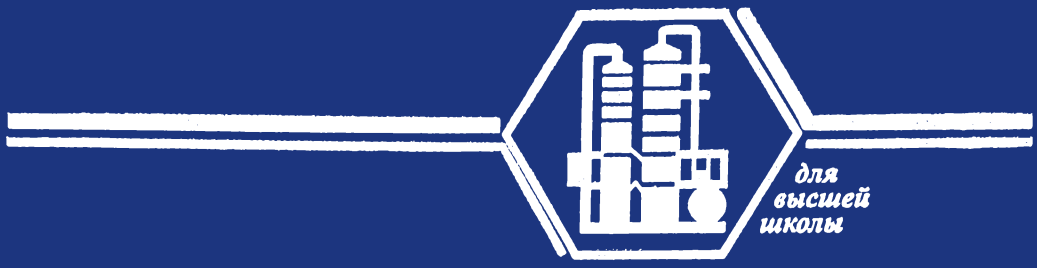


А.К.Мановян

ТЕХНОЛОГИЯ первичной переработки нефти и природного газа

А. К. Мановян

Технология первичной переработки нефти и природного газа

ИЗДАНИЕ 2-Е, ИСПРАВЛЕННОЕ

Рекомендовано Министерством общего и профессионального образования Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов"

МОСКВА
"ХИМИЯ"
2001

ББК 35 514
М 23
УДК 665.6

Федеральная программа книгоиздания России

Рецензенты

кафедра химической технологии топлив и углеродных материалов Ставропольского химического университета (зав кафедрой докт техн наук, проф *А Н Переверзев*), чл -корр РАН , докт хим наук, проф *С Н Хаджиев*

Мановян А.К.

М 23 Технология первичной переработки нефти и природного газа Учебное пособие для вузов. 2-е изд. – М.. Химия, 2001 – 568 с ил.

ISBN 5-7245-1192-4

Рассмотрены физико-химические свойства нефти и ее фракций, методы разделения смесей и характеристика получаемых из них товарных продуктов

Освещены вопросы подготовки нефти к переработке и технологии ее первичной перегонки, а также методы облагораживания дистиллятов Изложены пути дальнейшего совершенствования процессов переработки, экологические вопросы, дана характеристика основных типов аппаратуры

Для студентов вузов, инженерно-технических и научных работников, занятых проблемами первичной переработки нефти и газа

М $\frac{2804020200-031}{050(01)-01}$ Без объявл. **ББК 35.514**

ISBN 5-7245-1192-4

© А.К.Мановян, 2001

СОДЕРЖАНИЕ

Введение 9

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОИСКЕ, ДОБЫЧЕ, ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ И ТРАНСПОРТЕ НЕФТИ И ГАЗА 21

1.1. Происхождение нефти; ее скопления в недрах Земли 21
1.2. Поиск и разведка нефтяных и газовых месторождений 25
1.3. Методы разработки нефтяных и газовых месторождений 31
1.4. Промысловая подготовка нефти и газа 36
1.5. Транспорт и хранение нефти и газа 38

Глава 2

МЕТОДЫ ВЫРАЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НЕФТИ И ГАЗА 44

2.1. Компонентный состав 44
2.2. Фракционный состав 49
2.2.1. Методы простой дистилляции 50
2.2.2. Дистилляция с дефлегмацией 55
2.2.3. Ректификация 56
2.2.4. Имитированная дистилляция 61
2.2.5. Расчетные методы определения фракционного состава 63
2.3. Элементный химический состав 69
2.4. Групповой химический состав 72
2.4.1. Алканы (парафиновые углеводороды) 73
2.4.2. Цикланы (нафтеновые углеводороды) 81
2.4.3. Арены (ароматические углеводороды) 84
2.4.4. Алкены (олефиновые углеводороды) 89
2.4.5. Гетероатомные соединения (ГАС) 89
2.4.6. Смолы и асфальтены 97

Глава 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ 100

3.1. Средняя температура кипения 100
3.2. Плотность 103
3.3. Мольная масса 107
3.4. Давление насыщенных паров 110
3.4.1. Методы определения ДНП 110

3.4.2. Критические параметры. Сжимаемость и фугитивность 118
3.4.3. Фазовое равновесие нефтяных систем 121
3.5. Вязкость 122
3.6. Поверхностное натяжение 132
3.7. Оптические свойства 134
3.8. Характерные температуры 138
3.8.1. Температура вспышки 138
3.8.2. Температура воспламенения 140
3.8.3. Температура самовоспламенения 141
3.8.4. Температура помутнения 141
3.8.5. Предельная температура фильтруемости 142
3.8.6. Температура начала кристаллизации 142
3.8.7. Температура застывания 143
3.8.8. Температура плавления 144
3.8.9. Температура размягчения 144
3.8.10. Температура каплепадения 145
3.8.11. Температура хрупкости 145
3.8.12. Температура полного растворения в анилине ("анилиновая точка") 146
3.8.13. Температура точки росы ("точка росы") 147
3.9. Электрические свойства нефтепродуктов 147
3.10. Тепловые свойства 150
3.10.1. Удельная теплоемкость 150
3.10.2. Теплота парообразования 154
3.10.3. Энтальпия 156
3.10.4. Теплопроводность 159
3.10.5. Теплота плавления 161
3.10.6. Теплоты взаимодействий 161
3.10.7. Теплота сгорания 162
3.11. Коллоидно-дисперсные свойства 165
3.12. Пластичные свойства 170
3.12.1. Глубина проникновения иглы 170
3.12.2. Растяжимость (дуктильность) 171
3.12.3. Сцепление битума с мрамором и песком 172
3.13. Моторные свойства 173
3.13.1. Общие сведения о двигателях внутреннего сгорания 173
3.13.2. Детонационная стойкость 177
3.13.3. Воспламеняемость 183
3.14. Технологические и эксплуатационные свойства 186
3.14.1. Растворимость и растворяющая способность 186
3.14.2. Фильтруемость 188
3.14.3. Высота некоптящего пламени 189
3.14.4 Коксуемость 189
3.14.5. Термическая стабильность 190
3.14.6. Коррозионная активность 191
3.14.7. Кислотность 191

Глава 4

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТИ НА ФРАКЦИИ И ИХ МЕСТО В ТЕХНОЛОГИИ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ 192

4.1. Методы разделения с изменением агрегатного состояния 193
4.1.1. Перегонка и ректификация 193
4.1.2. Абсорбция 194

4.1.3. Кристаллизация ... 196
4.1.4. Комплексообразование ... 199
4.2. Физические методы разделения без изменения агрегатного состояния ... 201
4.2.1. Экстракция ... 201
4.2.2. Мембранное разделение ... 205
4.2.3. Термодиффузия ... 207
4.2.4. Адсорбция ... 209
4.2.5. Хроматография ... 212
4.3. Химико-физические методы разделения без изменения агрегатного состояния ... 215
4.3.1. Хемосорбция ... 215
4.3.2. Ионный обмен ... 217
4.4. Методы разделения дисперсных систем нефти ... 217
4.4.1. Отделение газовой фазы от жидкой ... 217
4.4.2. Отделение твердых частиц от газа и жидкости ... 218
4.4.3. Отделение капель жидкости от газа и жидкости ... 224

Глава 5

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ И ХАРАКТЕРИСТИКА ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ ... 226

5.1. Системы классификации природных энергоносителей ... 226
5.2. Нефтяные топлива ... 234
5.2.1. Углеводородные газовые топлива ... 236
5.2.2. Бензины ... 237
5.2.3. Реактивные топлива (авиационные керосины) ... 240
5.2.4. Дизельные топлива ... 242
5.2.5. Газотурбинные топлива ... 244
5.2.6. Печные бытовые топлива ... 245
5.2.7. Котельные топлива ... 245
5.3. Нефтяные масла ... 247
5.3.1. Моторные масла ... 250
5.3.2. Индустриальные масла ... 251
5.3.3. Трансмиссионные масла ... 252
5.3.4. Турбинные масла ... 253
5.3.5. Компрессорные масла ... 253
5.3.6. Цилиндровые масла ... 255
5.3.7. Осевые масла ... 255
5.3.8. Масла для прокатных станов ... 255
5.3.9. Приборные масла ... 255
5.3.10. Гидравлические масла ... 256
5.3.11. Вакуумные масла ... 257
5.3.12. Электроизоляционные масла ... 257
5.3.13. Технологические масла ... 258
5.3.14. Медицинские (белые) масла ... 259
5.3.15. Защитные масла ... 259
5.4. Твердые нефтепродукты ... 259
5.4.1. Парафины ... 259
5.4.2. Церезины и воски ... 260
5.4.3. Вазелины ... 261
5.4.4. Пластичные смазки ... 262
5.4.5. Битумы ... 263
5.4.6. Нефтяные коксы ... 265

5.5. Другие нефтепродукты специального назначения ... 267
5.5.1. Нефтяные растворители ... 267
5.5.2. Осветительный керосин ... 269
5.5.3. Жидкий парафин ... 270
5.5.4. Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) ... 270
5.5.5. Технический углерод ... 271

Глава 6

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ... 272

6.1. Характеристика первичных углеводородных газов и конечных продуктов их переработки ... 273
6.2. Общие схемы подготовки и переработки углеводородных газов ... 279
6.3. Подготовка газа к переработке ... 283
6.4. Очистка газа от вредных примесей ... 287
6.4.1. Характеристики вредных примесей ... 287
6.4.2. Методы очистки газа и характеристика поглотителей ... 290
6.4.3. Хемосорбционные процессы очистки ... 294
6.4.3.1. Процессы очистки аминами ... 294
6.4.3.2. Процессы очистки растворами солей щелочных металлов ... 296
6.4.4. Абсорбционные процессы очистки (физическая абсорбция) ... 297
6.4.5. Очистка газов от меркаптанов ... 304
6.4.5.1. Абсорбционная очистка ... 305
6.4.5.2. Адсорбционная очистка ... 306
6.4.5.3. Каталитические методы очистки ... 306
6.4.6. Утилизация сероводорода ... 307
6.5. Глубокая осушка природного газа ... 312
6.5.1. Общие положения ... 312
6.5.2. Осушка охлаждением ... 314
6.5.3. Абсорбционная осушка ... 314
6.5.4. Адсорбционная осушка ... 316
6.6. Извлечение тяжелых углеводородов из газа ... 318
6.6.1. Низкотемпературная сепарация ... 318
6.6.2. Низкотемпературная конденсация ... 321
6.6.3. Маслоабсорбционное извлечение ... 322
6.7. Извлечение гелия из очищенного газа ... 325
6.8. Стабилизация и переработка газовых конденсатов ... 329

Глава 7

ПОДГОТОВКА НЕФТИ К ПЕРЕРАБОТКЕ ... 333

7.1. Водонефтяные дисперсные системы и их свойства ... 335
7.2. Методы разрушения водонефтяных эмульсий ... 340
7.3. Технология обезвоживания и обессоливания нефти ... 348
7.4. Особенности подготовки высоковязких нефтей ... 351
7.5. Стабилизация нефти ... 354

Глава 8

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ ... 357

8.1. Принципы простой перегонки нефти ... 357
8.2. Перегонка нефти с ректификацией (дистилляция) ... 362
8.3. Установки первичной перегонки нефти ... 369

8.3.1. Материальный баланс перегонки нефти и использование дистиллятов ... 374
8.3.2 Четкость ректификации при дистилляции нефти ... 381
8.4. Технологический расчет режима первичной перегонки нефти ... 384
8.4.1 Расчет ректификационных колонн ... 389
8.4.2 Расчет трубчатых печей ... 410
8.4.3 Расчет теплообменных аппаратов ... 414
8.5. Контроль и автоматизация работы АВТ ... 417

Глава 9

ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА, ОЧИСТКА И ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ДИСТИЛЛЯТОВ АВТ ... 425

9.1 Вторичная перегонка дистиллятов ... 427
9.1.1 Вторичная перегонка бензина ... 427
9.1.2 Вторичная перегонка дизельного топлива ... 430
9.2 Очистка дистиллятов ... 434
9.2.1 Щелочная и кислотная очистки ... 434
9.2.2 Демеркаптанизация ... 435
9.2.3 Осушка ... 437
9.2.4 Гидроочистка ... 439
9.3 Облагораживание химического состава и крекинг ... 441
9.3.1 Депарафинизация ... 442
9.3.2 Ароматизация ... 444
9.3.3 Гидродеароматизация ... 446
9.3.4 Крекинг ... 447

