 1973.
- Опыт и перспективы переработки западносибирских нефтей. — Труды БашНИИ НП. Вып. XII. Уфа, 1973.
- Левинтер М. А., Дейнека П. С., Варфоломеев Д. Ф. и др.* Реконструкция установок каталитического крекинга с пылевидным катализатором типа 1А—1М. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1970.
- Алиев В. С., Рустамов М. И., Пряников Е. И.* Современное состояние и пути интенсификации процесса каталитического крекинга. — Баку: Азерб. гос. изд-во, 1966.
- Масагутов Р. М.* Аллюмосиликатные катализаторы, их свойства при крекинге нефтепродуктов. — М.: Химия, 1975.
- Технология нефти. Катализ и адсорбция на цеолитах. — Труды ГрозНИИ. Вып. XXIX, Грозный, 1975.
- Маслянский Г. Н. и др.* Некоторые вопросы дальнейшего развития процесса каталитического риформинга. — Химия и технология топлив и масел, 1971, № 5.
- Дейнека П. С., Кирсанов И. П.* Опыт освоения и пути повышения эффективности установок каталитического риформинга. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974.
- Дорогочинский А. З., Лютер А. В., Вольпова Е. Г.* Сернокислотное алкилирование изопарафинов олефинами. — М.: Химия, 1970.
- Сулимов А. Д.* Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья. — М.: Химия, 1975.
- Варишвер Е. М. и др.* Производство масел с применением избирательных растворителей и его технико-экономические показатели. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1972.
- Синицын В. В.* Подбор и применение пластичных смазок. — М.: Химия, 1974.
- Ахметова Р. С., Салимгареев Р. Х.* Производство нефтебитумов в СССР и за рубежом. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973.
- Гурев А. А.* Применение автомобильных бензинов. — М.: Химия, 1972.
- Соркин Я. Г.* Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды. — М.: Химия, 1975.
- Папок К. К., Рогозин Н. А.* Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям. — М.: Химия, 1975.
- Черножуков Н. И.* Технология переработки нефти и газа. Ч. III. — М.: Химия, 1967.
- Глазов Г. И., Фукс И. Г.* Производство нефтяных масел. — М.: Химия, 1976.
- Кушелев В. П.* Основы техники безопасности на нефтеперерабатывающих заводах. — М.: Химия, 1973.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
Введение	3
Глава 1. Состав, свойства и классификация нефтей	7
§ 1. Химический состав нефти	7
§ 2. Основные физико-химические свойства нефти и нефтепродуктов	13
§ 3. Потенциальное содержание светлых нефтепродуктов в нефти и их химическая стабильность	28
§ 4. Классификация нефтей	30
§ 5. Физико-химическая характеристика некоторых нефтей СССР	31
Глава 2. Ассортимент нефтепродуктов, получаемых на нефтеперерабатывающих предприятиях	34
§ 6. Сжиженные углеводородные газы и топлива	34
§ 7. Смазочные материалы, продукты масляно-парафинового производства и другие нефтепродукты	40
§ 8. Продукты нефтехимического и основного органического синтеза	47
Глава 3. Основные аппараты и оборудование нефтеперерабатывающих заводов	50
§ 9. Емкости и резервуары	50
§ 10. Ректификационные колонны	53
§ 11. Теплообменные аппараты	56
§ 12. Трубчатые печи	63
§ 13. Трубопроводы и арматура	67
§ 14. Компрессоры и насосы	69
Глава 4. Первичная переработка нефти	74
§ 15. Подготовка нефти к переработке	74
§ 16. Основы технологии первичной переработки нефти	79
§ 17. Перегонка нефти с ректификацией	88
§ 18. Установки для первичной переработки нефти	95
Глава 5. Термические процессы переработки нефти	105
§ 19. Термический крекинг	106
§ 20. Коксование	119
§ 21. Пиролиз	131
Глава 6. Каталитические процессы переработки нефти	135
§ 22. Краткая характеристика каталитических процессов	136
§ 23. Каталитический крекинг	139
§ 24. Каталитический риформинг	162
§ 25. Гидрогенизационные процессы	186
§ 26. Гидрокрекинг	205
Глава 7. Процессы переработки легких углеводородных газов	209
§ 27. Состав и происхождение газов	209
§ 28. Физические методы разделения газовых смесей	211
§ 29. Полимеризация олефинов	218
§ 30. Алкилирование изобутана олефинами	222
§ 31. Изомеризация парафиновых углеводородов	230
Глава 8. Новые каталитические процессы	238
Глава 9. Депарафинизация топливных и масляных фракций при помощи карбамида и молекулярных сит	243
§ 32. Карбамидная депарафинизация	243
§ 33. Депарафинизация дизельных дистиллятов на молекулярных ситах (цеолитах)	248
Глава 10. Химические и другие методы очистки нефтепродуктов	251