Глава 10

ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ И ЕЕ КОМБИНИРОВАНИЕ СО ВТОРИЧНЫМИ ПРОЦЕССАМИ ... 453

10.1 Совершенствование технологии перегонки нефти на АВТ ... 453
10.2 Комбинирование АВТ со вторичными процессами ... 462
10.3 Схемы НПЗ глубокой переработки нефти ... 469
10.4 Комбинированная переработка высоковязких (сверхтяжелых) нефтей и природных нефтебитумов ... 474

Глава 11

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ ... 479

11.1 Вредные для окружающей среды отходы АВТ установок ... 479
11.1.1 Водоснабжение и водные стоки ... 480
11.1.2 Углеводородные газы ... 483
11.1.3 Дымовые газы ... 484
11.1.4 Прочие отходы ... 484
11.2 Пути утилизации и обезвреживания вредных отходов ... 485
11.2.1 Водные стоки АВТ ... 489
11.2.2 Газовые потоки ... 493

Глава 12

ОСНОВНЫЕ АППАРАТЫ И ОБОРУДОВАНИЕ АВТ УСТАНОВОК 493

12.1. Ректификационные колонны 494
12.1.1. Контактные устройства 494
12.1.2. Характерные технологические узлы колонн 516
12.1.3. Постаменты ректификационных колонн 523
12.1.4. Эксплуатация колонных аппаратов 524
12.2. Трубчатые печи 526
12.2.1. Основные типы печей АВТ установок и их характеристики 527
12.2.2. Устройство трубчатых печей 530
12.2.3. Эксплуатация печей 538
12.3. Теплообменные аппараты 542
12.3.1. Аппараты погружного типа 544
12.3.2. Кожухотрубчатые аппараты 544
12.3.3. Аппараты "труба в трубе" 548
12.3.4. Аппараты воздушного охлаждения 549
12.3.5. Некоторые вопросы эксплуатации теплообменных аппаратов .. 552
12.4. Технологические емкости 553
12.5. Машинное оборудование 558
12.5.1. Насосы 559
12.5.2. Компрессоры и вентиляторы 561
Библиографический список 562

ВВЕДЕНИЕ

Человек и энергия – эти понятия неразделимы на протяжении всей истории существования человечества. Вначале неосознанное, а со временем, когда человек научился добывать огонь, осознанное использование различных видов энергии являлось необходимым условием существования, значение которого продолжает расти до наших дней.

Все первичные виды энергии, которыми пользуется человек на протяжении своей истории, – это запасенные природой (Землей и окружающей ее средой) потенциальные их запасы, часть которых является невосполняемыми, а другая часть – восполняемыми.

К невосполняемым источникам энергии относятся:

наземный органический мир растений (древесина, солома и др.);

торф и горючие сланцы;

каменные угли;

битумы природные (нефтебитуминозные породы);

нефти различной вязкости;

природный углеводородный газ.

Восполняемые источники энергии:

биологическая энергия (мускульная, тепловая);

энергия движущейся воды (реки, волны, приливы);

энергия движущегося воздуха;

энергия солнечного излучения;

атомная энергия (в том числе термоядерный синтез).

Роль и значение каждого из этих источников энергии менялись в зависимости от того, какой из них был доступнее или выгоднее для человека. Так, мускульная энергия и энергия солнечного излучения всегда были и остаются в числе источников энергии, которыми пользуется человек.

Затем, с умением добывать огонь, в их число вошла потенциальная тепловая энергия органического мира растений. С появлением механизированных орудий труда и быта началось интенсивное использование таких источников, как энергия воды и

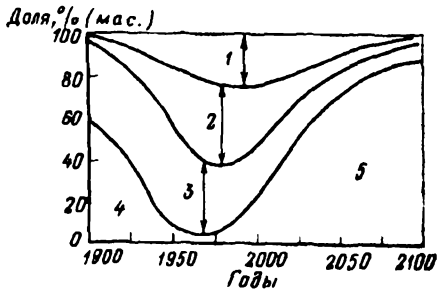


Рис 1 Доля источников энергии в общем энергопотреблении

1 – природный газ, *2* – нефть, *3* – уголь, *4* – вода, ветер, дрова, *5* – атомная и другие восполняемые источники энергии

воздуха, а также горючих ископаемых – угля, нефтей и природного газа. В последние 100 лет эти три источника стали главными для удовлетворения потребности человека в энергии и химическом сырье, но уже в наши дни был достигнут пик потребления угля и нефти, а к 2000 г. прогнозируется такой же пик по природному газу.

Центр тяжести в энергопотреблении вновь начинает смещаться в сторону восполняемых источников, таких как атомная энергия, энергия солнца и воздуха.

На рис. 1 по одному из прогнозов [1] дано изменение доли различных источников энергии в общем энергопотреблении на последующие 110 лет, показывающее, что такие наиболее высокоэнергетические органические горючие, как нефть и газ, свое ведущее значение утратят и на первое место выйдет группа восполняемых источников энергии. При этом надо учитывать и то, что общее удельное энергопотребление на одного человека непрерывно растет. Так, если сейчас при общей численности населения Земли около 5 млрд человек в среднем на одного человека в год потребляется 2,2 т условного топлива (в т. ч. в США – 12, в ФРГ и СНГ – 6, в развивающихся странах – 0,2), то уже к 2000 г. эта средняя цифра достигнет 3,0 т условного топлива на 1 человека в год (при ожидаемой численности населения Земли 6,5 млрд человек).

Сказанное иллюстрируют данные табл. 1, из которых видно, как быстро в соответствии с прогнозом возрастает доля АЭС в выработке энергии.

Тем не менее, оценивая эту таблицу, следует заметить, что к 1990 г. экологические проблемы широкого использования АЭС (проблемы захоронения отходов, возможные мелкие и крупные аварии типа чернобыльской) заставили пересмотреть оптимистические прогнозы, и, возможно, до конца XX в. темпы внедрения АЭС снизятся (хотя остаются заманчивыми энергетические выгоды: 1 кг урана-235 имеет теплотворную способность в 3 млн раз выше, чем 1 кг условного органического топлива).

Нефть и углеводородный газ известны человечеству уже несколько тысячелетий. Первоначально нефть собирали из есте-

Таблица 1. **Доля АЭС в выработке энергии**

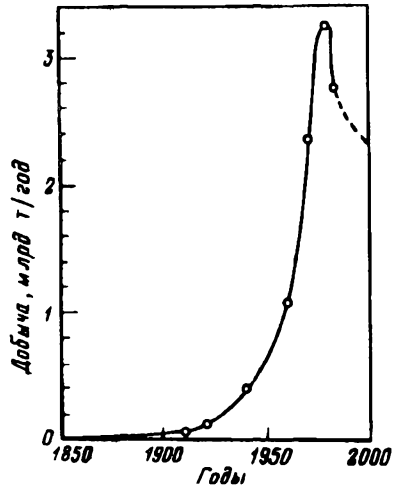
Показатель	Годы		
	1980	1990	2000*
Суммарная мощность электростанций мира, млн кВт	2150	4000	7000
В том числе АЭС	300	1400	3300
Отпуск электроэнергии всеми станциями мира, млрд кВт · ч	9300	17000	30000
В том числе АЭС	1800	8500	20000
То же, в %	19	50	67

*Прогноз.

ственных углублений в земле, куда она просачивалась из земных недр; в дальнейшем в таких районах стали рыть колодцы, в которые приток нефти был облегчен и из которых нефть легко было извлечь на поверхность в больших количествах. Наиболее древние, относящиеся к началу XVII в. и значительные по размерам колодцы были обнаружены в районе Баку. Глубина этих колодцев достигала 10–20 м, а количество извлекаемой из них нефти составляло несколько тысяч тонн в год.

В середине прошлого столетия была начата добыча нефти из скважин, после того как в США (штат Пенсильвания) полковник Э. Дрейк, пробурив первую нефтяную скважину, получил из нее фонтанирующий поток нефти. С этого времени берет свое начало период быстрого наращивания объемов добычи нефти, особенно после появления таких массовых потребителей, как двигатели внутреннего сгорания.

Примерно к тому же времени относятся первые нефтяные скважины на Апшеронском полуострове в районе Бибиэйбата, пробуренные Ф.А. Семеновым. В первые 50 лет рост добычи нефти в мире не был быстрым (рис. 2) и к концу XIX в. достиг лишь 50–70 тыс. т/г. Период бурного ("взрывного") роста добычи нефти в мире приходится лишь на 50-летний период – с 1925–30 гг. по 1975–80 гг., когда он возрос с 0,2 млрд т/г. до 3,2 млрд т/г. (т. е. в 16 раз). Столь же быстро добыча стала падать с начала 80-х годов, что явилось следствием многих причин, при этом одна из основных – резкое отставание прироста разведанных запасов нефти от темпов ее добычи и быстрое наращивание добычи природного газа. Рис. 3 иллюстрирует динамику добычи нефти в бывшем СССР и США за 45 лет и прироста разведанных начальных извлекаемых запасов (НИЗ) нефти. Можно заметить, что в США, начиная с 50-х годов, а в бывшем СССР – с 70-х годов прирост таких запасов начал резко отставать от добычи нефти, т. е. часть добываемой нефти не восполнялась новыми разведанными ее запасами.



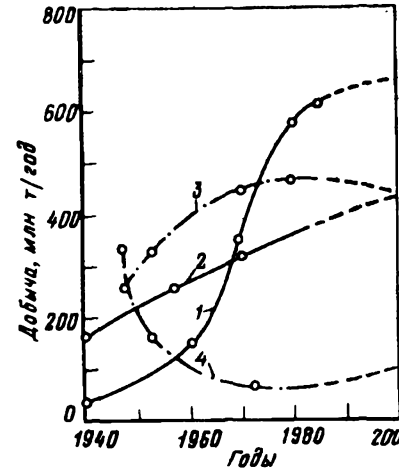


Рис. 2. Динамика добычи нефти

Рис. 3. Динамика добычи нефти (*1, 3*) и прироста ее начальных извлекаемых запасов (*2, 4*);
1 и *2* – бывший СССР; *3* и *4* – США

Общая укрупненная картина запасов природных органических горючих на Земле приведена в табл. 2. Видно, что извлекаемые запасы газа соизмеримы с запасами нефти, а с учетом запасов высоковязких нефтей и природных битумов намного превышают запасы нефти. Таким образом, если уровень мировой добычи нефти останется на многие годы на отметке 2–2,5 млрд т/г., то общие запасы нефти обеспечивают потребность в ней на период не менее 100 лет.

За последние 10–20 лет быстро наращивается добыча природного газа. При общих его запасах 130–140 трлн м^3 (т. е. около 100–110 млрд т) мировая добыча сейчас составляет около 2,2 трлн м^3/т (около 1,8 млрд т/г). В 94-м году добыча газа в странах СНГ составила 730 млрд м^3/г. (в том числе в России – 580 млрд м^3/г).

По запасам нефти и природного газа Россия занимает одно из первых мест на Земле, однако районы их залегания расположены в зонах с суровыми климатическими условиями, мало приспособленными для урбанизированного обитания человека. Это районы Крайнего Севера и Восточной Сибири, шельфы прилегающих к этим районам морей, где добыча нефти и газа сопряжена с большими трудностями как технического, так и социального характера. Добытые из недр нефть и газ требуется транспортировать на огромные расстояния в густонаселенные

Таблица 2. **Мировые запасы природных горючих ископаемых, млрд т**

Наименование	Количество	
	общее	извлекаемое
1. Нефть	220–280*	90–92
В том числе:		
Ближний Восток	–	50
СНГ, КНР	–	12
Латинская Америка	–	11
Африка	–	8
Северная Америка	–	5
остальные страны	–	6
2. Природный газ	100–110*	90–95*
3. Высоковязкие нефти	330	Нет данных
4. Природные битумы	250–400	60–180
5. Уголь	10750	600–650
В том числе:		
СНГ	5700	140
США	2900	100
КНР	1000	80
Западная Европа	600	125

*По разным источникам.

районы страны, что, в свою очередь, связано с огромными капитальными и эксплуатационными затратами.

Возрастающий дефицит нефти и газа выдвинул на первый план задачу использования высоковязких нефтей и природных битумов, которые ранее не рассматривались как конкурирующие источники химического сырья и как горючее. Уже с начала 80-х годов во многих странах начали вести интенсивные работы по добыче таких нефтей и битумов, подготовке их к переработке, разрабатывались технологии их химической переработки. Каждый из этих этапов принципиально отличается от соответствующих этапов добычи и переработки обычных нефтей, и поэтому вовлечение в энергохимический баланс страны высоковязких нефтей и природных битумов будет означать переход на новый научно-технический уровень в этой области.

Добыча и переработка нефти представляет собой многостадийный и сложный комплекс различных технологий. Началом этого комплекса является поисково-геологический этап (рис. 4), задача которого – поиск промышленных месторождений нефти и детальная их геологическая разведка с подсчетом запасов нефти и газа.

Разведанное месторождение сдается в промышленную эксплуатацию, которая предусматривает:

бурение оптимальной для каждого месторождения сетки эксплуатационных скважин;

сбор и транспорт добываемой нефти и газа на групповую замерную установку (ГЗУ);

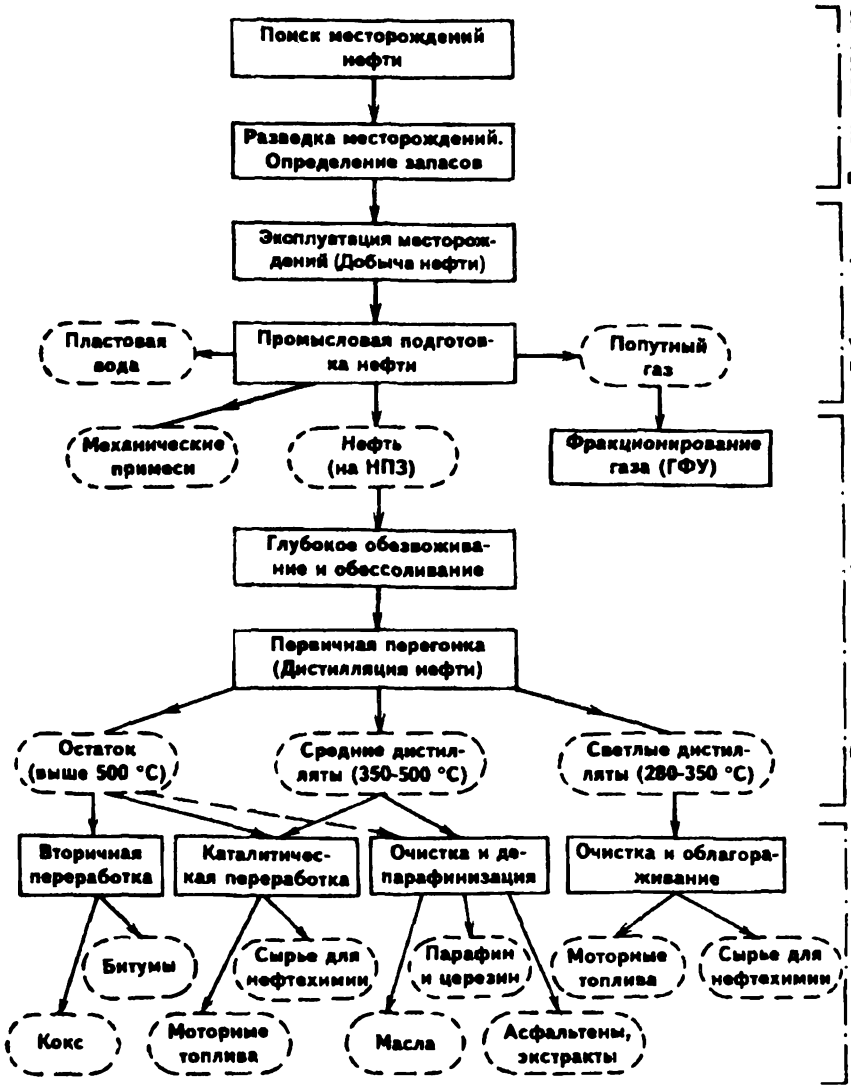


Рис. 4. Общая схема поиска, добычи и переработки нефти

промысловую подготовку нефти, включающую отделение попутного газа, механических примесей, воды и минеральных солей. После такой подготовки нефть готова для транспортирования и направляется на переработку на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ), а попутный газ – на фракционирование на газоперерабатывающие заводы (ГПЗ).

Переработка нефти на НПЗ состоит, если рассматривать укрупненно, из двух стадий – первичной переработки нефти и вторичной переработки дистиллятов, полученных на первой стадии.

Задача первичной переработки нефти – разделить нефть на отдельные фракции (дистилляты) без изменения их природного химического состава, она включает два этапа технологии – глубокое обезвоживание и обессоливание нефти и собственно дистилляцию нефти на фракции. При этом получаемые дистилляты составляют три группы продуктов – светлые дистилляты (3–4 фракции, выкипающие в интервале от 25–30 °С до 350 °С), средние дистилляты (2–3 фракции, выкипающие от 350 °С до 500 или 550 °С) и остаток (гудрон), кипящий выше 500–550 °С.

Вторичная переработка указанных дистиллятов – это комплекс различных технологических процессов, улучшающих качество этих дистиллятов или обеспечивающих получение новых, вторичных дистиллятов за счет изменения химического состава исходных нефтяных фракций. Конечными продуктами процессов вторичной переработки являются компоненты товарных нефтепродуктов (моторных топлив, масел, парафинов), сырье для нефтехимического синтеза, битумы, кокс и др.

На современных НПЗ существует и третья, не показанная на схеме стадия – процессы нефтехимической переработки вторичных дистиллятов, – которая включает, например:

получение поверхностно-активных веществ из жидких парафинов нефти;

производство мономеров для получения синтетического каучука;

получение различных растворителей и ароматических углеводородов C_6–C_8.

История переработки нефти насчитывает около двух столетий. Первые сведения о перегонке нефти в кубе и ее осветлении, т. е. получении светлой фракции керосина (как тогда он именовался – "фотогена") относятся к середине XVIII в. В 1745 г. в районе Ухты был построен первый куб для перегонки нефти. По своим масштабам это производство было ничтожным, но большинство историков рассматривают его как начальный момент в истории мировой и отечественной переработки нефти.

Позднее, в 1823 г., в районе г. Моздока на Северном Кавказе братья Дубинины – Василий, Герасим и Макар – соорудили кубовую установку для перегонки нефти, добываемой из колодцев в районе станицы Вознесенской на Терском хребте [2]. Сведения об этом важном для истории событии впервые опубликовал С.И. Гулишамбаров (Горный журнал. № 4. 1880 г.). Это произ-

водство функционировало более 20 лет с ежегодной выработкой нескольких десятков тонн керосина для освещения при вместимости куба по нефти около 500 л. Легкая бензиновая фракция при этом терялась (сжигалась), остаток перегонки (мазут) частично использовали как колесную смазку, а остальное – также сжигали.

С 1837 г. горный инженер Воскобойников [3] начал производить кубовую перегонку нефти в районе Баку, где она очень быстро развивалась. К 1869 г. таких перегонных установок (как их называли – "заводов") уже насчитывалось более 20. В 1874 г. на 123 таких установках было выработано 80 тыс. т керосина.

В Англии керосин из нефти начали получать с 1848 г., а с 1860 г. такое производство стало развиваться и в США.

В 1882 г. Д.Рокфеллером была основана фирма "Стандарт Ойл", ставшая впоследствии крупнейшим в мире предприятием по добыче и переработке нефти.

В последней четверти XIX в. (1876–78 гг.) внимание русских ученых было привлечено к остаточной фракции перегонки нефти – мазуту, из которого на основе идей Д.И. Менделеева было начато производство смазочных масел ("олеонафты"). Они были получены впервые инженером В.И. Рагозиным и после демонстрации на Всемирной Парижской выставке в 1878 г. нашли широкое применение.

Важным этапом в технологии перегонки нефти явился переход в 1885–86 гг. от единичных перегонных кубов периодического действия к кубовым батареям непрерывного действия (рис. 5), позволявшим разделить нефть в непрерывном режиме сразу на 3–5 фракций с различными пределами кипения. Создатели этих батарей – инженеры А.Ф. Инчик, В.Г. Шухов и И.И. Елин. В 1890 г. В.Г. Шухов и С.П. Гаврилов получили патент на нефтеперегонную установку принципиально нового типа – трубчатую, у которой непрерывный нагрев нефти осуществлялся в трубном змеевике печи, а разделение испарившейся нефти на фракции – в специальных тарельчатых колоннах.

Суть этого гениального изобретения лежит в основе всех современных установок первичной перегонки нефти.

Как отмечалось выше, на начальных этапах перегонки нефти легкие фракции нефти (до 150–180 °С) сжигались как ненужный побочный продукт, и даже к началу XX в. ситуация в этом отношении не изменилась. Так, по сохранившимся документам в 1902 г. только в Грозном было сожжено (уничтожено) около 70 тыс. т бензина.

Ситуация резко изменилась с появлением первых автомобилей и других транспортных средств, снабженных двигателями

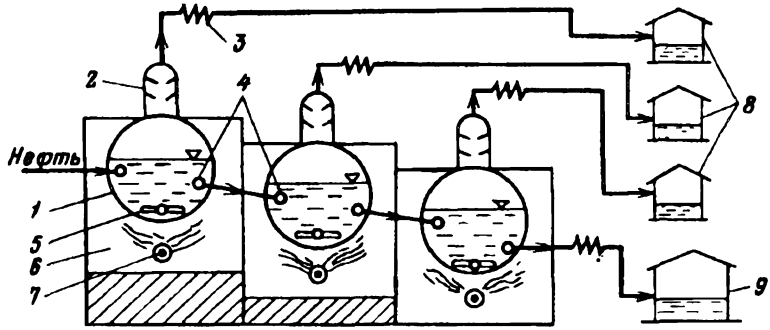


Рис. 5. Схема 3-кубовой установки перегонки нефти:
1 – куб; *2* – дефлегматор; *3* – конденсатор; *4* – переточные трубы; *5* – маточник ввода водяного пара; *6* – топка; *7* – форсунка; *8* – приемники дистиллятов; *9* – приемник остатка (мазута)

внутреннего сгорания. Потребность в бензине стала нарастать, и это немедленно отразилось на технологии переработки нефти, где наряду с керосином стали получать моторное топливо – бензин. Еще больший импульс такому развитию технологии дало быстрое развитие авиации: появились методы вторичной переработки остатка от перегонки нефти, в частности, термический крекинг мазута с получением значительного количества бензина.

Решающая роль в становлении и развитии отечественной нефтепереработки, кроме отмеченных выше, принадлежит таким ученым, как Л.Г. Гурвич [4], издавший фундаментальный труд "Научные основы переработки нефти", А.А. Летний, разработавший процесс пиролиза нефтяного сырья и выпустивший первый учебник по переработке нефти, К.В. Харичков, разработавший способ холодного фракционирования нефтяных дистиллятов, а также А.Н. Саханову, М.Д. Тиличееву, С.Н. Обрядчикову, А.В. Фросту и Л.Д. Нерсесову, внесшим большой вклад в развитие теоретических основ и технологии термического крекинга.

Велика роль и таких выдающихся ученых-химиков, как И.Д. Зелинский, Б.А. Казанский, Б.Л. Молдавский, Г.Д. Камушер, разработавших основы широко используемых сейчас процессов переработки нефтяных дистиллятов – каталитического крекинга и каталитического риформинга.

В науку о химии нефти и использовании различных групп углеводородов, входящих в ее состав, неоценимый вклад внесли крупные русские ученые И.Д. Зелинский, В.В. Марковников, К.В. Харичков, С.С. Наметкин, А.А. Курбатов, М.И. Коновалов, А.Ф. Добрянский и др. Благодаря их фундаментальным трудам уже к началу 40-х годов отечественная нефтепереработка была

современной развитой отраслью индустрии, и это сыграло важную роль в достижении победы в Великой Отечественной войне.