	<i>Стр.</i>
§ 34. Абсорбционная и адсорбционная очистка	252
§ 35. Очистка серной кислотой и щелочами	254
§ 36. Очистка в электрическом поле постоянного тока	257
§ 37. Демеркаптаннизация нефтепродуктов и новые методы их очистки	261
Глава 11. Процессы производства масел и пластичных смазок	264
§ 38. Краткие сведения о селективных растворителях	264
§ 39. Деасфальтизация гудрона пропаном	269
§ 40. Процесс Добен	275
§ 41. Селективная очистка масляных дистиллятов и деасфальтизатов	278
§ 42. Комбинированный процесс деасфальтизации и селективной очи- стки	285
§ 43. Депарафинизация рафинатов	290
§ 44. Очистка базовых компонентов и приготовление товарных масел .	300
§ 45. Пластичные (консистентные) смазки	301
Глава 12. Производство битумов, парафина и церезина	303
§ 46. Производство битумов	303
§ 47. Производство парафина и церезина	306
Глава 13. Вспомогательные цеха и хозяйства нефтеперерабатывающих за- водов. Механизация и автоматизация процессов	310
§ 48. Товарно-сырьевое и транспортное хозяйство	310
§ 49. Энергетическое хозяйство	312
§ 50. Промышленная канализация. Ловушечное хозяйство и очистка сточных вод	315
§ 51. Ремонтно-технические службы	316
§ 52. Механизация и автоматизация основных и вспомогательных про- цессов	317
Глава 14. Некоторые вопросы проектирования и работы нефтеперерабаты- вающих заводов	319
§ 53. Основные принципы проектирования	319
§ 54. Снижение потерь нефтепродуктов и охрана окружающей среды .	321
Глава 15. Техника безопасности на нефтеперерабатывающих заводах . . .	325
§ 55. Общие требования	325
§ 56. Дополнительные требования при переработке сернистых и вы- сокосернистых нефтей	328
§ 57. Основы техники безопасности при эксплуатации некоторых уста- новок	330
Литература	333

Василий Павлович Суханов

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Изд. 2-е, перераб. и доп.

Научный редактор Г. И. Коледова. Редактор **Е. А. Ляхович.**

Художественный редактор В. П. Бабилова. Технический редактор
Н. В. Яшукова. Корректор Г. А. Четчина

ИБ № 1920

Изд. № ППМ-437 Сдано в набор 23.08.78. Подп. в печать 28.04.79.
Т-09327. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 2. Гарнитура
литературная. Печать высокая. Объем 21 усл. печ. л.
23,16 уч.-изд. л. Тираж 10 000 экз. Зак. № 2739 Цена 90 коп.

Издательство «Высшая школа»,
Москва, К-51, Неглинная ул., д. 29/14

Великолукская городская типография управления издательств,
полиграфии и книжной торговли Псковского облисполкома,
г. Великие Луки, ул. Полиграфистов, 78/12