В послевоенный период быстрое восстановление нефтеперерабатывающей промышленности и высокие темпы ее развития за 1950–1980 гг. стали возможными благодаря самоотверженному труду рабочих и инженеров промышленных предприятий, а также научным работникам крупных нефтяных исследовательских институтов – ВНИИ НП (Москва), ГрозНИИ, БашНИИ, ИНХП АН АзССР, ВНИИ углеводородного сырья (Казань) и проектных институтов – ВНИПИнефть, Грозгипронефтехим, Азгипронефтехим, Башгипронефтехим, Горькгипронефтехим, ВНИИПКнефтехим и др.

Данное учебное пособие посвящено вопросам изучения состава нефти и газа, свойств получаемых продуктов, а также технологии их первичной переработки. В нем изложены общие сведения о поисках и разведке месторождений нефти и газа, а также промысловой их добыче, подготовке и транспорте на переработку.

Рассмотрены методы определения и интерпретации состава нефти и газа – компонентный, фракционный, химический (элементный и углеводородный), их информативность и использование при исследованиях нефти и разработке технологий переработки.

Большое место уделено физико-химическим свойствам нефти и ее фракций, являющихся базовой характеристикой как исходной нефти, так и продуктов ее переработки. Кратко описаны методы их экспериментального и расчетного определения, характер взаимозависимостей, потребительское значение.

В связи с тем, что вся технология переработки нефти (как первичная, так и вторичная) базируется на использовании разнообразных методов разделения сложных углеводородных смесей, в книгу помещен раздел, дающий краткие принципиальные сведения о таких процессах, как перегонка и ректификация, абсорбция, кристаллизация, экстракция, термодиффузия, адсорбция, хроматография и др. Эти сведения призваны дать общие представления о процессах разделения и облегчить усвоение последующего материала по всем разделам технологии нефти и газа. Одна из глав посвящена описанию систем классификации нефтей и организации их унифицированных исследований. Там же приведена характеристика основных групп нефтепродуктов, получаемых из нефти и газа, – топлив, масел, парафинов, битумов, растворителей и т. д., их назначение, области применения, кратко рассмотрены способы их получения. Дается перечень определяющих для каждой группы физико-химических свойств и их значение для химмотологии.

Рассмотрение технологии переработки углеводородного сырья начинается с рассмотрения вопросов переработки природного газа. Кроме общей характеристики всех первичных углеводородных газов, в книге даются материалы по подготовке газа к переработке, принципиальные схемы и режимы очистки его от вредных примесей различными методами и утилизации сероводорода. Описаны схемы глубокой осушки и отбензинивания газа, а также стабилизации газового конденсата.

Технология первичной переработки нефти освещена в двух главах – подготовка нефти к переработке и технология ее дистилляции. Вопросы подготовки нефти включают рассмотрение характеристик водно-нефтяных дисперсных систем и методов их разрушения, методы и технологические схемы обезвоживания и обессоливания обычных и высоковязких систем, а также стабилизацию нефтей.

Глава по технологии первичной перегонки (дистилляции) нефти посвящена общим принципам простой перегонки и ректификации, в ней дано описание схем установок атмосферной и атмосферно-вакуумной перегонки нефти, а также режимов работы основных аппаратов этих установок. Здесь же даются сведения о материальном балансе переработки нефти на АВТ, характеристиках качества получаемых дистиллятов, четкости их разделения и о путях дальнейшего использования. В этой главе рассмотрены также технологические расчеты основных аппаратов АВТ (ректификационных колонн, трубчатых печей и теплообменных аппаратов), вопросы контроля и автоматизации работы этого оборудования.

Современные АВТ уже не строятся как обособленные установки только для первичной дистилляции нефти, а комбинируются с вторичными процессами очистки и переработки получаемых на АВТ дистиллятов. В связи с этим в двух главах кратко рассмотрены все те процессы, которые в той или иной степени комбинируются с АВТ.

В первой из этих глав изложены материалы по вторичной перегонке, очистке и облагораживанию химического состава дистиллятов АВТ. В частности, описаны процессы получения узких бензиновых и дизельных фракций методами вторичной четкой ректификации дистиллятов нефти, процессы очистки первичных дистиллятов от вредных примесей (щелочная и кислотная очистка, демеркаптанизация, осушка и гидроочистка), а также процессы облагораживания химического состава и крекинга дистиллятов (депарафинизация, ароматизация, гидродеароматизация и каталитический крекинг).

В главе, посвященной путям дальнейшего совершенствования технологии первичной перегонки нефти, даны принципи-

альные схемы углубленной перегонки нефти на АВТ, в которых сокращены энергозатраты на перегонку, а также схемы комбинированных установок, включающих блоки перегонки нефти или мазута.

Отдельная глава книги посвящена экологическим проблемам технологии первичной перегонки нефти, приведены характеристики вредных для окружающей среды отходов АВТ (водные стоки, углеводородные и дымовые газы и др.), а также рассмотрены пути утилизации и обезвреживания этих отходов.

Последняя глава посвящена описанию устройства и вопросов эксплуатации основных аппаратов и оборудования АВТ – ректификационных колонн, трубчатых печей, теплообменных аппаратов, технологических емкостей и машинного оборудования.

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОИСКЕ, ДОБЫЧЕ, ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ И ТРАНСПОРТЕ НЕФТИ И ГАЗА

1.1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ; ЕЕ СКОПЛЕНИЯ В НЕДРАХ ЗЕМЛИ

Интерес к вопросу о происхождении нефти возник у человека, вероятно, с момента обнаружения им этой маслянистой жидкости, выходящей из недр Земли. Более 200 лет назад ученые пытались найти разгадку этой тайны. В частности, наш великий соотечественник М.В. Ломоносов в 1752–55 гг. высказал гипотезу о неорганическом происхождении нефти в земной коре, которую изложил затем в своей знаменитой работе "О слоях земных" (1763 г.). В последующем многие крупные ученые – сторонники этой гипотезы – развивали ее в теорию (А. Гумбольдт, П. Бертло, Д.И. Менделеев, В. Соколов), не получившую, однако, подтверждения практикой и всеобщего признания. Тем не менее в последние годы известный отечественный ученый А.С. Эйгенсон, используя современные данные, приводит доказательства неорганической гипотезы происхождения нефти.

Параллельно с неорганической гипотезой ученые высказывали органическую концепцию происхождения углеводородов нефти, основанную на геохимических превращениях веществ органического мира [3, 5].

Пожалуй, первой наиболее серьезной попыткой экспериментального подтверждения такой концепции около ста лет назад явились опыты крупного немецкого химика К. Энглера по получению углеводородов из животного жира. При температуре 420 °С и давлении 10 атм (1013250 Па) им было получено из рыбьего жира около 60% масла, состоявшего на 90% из углеводородов метанового ряда (от пентана и выше). Позднее (в 1912 г.) К. Энглер высказал предположение о существенной

роли природных алюмосиликатов (глин) в генезисе нефти из жиров органического происхождения в недрах Земли. Спустя 10 лет японский ученый Кобаяси экспериментально подтвердил это предположение.

За последние 75–80 лет из непрерывной цепи научных гипотез, предположений и экспериментальных данных окончательно сформировалась органически-миграционная теория происхождения нефти на Земле. В ее становление большой вклад внесли крупные отечественные ученые А.Д. Архангельский, И.М. Губкин, В. Соколов, Н.Б. Вассоевич и др.

В кратком популярном изложении органическую концепцию происхождения нефти отражает схема, приведенная на рис. 1.1.

Исходным в генезисе нефти исторически является органический мир крупных водоемов, среда которых насыщена планктоном, водорослями, микроорганизмами и мелкими животными. Погибая, все они образуют слой донного ила (сапропель), в котором начинается первый биохимический этап – преобразование органических жиров и углеводов в углеводороды, углекислоту CO_2 и воду. По мере уплотнения сапропеля и формирования осадочной породы (с погружением морского дна) происходит второй этап (диагенез) и начинается третий – катагенез. В этот период прекращаются биохимические процессы и начинают интенсивно развиваться химические превращения органического вещества под действием повышающихся температур и давлений (термодеструктивные и термокаталитические процессы). Продуктами этих процессов являются метан и жидкие углеводороды, рассеянные в минеральной породе осадка (микронефть). Соотношение газа и нефти меняется с глубиной погружения осадочной породы, и на глубинах 7–8 км обнаруживается только газ (3-й этап на рис. 1.1).

Завершающим этапом является формирование нефтяного месторождения из рассеянной в нефтематеринской породе микронефти в результате ее первичной и вторичной миграции.

Вопрос о миграции нефти и газа в земной коре и формировании таким путем их крупных скоплений имеет очень важное значение для повышения эффективности (результативности) поисково-разведочных работ на нефть и газ.

Недра Земли сформированы различными типами горных пород, относящимися к трем категориям: магматические, осадочные и метаморфические, т. е. образовавшиеся из первых двух под воздействием высоких температур и давлений на больших глубинах.

Горные породы, которые могут являться вместилищами нефти и газа, специалисты называют коллекторами. Максимальными коллекторными свойствами обладают осадочные породы (пес-

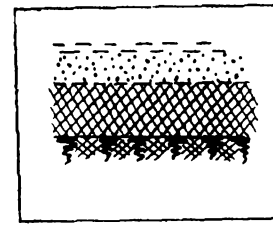
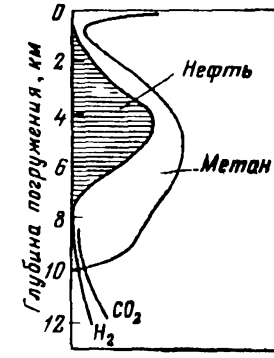
Этапы	Происходящие процессы	Схема
Исходный этап	Осаждение планктона Образование донного гнилостного ила (сапропель), рассеянного в среде минеральных частиц	1
1-й – биохимический этап	Уплотнение сапропеля и его разложение бактериями, поглощающими кислород из окружающей среды. Начало образования легких углеводородов метанового ряда, CO_2, H_2O и незначительного количества тяжелых углеводородов	2 
2-й – Диагенез	Превращение осадка в осадочную породу по мере погружения морского дна	
3-й – Катагенез (термокаталитический)	Гибель микроорганизмов и затухание биологических процессов. Преобладание химических превращений вещества под действием высоких температур и давлений. Разложение сложных соединений органического вещества с образованием углеводородов По мере роста глубины погружения меняется соотношение образующегося газа и рассеянной нефти (микронефти)	3 

Рис. 1.1. **Схема генезиса нефти (органическо-миграционная теория)**

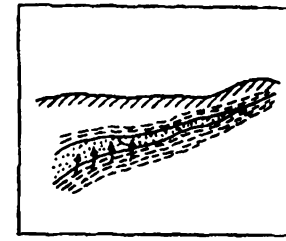
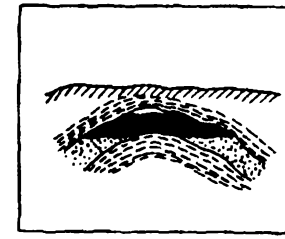
Этапы	Происходящие процессы	Схема
4-й – Концентрация микронефти в скоплении: а) первичная миграция	Выжимание микронефти вместе с газом и водой из нефтематеринских пород (глины, известняки) под действием больших пластовых давлений (по мере погружения) в вышележащие пористые породы (песчаники и др.)	4 
б) вторичная миграция	Скопление нефти в пористых пластах в моменты тектонических перестроек за счет гравитационных и других сил. Начало формирования нефтяного месторождения (по И.М. Губкину)	5 

Рис. 1.1 (окончание)

чаники, глины, известняки, мергели и т. д.), в которых, по имеющимся данным, сосредоточено более 99% известных сейчас человеку скоплений нефти и природного газа.

Важнейшими характеристиками коллекторных пород являются их пористость и проницаемость.

Пористость – доля объема пор (в %) в единице объема породы, она колеблется в широких пределах в зависимости от типа пород и форм пор (пустот). Так, в известняках пористость составляет от 0,6 до 30% (трещины, мелкие пустоты), в песчаниках – от 6 до 50% (межзерновые поры), в метаморфических породах – десятые или сотые доли процента.

Проницаемость горной породы определяет ее пропускные, фильтрующие свойства, и поэтому это свойство имеет важное значение как в процессах миграции нефти и газа, так и в процессе их добычи, т. е. извлечения из Земли. Единица проницаемости (Дарси) – это проницаемость такой пористой среды, через 1 $см^2$ поперечного сечения которой при ее толщине 1 см и перепаде давления 0,1 МПа за 1 с проходит 1 $см^3$ жидкости вязкостью 1 мПа · с.

Вместилищами нефти и газа в Земле могут быть коллектор, природный резервуар и ловушка. По Н.Е. Еременко [6], термины эти означают:

коллектор – горная порода, обладающая способностью вмещать нефть и газ и отдавать их при разработке;

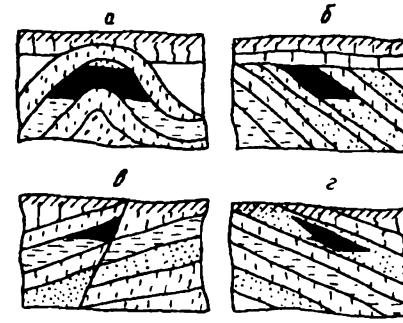


Рис. 1.2. Типы ловушек с нефтью и газом:

а – сводная (антиклинальная); *б* – стратиграфическая экранированная; *в* – тектонически экранированная; *г* – литологически экранированная

природный резервуар – природная емкость для нефти, газа и воды, обусловленная соотношением коллектора с плохо проницаемыми породами;

ловушка – часть природного резервуара, в котором может установиться равновесие между газом, нефтью и водой. Ловушки, в свою очередь, разделяются (рис. 1.2) на структурные и неструктурные (стратиграфические, литологические и др.).

Крупные скопления углеводородного сырья называют *месторождениями*. Месторождение называют газовым, если оно содержит только газ, состоящий не менее чем на 90% из метана.

Газоконденсатным считается месторождение, из газа которого при снижении давления до атмосферного выделяется конденсат (0,1–0,5 кг/м^3) тяжелых углеводородов (выкипающих иногда до 300–400 °С).

Месторождение, содержащее главным образом нефть, называют нефтяным (или нефтегазовым, если над залежью нефти имеется газовая шапка).

1.2. ПОИСК И РАЗВЕДКА НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Поскольку скопления нефти и газа непосредственно связаны с геологическим строением недр Земли, изучение этого строения и составление геологических карт регионов лежит в основе всех методов поиска нефти и газа. Геологоразведочный процесс обычно состоит из двух этапов – поискового и собственно разведочного.

Поисковый этап – это комплекс работ по сбору данных о геологическом строении с использованием не разрушающих недра методов. В число таких методов входят измерения физических свойств горных пород – скорости распространения в них упругих колебаний (сейсморазведка), плотности, магнитных свойств, электропроводимости, а также изучение химического состава подземных вод вблизи поверхности Земли. Наибольшее применение получила сейсморазведка, т. е. измерение скорости распространения продольной взрывной волны в толще горных

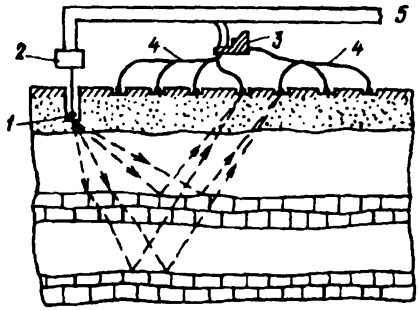


Рис. 1.3. Принципиальная схема сейсморазведки:
1 – заряд взрывчатки; *2* – взрывная машинка; *3* – сейсмостанция; *4* – полевой кабель; *5* – линии связи

пород, схематично показанная на рис. 1.3. В определенной точке на небольшой глубине производится взрыв заряда взрывчатки, вызывающий глубинные колебания горных пород. Отраженные от различных слоев упругих горных пород волны этих колебаний регистрируются расставленными по специальной сетке полевыми приборами (сейсмоприемниками) и записываются в виде сейсмограмм с одновременной фиксацией меток времени. Полученные данные затем обрабатывают с помощью ЭВМ и на основе полученных результатов расчетов составляют глубинную карту залегания пород с различными свойствами, по которой судят о возможности залегания нефтеносных пластов.

В основе магниторазведки лежит изучение аномалий магнитного поля Земли, связанных с различиями магнитных свойств горных пород. Эти аномалии, измеряемые у поверхности Земли, отражают существование в ее недрах складчатых структур или массивов плотных кристаллических пород. Магниторазведка – высокопроизводительный и экономичный метод, для реализации которого используется современная летательная техника, включая космические аппараты.

На основе геофизических методов исследования Земли строят структурные карты (аналогичные картам рельефа земной поверхности), отображающие ее глубинное строение, в том числе предполагаемые ловушки.

Геохимические методы, как правило, дополняют геофизические. С их помощью проводится газовая съемка (определение микроконцентраций углеводородных газов в припочвенном слое воздуха), микробиологическая съемка (выявление в почве микроорганизмов, питающихся углеводородами), а также изучение химического состава подземных вод, выходящих на поверхность Земли.

Все описанные выше первичные методы поиска нефтегазовых месторождений могут составить лишь научную базу для обоснования мест возможного присутствия таких месторождений. Однозначно доказать их наличие может только **геологическая разведка**, в частности **бурение разведочных скважин**.

Бурение разведочных скважин впервые было произведено в середине XIX столетия и сейчас является основным способом

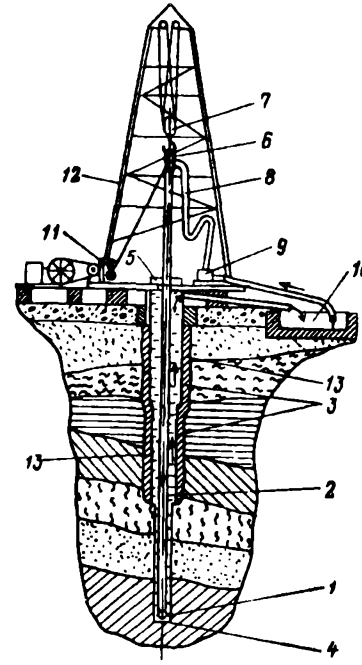


Рис. 1.4. Схема установки для бурения скважины:

1 – долото; *2* – бурильная колонна; *3* – обсадные трубы; *4* – забой скважины; *5* – ротор; *6* – вертлюг; *7* – полиспаст; *8* – напорный шланг; *9* – насос глинистого раствора; *10* – резервуар-отстойник раствора; *11* – лебедка; *12* – буровая вышка; *13* – цементированное затрубное пространство

окончательной разведки месторождений углеводородов и последующего определения их запасов.

Разведка недр Земли на большие глубины (глубины современных нефтегазовых скважин составляют 3–6 км, а в отдельных случаях – 10 км и более) является сложным и дорогостоящим технологическим процессом. Бурение одной скважины длится месяцы и даже годы, при этом используется сложное и тяжелое буровое оборудование и очень часто – в труднодоступных для нормального обитания человека местах.

На первом этапе разведки по определенной сетке пробуривают структурные скважины глубиной 500–700 м с целью составления надежных структурных карт строения геологических пластов на этих глубинах. Затем приступают к бурению разведочных скважин на определенные проектом глубины, где ожидаются скопления нефти и газа. Задача разведочного бурения – однозначно доказать наличие месторождения нефти или газа и установить их запасы.

Бурение скважины (разведочной или эксплуатационной) производится с помощью долота *1* (рис. 1.4), насаженного на конец колонны бурильных труб *2*. В зависимости от твердости горных пород это могут быть перьевые долота (типа сверл – для мягких пород), для более твердых – трехшарошечные или одношарошечные долота. Шарошка – это вращающаяся на своей оси деталь долота (типа конусной шестерни или шара), снабженная на внешней поверхности множеством зубьев из очень твердых сплавов. В последние годы в связи с производством искусственных алмазов роль таких зубьев выполняют мелкие кристаллы технических алмазов (алмазные долота). Долото имеет специальные каналы для подачи в забойную зону *4* скважины промывочной жидкости для смыва из-под зубьев частиц скалываемой породы. Скалывание происходит за счет осевой нагрузки от колонны *2* и вращения долота, при котором шарошки, перекатываясь по забою, дробят разбуриваемую породу.

Вращение долота осуществляется специальными двигателями либо с поверхности земли, либо непосредственно в призабойной зоне.

В первом случае двигатель вращает ротор *5*, который вращает всю колонну труб *2*, подвешенную через вертлюг *6* на полиспасте *7*. В этом случае для вра-

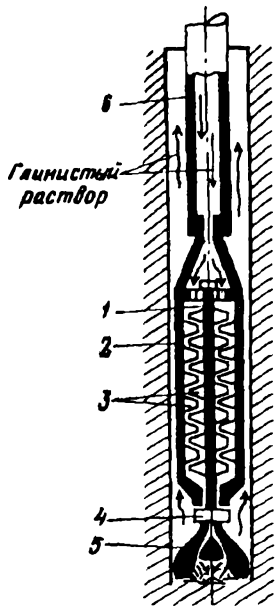


Рис. 1.5. Схема турбобура:
1 – вал ротора; *2* – статор; *3* – вращающиеся и неподвижные лопатки; *5* – крепление долота; *5* – долото; *6* – колонна бурильных труб

щения долота приходится вращать всю многокилометровую (3–5 км) колонну, что связано с целым рядом трудностей и сложностей (большие неполезные затраты энергии, износ труб о стенки скважины, "прихват" труб и др.).

Во втором случае долото приводится во вращение двигателем, прикрепленным к нижнему торцу бурильной колонны труб, которая в этом случае не вращается и служит лишь подвеской и для подачи промывочной жидкости в призабойную зону скважины.

Наибольшее распространение получил гидротурбинный двигатель (турбобур), созданный инженерами М.А. Капелюшниковым, П.П. Шумиловым, Р.А. Иоаннесяном, Э.И. Тагиевым, М.Г. Гусман (рис. 1.5).

К неподвижной колонне *6* жестко прикреплен статор *2*, внутри которого на опорных подшипниках вращается вал ротора *1*, имеющий много (до 100) рядов профилированных лопаток *3*. Такие же, но неподвижные направляющие лопатки расположены по окружности статора *2*. Промывная жидкость проходит под большим давлением в кольцевом пространстве между статором и ротором и, создавая на лопатках ротора крутящий момент, вращает его (обычный принцип работы турбин) и вместе с ним прикрепленное к нему узлом *4* долото *5*. Промывная жидкость, пройдя лопатки, далее через полый вал ротора поступает в промывочные отверстия долота и сильной струей вымывает из забойной зоны скалываемую породу, унося ее затем вверх, на поверхность земли.

В качестве промывочной жидкости при бурении скважин применяют глинистые растворы. Для этого используют специальные (обычно бентонитовые) глины, которые с водой дают высокодисперсные растворы, близкие к коллоидным. Такие растворы не расслаиваются и могут транспортировать достаточно крупные частички разбуриваемой горной породы (чем ближе раствор по структуре к гелю, тем более крупные частицы может он транспортировать). Для снижения водоотдачи в глинистый раствор часто добавляют специальные присадки (сульфитщелочная барда, кальцинированная сода, продукты переработки угля или торфа и др.).

Глинистый раствор при бурении выполняет несколько очень важных функций, таких как:

промывка забоя скважины от частиц породы и охлаждение бурового инструмента;

транспортирование разбуриваемой породы на поверхность Земли;

привод двигателя (при бурении турбобуром);

обмазка стенок скважины и защита их от разрушения;

закупорка пористых (трещиноватых) пород, через которые проходит скважина, и предотвращение попадания из них в скважину пластовых вод и газов;

уравновешивание больших пластовых давлений недр Земли, которые с каждым километром глубины возрастают на 10 МПа (а в отдельных аномальных случаях на 15 МПа и больше).

Кроме того, к глинистому раствору добавляют специальные утяжелители для доведения его плотности до 1,6–2,0 кг/дм^3 вместо 1,2 для обычного раствора. В качестве утяжелителей используют железистые минералы (магнетит, гематит), барит, концентрат колошниковой пыли. Такой раствор с утяжелителями применяют в том случае, если давление в скважине оказывается аномально высоким или в призабойной зоне раствор начинает насыщаться прорывающимися в него газом или нефтью.

Конструкция скважины при бурении подчинена определенным правилам. Вначале строят устье скважины. Для этого выкапывают шурф глубиной 6–8 м (до устойчивых пород). В него опускают обсадную трубу, а пространство между ней и стенкой шурфа заливают бутобетоном. Эта труба выполняет в дальнейшем функции направляющей. Наверху устья скважины устанавливают превентер – устройство, предотвращающее выброс глинистого раствора из скважины в случае ее неожиданного фонтанирования.

При проходке первых 50–400 м стенки скважины обычно состоят из наиболее непрочных (рыхлых) пород, и для предотвращения их обвала в этот участок скважины опускают обсадную трубу (поз. *3* на рис. 1.4), а затрубное пространство цементируют (*13*). Такое крепление скважины осуществляют и в дальнейшем, причем чем глубже, тем меньшего диаметра применяется обсадная труба (и соответственно буровой инструмент). Последняя обсадная труба называется эксплуатационной колонной.

В процессе бурения долото интенсивно изнашивается – истираются или выкрашиваются кромки режущих зубьев, и его необходимо заменять. Проходка одним долотом, оснащенным зубьями из твердых сплавов, составляет в зависимости от степени твердости пород от 10 до 40 м.

При проходке наиболее твердых пород (гранитов) используют алмазные долота, проходка которыми достигает 150–200 м.

После износа долота производят его замену. Для этого всю колонну бурильных труб поднимают из скважины лебедкой,

развинчивая ее в местах соединений (колонна состоит из соединенных между собой резьбой бурильных труб длиной 6–10 м). После замены долота бурильная колонна вновь свинчивается из тех же труб и опускается к забою. По мере углубления забоя к колонне привинчивают новые бурильные трубы. Таким образом, смена долота – это длительный и трудоемкий процесс (спуско-подъемная операция), при котором необходимо развинтить и вновь свинтить около 100 шт. бурильных труб на каждый километр глубины скважины (а современные скважины имеют глубину 3–6 км). Поэтому спуско-подъемные операции занимают бóльшую часть времени по сравнению с процессом активного бурения породы.

Последние 10–15 лет идет интенсивное освоение нефтяных месторождений шельфа морей, т. е. месторождений, лежащих под морским дном при глубине моря 100–120 м. Это обусловливает развитие нового направления в индустрии – бурение нефтяных скважин на море.

Технология морского бурения отличается от технологии сухопутного бурения только методом установки (фиксации) буровой вышки и уплотнения устья скважины. Вышку устанавливают в этих случаях на буровой платформе, которая может быть двух типов:

жестко опирающаяся на морское дно несколькими мощными колоннами и располагающаяся над водной гладью (опорные колонны забиваются в дно на 4–5 м);

полузатопляемая платформа, которая может действовать как при расположении на дне моря глубиной до 30 м, так и на плаву в водах глубиной до 180 м.

Последний тип платформ широко используют при бурении в водах Северного моря, в Мексиканском заливе, у берегов Африки (Нигерия), в Персидском заливе.

При бурении с такой платформы первоначально устанавливают обсадную трубу, соединяющую платформу с дном. Ее вводят в дно на возможно бóльшую глубину, чтобы предотвратить поступление морской воды в скважину. Далее бурение ведут обычными методами. Обслуживающий персонал и все необходимые материалы и топливо для буровой доставляют водным путем и вертолетами.

По окончании проводки (бурения) скважины до проектной глубины осуществляют операцию, называемую **исследованием скважины**, с целью определения точного расположения продуктивных (нефтегазоносных) горизонтов. Для этого в скважину, заполненную буровым раствором, после извлечения буровых труб на кабеле опускают специальный прибор – зонд, измеряю-

щий кажущееся электрическое сопротивление горных пород или потенциал собственной поляризации. Наземная каротажная станция фиксирует значения этих величин и точную глубину (по длине кабеля), на которой они получены. В результате получают каротажную диаграмму, по которой судят о расположении продуктивных пластов.

Следующим этапом является **опробование пластов путем прямого притока нефти**. Для этого в скважину опускают эксплуатационную обсадную колонну, которую цементируют в определенных интервалах, намеченных по каротажной диаграмме. Затем в эту колонну опускают специальное простреливающее устройство, устанавливаемое против ожидаемого продуктивного пласта, и с его помощью эксплуатационная колонна простреливается пулями. Пули перфорируют стенки колонны на определенной высоте и проникают в толщу пласта, создавая каналы, по которым облегчается приток нефти и газа из пласта.

Следующей операцией является **освоение скважины** с целью создания условий для притока нефти. Для этого постепенно начинают уменьшать плотность глинистого раствора, разбавляя его водой (снижать гидростатическое давление столба жидкости в скважине) до полной замены глинистого раствора на воду. При снижении давления в скважине нефть (газ) из пласта через перфорации начинает поступать в ствол скважины, постепенно вытесняя воду, и выходит на поверхность. Чтобы сделать этот процесс безопасным и контролируемым (особенно при аномально высоких пластовых давлениях), устье скважины плотно закрывают крышкой, прикрепленной болтами к фланцу верхней обсадной трубы. Через эту крышку в скважину пропускают эксплуатационную колонну труб, а снаружи к ней крепят систему труб и задвижек (фонтанная арматура) и выходной штуцер, через который из скважины отбирается нефть.

Если через штуцер начала выходить нефть, приступают к комплексу работ по определению количества нефти в единицу времени (дебит скважины), количества выделяющегося из нее попутного газа в $м^3$ на 1 тонну нефти (газовый фактор скважины), количества выносимой из пласта воды и качества всех этих компонентов.

1.3. МЕТОДЫ РАЗРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Промышленную ценность разведываемого месторождения характеризуют его запасы, которые, в зависимости от степени разведанности, относят к обнаруженным (достоверным) и предполагаемым (прогнозным) скоплениям углеводородов.

Достоверные запасы подразделяют на 4 категории: А, В, C_1 и C_2, из которых А + В + C_1 называют промышленными, их подсчет базируется на притоках нефти и газа в разведочных скважинах в пределах выявленной ловушки. Проекты разработки месторождений базируются на запасах категории А + В + C_1.

Запасы C_2 (предварительно оцененные) служат основой для постановки дальнейших поисковых работ на месторождении.

Предполагаемые запасы относят к двум категориям: перспективные (C_3) и прогнозные (Д:$Д_1$ + $Д_2$), характеризующие перспективы нефтегазоносности отдельных геологических структур данного региона.

В зависимости от величины запасов месторождения делят на мелкие (менее 10 млн т нефти или менее 10 млрд $м^3$ газа), средние (соответственно 10–30 млн т и 10–30 млрд $м^3$), крупные (30–300 млн т и 30–500 млрд $м^3$) и уникальные, или гигантские (более 300 млн т и более 500 млрд $м^3$).

После завершения разведки месторождения и установления запасов приступают к его разработке, т. е. к комплексу мероприятий, которыми можно воздействовать на процесс эксплуатации залежи и управлять им.

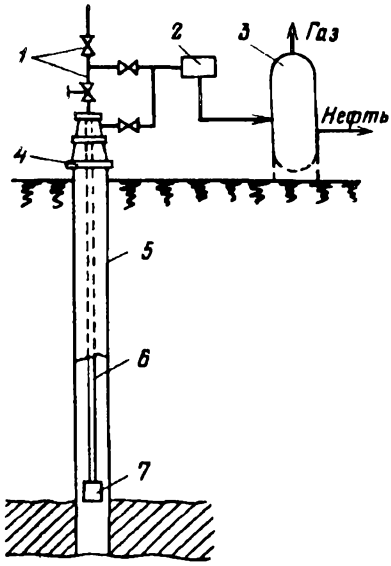
Разработку ведут экспериментальными скважинами, располагающимися по определенной сетке на территории месторождения. Шаг скважин в этой сетке и их общее число зависят от многих факторов и, в частности, от энергетического режима залежи, геологического строения, физико-химических свойств пластовой нефти и пород коллекторов, и др.

Извлечение нефти из скважин связано с затратами энергии на ее подъем из недр Земли на поверхность. Источником этой энергии может служить как потенциальная энергия недр Земли, так и энергия, источники которой на поверхности Земли.

По характеру проявления потенциальной энергии недр Земли все режимы залежей нефти принято разделять на следующие: водонапорный, упругий (или упруговодонапорный), газонапорный (или газовой шапки), режим растворенного газа и гравитационный режим.

Водонапорный режим: нефть подпирается пластовыми водами, гидростатическое давление которых позволяет вытеснить нефть в скважину и из нее на поверхность.

При упруговодонапорном режиме источником энергии служат упругие силы горных пород и воды. Несмотря на малые коэффициенты сжатия пород и содержащихся в них нефти и воды при больших массах всей толщи горных пород запасенная энергия оказывается большой и достаточной для длительного вытеснения нефти из скважин.



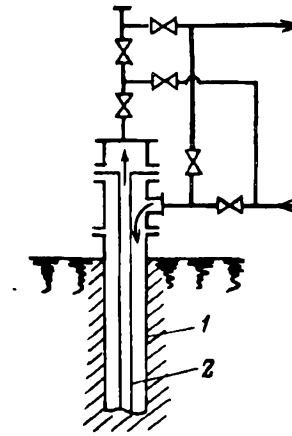


Рис. 1.6. Схема фонтанной добычи нефти:
1 – фонтанная арматура; *2* – штуцер; *3* – сепаратор; *4* – фланец; *5* – эксплуатационная колонна; *6* – насосно-компрессорные трубы; *7* – башмак

Рис. 1.7. Схема газлифтной добычи нефти:
1 – эксплуатационная колонна; *2* – насосно-компрессорные трубы

Газонапорный режим создается за счет энергии сжатого в газовой шапке газа, расширяющегося по мере добычи нефти.

В режиме растворенного газа источником энергии является сжатый и растворенный в нефти газ, который при снижении давления в направлении к скважине, расширяясь, вытесняет нефть.

Гравитационный режим – это вытеснение нефти под действием гидростатического столба самой нефти, и поэтому проявляется он в круто падающих нефтяных пластах.

За счет одного из указанных выше проявлений запасенной в недрах потенциальной энергии часто добыча нефти в начальный период эксплуатации месторождения производится фонтанным методом (рис. 1.6).

Нефть по насосно-компрессорным трубам через штуцер *2* вытесняется в сепаратор *3*. Весь блок фонтанной арматуры рассчитан на высокое давление (десятки мегапаскалей). Штуцер – это массивный стальной блок с каналом диаметром 5–20 мм, по которому выходит из скважины нефть. Подбором штуцера с соответствующим диаметром канала устанавливают заданный отбор

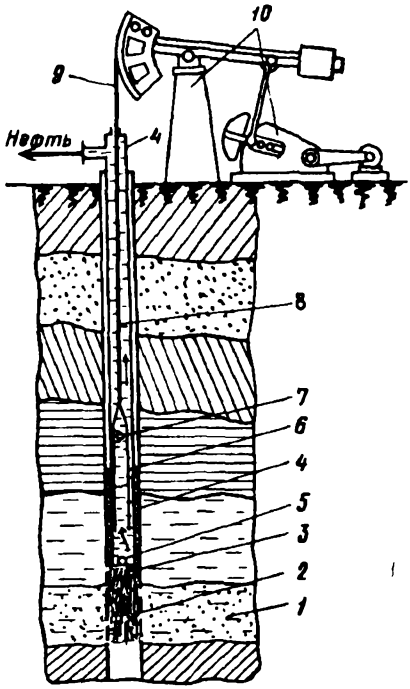


Рис. 1.8. Схема глубинно-насосной добычи нефти:

1 – продуктивный пласт; *2* – перфорированный участок обсадной колонны; *3* – обсадная колонна; *4* – напорная труба подъема нефти; *5* – всасывающий клапан; *6* – пустотелый плунжер; *7* – нагнетательный клапан; *8* – штанга; *9* – трос; *10* – маятниковый насос-качалка

нефти из скважины. По мере падения пластового давления также заменяют штуцер на другой, с бóльшим диаметром канала, для того чтобы поддержать стабильным количество добываемой нефти. Фонтанная добыча нефти обычно длится недолго, до момента, когда потенциальная энергия недр не позволяет вытолкнуть столб нефти на поверхность. После этого переходят на добычу нефти за счет затрат энергии на поверхности Земли, и в первую очередь – компрессорным (газлифтным) методом. Головка скважины в этом случае обвязывается по схеме, показанной на рис. 1.7. Энергоносителем служит легкий углеводородный газ (метан–этан), закачиваемый компрессором в кольцевое пространство эксплуатационной колонны.

Сжатый газ в башмаке (поз. *7* на рис. 1.6) смешивается с нефтью, и образовавшаяся газированная нефть поднимается на поверхность за счет разности гидростатических давлений негазированной и газированной нефти. Такой метод эффективен в случаях, когда высота столба негазированной нефти достаточно высока.

Если давление недр снижается настолько, что столб нефти в скважине под его действием невысок (ниже уровня земли), переходят на механическую откачку нефти из скважины глубинными насосами (рис. 1.8).

На поверхности Земли устанавливается привод к таким насосам (станок-качалка *10*), придающий возвратно-поступательное движение вдоль оси скважины тросу *9*, скрепленному со штангой *8*. Плунжер насоса *7* движется в напорной трубе *4*: при движении вверх открывается клапан *5*, заполняется нефтью подплунжерное пространство, а из подплунжерного пространства нефть выталкивается из скважины; при движении вниз клапан *5* закрыт, и нефть из подплунжерного пространства через открытый клапан *7* переходит в надплунжерное.

Глубинный насос может быть и с электроприводом. В этом случае центробежный многоступенчатый насос с электромото-

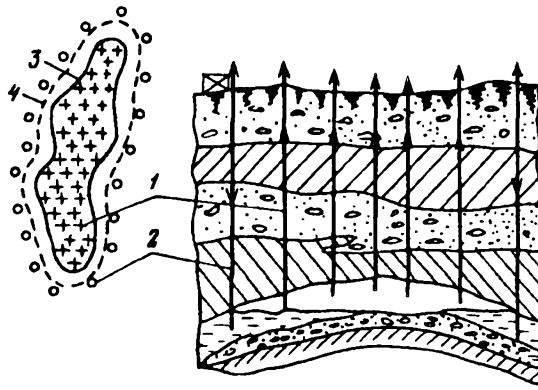


Рис. 1.9. Законтурное заводнение:
1 – нефтяные рабочие скважины; *2* – нагнетательные водяные скважины; *3* и *4* – внутренний и внешний контуры нефтеносной площади

ром герметичного исполнения на электрокабеле опускают в скважину, и с уровня продуктивного пласта он качает нефть на поверхность по напорной трубе. Наиболее энергетически выгодным методом добычи нефти является фонтанный, который не требует наземных затрат энергии.

Невелики внешние затраты энергии на тонну добываемой нефти и при компрессорном методе. Поэтому для того чтобы удлинить срок добычи нефти этими методами, применяют различные способы искусственного поддержания внутрипластового давления на достаточном уровне. Наиболее распространенный из них – это законтурное или внутриконтурное заводнение нефтяной залежи. Законтурное заводнение (рис. 1.9), применяемое для небольших по площади нефтяных месторождений, заключается в закачке воды через серию водяных напорных скважин *2* в нефтяной пласт за его внешним контуром нефтеносности, в слой пластовой воды. Это позволяет создать под нефтяным слоем пласта повышенное по сравнению с естественным горным давление и вытеснить за счет этого нефть на поверхность Земли.

Для крупных по площади месторождений, кроме законтурных, ряд нагнетательных водяных скважин действует и внутри сетки рабочих скважин на самом месторождении (внутриконтурное заводнение).

С учетом всех мер по искусственному поддержанию пластового давления и мер вторичного воздействия на продуктивный пласт (гидроразрыв пласта, кислотное и другие виды физико-химических воздействий на призабойную зону скважин) извлечь из нефтяного пласта удается в лучшем случае около 40–45%

нефти. Остальное количество нефти с помощью современных методов и технических средств извлечь невозможно. Особенно сложной является добыча высоковязких нефтей, приток которых к забою скважин затруднен из-за их высокой вязкости (малой текучести). Соответственно, заметно ниже для таких нефтей и доля извлекаемой нефти (20–25%). Для интенсификации добычи высоковязких нефтей применяют специальные методы, такие как термическое воздействие на призабойную зону пласта (закачка в пласт горячего газа или горячей воды, прогрев этой зоны специальными нагревателями), а также подземный взрыв, эффект действия которого близок к гидроразрыву пласта.

Для извлечения из недр Земли очень вязких нефтей (природных нефтебитумов) применяют шахтный метод.

1.4. ПРОМЫСЛОВАЯ ПОДГОТОВКА НЕФТИ И ГАЗА

Добываемая из нефтепромысловых скважин нефть, строго говоря, нефтью является лишь частично, поскольку вместе с ней из скважины выносятся:

углеводородный газ, называемый попутным газом; он растворен в нефти и механически смешан с нею, количество его составляет от 10 до 300 $нм^3/т$ нефти и называется газовым фактором скважины;

пластовая вода в количестве от 5 до 90% на нефть, сильно минерализованная (до 10 г/л минеральных солей), причем чем дольше эксплуатируется скважина, тем больше воды содержит добываемая нефть в виде эмульсии;

механические примеси (до 1% на нефть), состоящие из песчинок пластовой породы, выносимых нефтью из пласта, и незначительного количества кристалликов минеральных солей, окалины и др.

В задачу промысловой подготовки нефти входит отделение от нефти основной части этих примесей и доведение ее качества по содержанию примесей до требований ГОСТа на нефть, готовую к переработке.

На рис. 1.10 показана общая схема сбора, транспорта и подготовки нефти на современном нефтепромысле большого по площади месторождения.

Вся система закрыта и работает под избыточным давлением устья скважины около 1 МПа.

От определенной группы (куста) скважин нефть поступает на несколько автоматизированных групповых замерных установок (АГЗУ), где дебит каждой из скважин измеряется путем попеременного подсоединения через клапан *2* этой скважины к мерной емкости *4* После этого нефть проходит первую ступень сепарации *5*, где отделяются основное количество попутного газа и механиче-

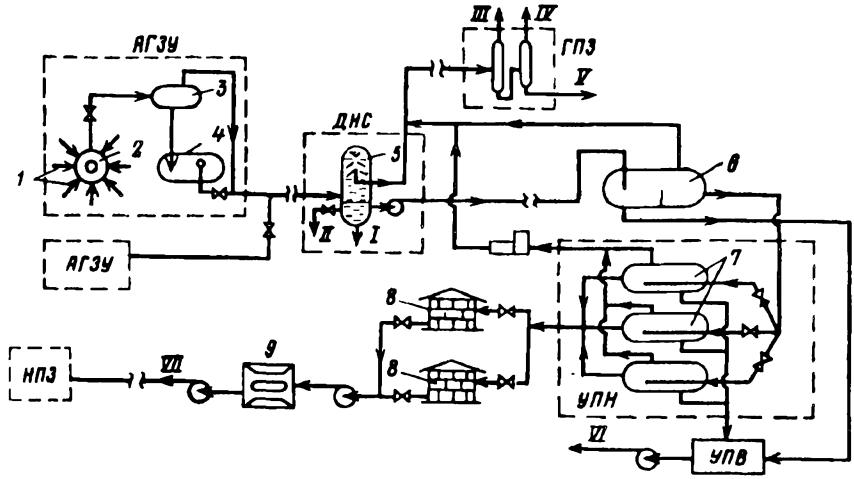


Рис. 1.10. Схема сбора и подготовки нефти на промысле:
АГЗУ – автоматизированная групповая замерная установка; ДНС – дожимная насосная станция; ГПЗ – газоперерабатывающий завод; УПН – установка подготовки нефти; УПВ – установка подготовки воды; НПЗ – нефтеперерабатывающий завод; *1* – нефть из скважины; *2* – клапан-переключатель, *3* – газоотделитель; *4* – мерная емкость; *5, 6* – газосепараторы первой и второй ступени; *7* – электродегидраторы; *8* – резервуары; *9* – установка сдачи нефти; *I* – вода; *II* – механические примеси; *III* – сухой газ, *IV* – сжиженный газ; *V* – газовый бензин; *VI* – очищенная от нефти вода; *VII* – подготовленная к переработке нефть

ские примеси. Газ направляется в ректификационные колонны ГПЗ на разделение. Нефть с пластовой водой и остатками газа поступает в сепаратор-делитель 2-й ступени сепарации *6*, где отделяются отстаивающаяся вода и часть газа, а водонефтяная эмульсия поступает в электродегидраторы *7* установки подготовки нефти (УПН). Здесь с помощью деэмульгаторов при повышенной до 100–120 °С температуре от нефти отделяется вода до остаточного содержания не более 1% и соответственно снижается содержание минеральных солей до 20–300 мг/л. Такая нефть считается подготовленной для ее переработки на НПЗ, и поэтому она через установку сдачи нефти *9* откачивается по магистральному нефтепроводу на переработку.

При добыче легких нефтей, когда количество остающегося в ней растворенного углеводородного газа составляет более 0,8-1,0% (мас.), для снижения потерь легких углеводородов C_1–C_5 в процессе транспорта (перекачки, заполнения резервуаров, налива в цистерны и др.) нефть до сдачи на НПЗ подвергают стабилизации. Подробнее вопросы стабилизации нефти рассматриваются в гл. 7.

Вода, отделяемая от нефти и поступающая на УПВ, как правило, используется для заводнения пластов, т. е. вновь закачивается в недра Земли в технологических целях (в смеси с наземными водами рек, озер).

К воде, закачиваемой в пласт, предъявляют следующие требования:

она не должна содержать больших количеств механических примесей и соединений железа;

она не должна содержать сероводород, углекислый газ (диоксид углерода) и органические примеси (водоросли, бактерии);

вода должна быть химически инертной к пластовым жидкостям.

Для удовлетворения этих требований на УПВ имеются специальные водоочистные устройства, позволяющие за счет отстоя, добавки коагулянтов и реагентов очистить воду до требуемой кондиции.

Попутный нефтяной газ, отделяемый в сепараторах, состоит главным образом из углеводородов от метана до гексана (преимущественно это пропан, бутан, пентан). В виде примесей в этом газе могут находиться сероводород, диоксид углерода (углекислый газ) и водяные пары. Поскольку наличие этих примесей придает газу коррозионно-активные свойства, газ подвергают очистке от них (см. главу 6).

Для очистки от сероводорода и углекислого газа применяют твердые поглотители – сухой метод очистки [когда содержание примесей невелико – до 0,5% (мас.)] или жидкие поглотители – абсорбция (когда содержание примесей больше 0,5%). В качестве твердых поглотителей – адсорбентов – используют смесь гидроксида железа, древесных опилок и гашеной извести.

При абсорбционной очистке применяют этаноламины. Для осушки газа до точки росы порядка $-10 \div -20$ °С применяют абсорбцию воды диэтиленгликолем. Для более глубокой осушки используют адсорбцию активированным углем или цеолитами.

Очищенный от вредных примесей попутный газ направляют на ГПЗ. О подготовке высоковязких нефтей см. гл. 7.

1.5. ТРАНСПОРТ И ХРАНЕНИЕ НЕФТИ И ГАЗА

Подготовленную на нефтепромысле нефть транспортируют на НПЗ одним из следующих видов транспорта – трубопроводным, железнодорожным и водным (морским или речным).

Трубопроводный транспорт нефти – наиболее экономичный и экологически предпочтительный вид транспорта. В настоящее время действует очень большое число различных по пропускной способности и протяженности нефтепроводов как региональных, так и межгосударственных. Диаметр труб современных крупных нефтепроводов достигает 1,2–1,4 м, скорость движения нефти по ним – до 1,5 м/с, общая протяженность – до 5–6 тыс. км.

Такие нефтепроводы с комплексом подземных и наземных сооружений называют магистральными. Они включа-

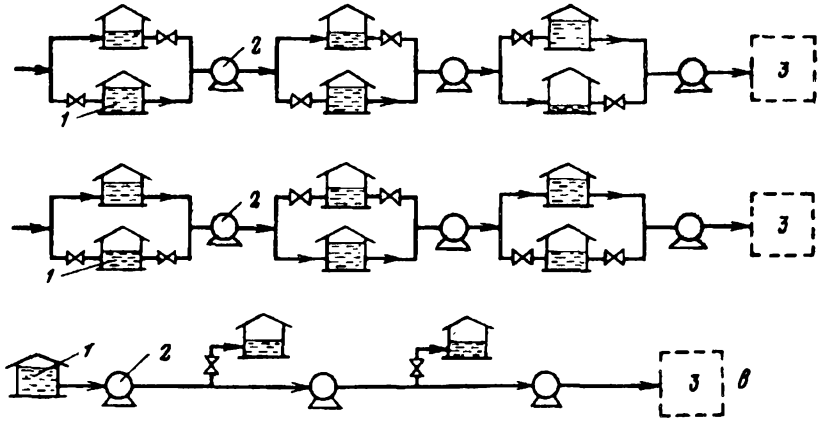


Рис. 1.11. Схемы перекачки нефти – постанционная (*а*), транзитная через резервуар (*б*) и из насоса в насос (*в*):
1 – резервуары; *2* – насосы; *3* – потребители

ют: собственно трубопровод, проложенный под землей или на ее поверхности, насосные перекачивающие станции, резервуарные парки при этих станциях, установки для подогрева нефти (если она высокозастывающая), линии связи по всей трассе нефтепровода, устройства защиты труб от коррозии, противопожарные средства и др.

Существуют два типа схем перекачки нефти по трубопроводам – постанционная и транзитная, схематично показанные на рис. 1.11.

При постанционной перекачке (*а*) нефть поступает в одни резервуары станции, а откачивается насосом дальше – из других, предварительно заполненных резервуаров.

При транзитной перекачке через резервуар нефть откачивается из того же резервуара, куда поступает с предыдущей насосной станции (*б*), т. е. резервуары выполняют здесь роль буферных емкостей.

Возможен случай транзитной перекачки непосредственно из насоса в насос (*в*), когда резервуары являются резервом емкости на аварийные случаи.

При необходимости подогрева нефти при насосных станциях строят специальные нагреватели (печи), с помощью которых в резервуарах поддерживается такая температура, которая обеспечивала бы достаточную текучесть нефти до следующей станции. Это связано со значительными затратами энергии на перекачку нефти, но в определенных условиях они неизбежны (например, перекачка нефти по Трансаляскинскому нефтепроводу в США

или перекачка мангышлакской нефти, имеющей температуру застывания +20 ÷ +25 °С).

Перекачивающие насосные станции устанавливают на расстоянии 100–150 км друг от друга. Давление, развиваемое насосами такой станции, составляет около 5–8 МПа.

Железнодорожный транспорт. Несмотря на значительные преимущества трубопроводного транспорта, большое количество нефти и основное количество нефтепродуктов перевозится железнодорожным транспортом.

Эта система транспорта по железным дорогам включает специальные вагоны-цистерны, наливные и сливные эстакады с соответствующим насосно-резервуарным хозяйством.

Вагоны-цистерны представляют собой 4- или 8-осную тележку с установленным на ней резервуаром вместимостью соответственно 60 и 120 м^3. Цистерны бывают обычного исполнения (для легкотекучих нефтей и светлых нефтепродуктов) и специального исполнения (для вязких или высокозастывающих нефтей и нефтепродуктов), они снабжены теплоизоляцией, рубашками для подогрева и другими устройствами. Цистерны обычного исполнения, в свою очередь, изготавливают для сжиженных газов (на рабочее давление до 1,6 МПа), для легколетучих нефтепродуктов и нефтей (на рабочее давление до 0,4 МПа) и остальных – малолетучих, но маловязких нефтепродуктов.

Наливная эстакада – это своего рода железнодорожный причал, куда подается состав из 20–40 (или более) цистерн для их заполнения. Она состоит из проложенного вдоль железнодорожного пути коллектора с вертикальными стояками, число которых равно числу заполняемых цистерн. Каждый стояк имеет запорную задвижку и поворотный П-образный "хобот" с гибким шлангом на свободном конце. При наливе "хобот" поворачивают так, чтобы завести шланг в верхний люк цистерны, открывают задвижку и заполняют цистерну так, чтобы ее цилиндрический резервуар был полностью занят жидкостью и уровень ее находился в верхнем колпаке цистерны. После этого задвижку закрывают, шланг выводят из люка, "хобот" поворачивают на 90° и люк герметично закрывают.

Наливные эстакады почти всегда специализированы, т. е. рассчитаны на налив только нефти или какого-либо одного вида нефтепродукта.

Сливная эстакада служит для приема перевезенной по железной дороге нефти или нефтепродукта. По устройству она почти такая же, как и наливная эстакада, но имеет и отличия. Слив нефти или нефтепродукта может быть верхний и нижний. При верхнем сливе откачка нефти или нефтепродуктов произ-

водится насосом через верхний люк цистерны с помощью описанного выше поворотного "хобота". Нефть подается в этом случае в общий резервуар, откуда направляется на переработку (а нефтепродукт – потребителю).

Нижний слив осуществляется через нижние спускные клапаны цистерн в приемный лоток (или поворотные приемные трубы), откуда жидкость самотеком поступает в промежуточный, расположенный ниже уровня земли, приемник, а из него насосом – в общий основной резервуар. Если нефть или нефтепродукт вязкие или застывающие, то перед сливом их разогревают в каждой цистерне (паром или другими теплоносителями) и затем сливают в лоток.

Железнодорожный транспорт отличается от трубопроводного большей универсальностью, т. е. возможностью доставки нефти в любую точку, где есть железная дорога и сооружена приемная эстакада. Однако он имеет ряд недостатков, среди которых большие затраты труда, времени и энергии на наливно-сливные операции, потери нефти и нефтепродуктов на этих операциях и соответственно загрязнение окружающей среды (воздуха и земли). Потери эти связаны с "дыханием" цистерн во время налива и слива, а также с розливами нефти и нефтепродуктов.

Водный транспорт. По своему принципу этот вид транспорта близок к железнодорожному: налив нефти в емкости, их перевозка и слив в месте потребления. Отличается он лишь устройством емкостей (морские или речные суда – танкеры, плавучие нефтяные резервуары) и характером перевозки (по воде вместо железной дороги).

Водные, главным образом морские, перевозки нефти начали интенсивно использовать после открытия богатейших залежей нефти на Ближнем Востоке, районами развитой нефтепереработки были в то время Северная Америка и Западная Европа. С тех пор этот вид транспорта нефти стал основным в международной торговле нефтью, и морские коммуникации, являющиеся международными артериями, достигли огромной протяженности (сотни тысяч километров). Соответственно возросла и грузоподъемность (водоизмещение) танкеров. Если первые из них строились водоизмещением 5–10 тыс. т, то в 70-е годы появились супертанкеры для перевозки 300–500 тыс. т нефти, построенные в Японии.

Танкерные перевозки нефти имеют большие преимущества перед железнодорожными. К ним относятся большие единичные емкости судна, относительная простота налива и слива, дешевизна и экологическая чистота (меньше потери на испарение и розливы). Тем не менее этот вид транспорта больше подвержен аварийности из-за морской стихии, и даже единичные

катастрофы танкеров приводят к непоправимым экологическим последствиям в результате розлива сотен тысяч тонн нефти.

Как и железнодорожный, морской транспорт включает в себя 3 звена – наливные морские причалы, транспортное средство (танкер) и сливные причалы в местах потребления. Наливные и сливные причалы могут быть в виде пристани (вдоль береговой кромки бухты) или пирса (когда он вдается в море). Они оборудуются системой гибких трубопроводов для соединения с причаленным танкером, насосной станцией для налива или откачки танкера и береговыми резервуарами для хранения нефти, откуда она по нефтепроводам затем направляется на нефтеперерабатывающий завод.

Танкер – основное звено этой системы – устроен следующим образом. Двойной стальной корпус судна по длине разделен на 3 части – носовую, среднюю и кормовую. Разделяющие эти части поперечные перегородки (каффердамы) представляют собой две стальные стенки на расстоянии 1,5 м друг от друга, полость между которыми заполнена водой.

В небольшой носовой части расположен сухогрузный трюм, в котором могут транспортироваться любые грузы, включая нефтепродукты в мелкой таре (бочках).

В кормовом отсеке располагается машинное отделение и, если необходимо, котельная для непрерывного подогрева перевозимой нефти с помощью змеевиков, по которым пропускается пар или горячая вода.

Основная часть судна – средняя – занята емкостями (танками) для нефти. Для этого корпус судна поперечными и продольными перегородками поделен на ячейки, в которые заливают нефть. Танки могут быть изолированы друг от друга, и тогда налив и слив нефти из них производится по системе трубопроводов, подключенных к каждому из них. При перепускной системе танки сообщаются между собой отверстиями на небольшом расстоянии от дна, и тогда откачка нефти из одного из них позволяет через эту систему отверстий откачивать нефть одновременно из всех. В средней части судна расположен насосный отсек, насосами которого нефть откачивается из танков.

Загруженный нефтью танкер имеет большую осадку (15–20 м), которая резко уменьшается после его разгрузки в порту прибытия. Чтобы сохранить устойчивость танкера в обратном рейсе, его осадку поддерживают за счет того, что в пустые танки закачивают забортную воду. Эта вода в порту налива нефти откачивается из танков в специальные резервуары и перед сбросом в море очищается от нефти.

Хранение нефти осуществляется на нефтепромыслах, в начальных, промежуточных и конечных пунктах протяженных

нефтепроводов, в местах налива и слива при железнодорожных и водных перевозках и на нефтеперерабатывающих заводах. Задача хранения в этих местах – сгладить неравномерность поступления и потребления нефти во времени (в течение суток или месяцев).

Для хранения нефти строят крупные наземные или подземные резервуары вместимостью 10–100 тыс. т каждый, входящие в комплекс установок и сооружений, называемый в целом нефтебазой.

В зависимости от вида нефтепродукта резервуары различаются своим устройством. Для нефтей и легких нефтепродуктов одно из назначений резервуаров – устранить потери углеводородов от испарения и "дыхания" (вытеснения паров при заполнении резервуара). Для этого строят резервуары с плавающей на поверхности нефти крышей, имеющей скользящее по стенкам резервуара уплотнение.

Для тяжелых нефтепродуктов с высокой температурой застывания и вязкостью резервуары оборудуются системой подогрева.

Транспорт газа осуществляется главным образом по трубопроводам (газопроводам) от мест его добычи и промысловой подготовки к потребителям.

Сжиженные газы транспортируются в специальных цистернах по железным дорогам или автомобилями. Существуют также специальные танкеры для перевозки сжиженных газов морским путем.

Магистральные газопроводы имеют большую протяженность (3–5 тыс. км) и составляют важную энергетическую сеть любой страны. Строятся они из труб диаметром до 1,4 м на давление до 10 МПа и имеют пропускную способность до 30 млрд $м^3$/год. Для перекачки газа на большие расстояния через определенные интервалы (80–120 км) строятся газокомпрессорные станции.

Хранение газа осуществляется с целью сглаживания неравномерности его потребления на местах. Природный газ хранят чаще всего в подземных хранилищах. Для этого используют структурные геологические ловушки, где газ может храниться под большим давлением без потерь его в смежные пласты. Чаще всего это подземные складки или купола, имеющие песчаные пласты, перекрытые плохо проницаемыми глинистыми отложениями. Газ в такие купола закачивают из магистрального газопровода, вытесняя тем самым имеющуюся в песчанике воду. Обычно в качестве хранилища выбирают геологическую структуру, где гидростатическое давление не превышает рабочее давление в газопроводе.

Герметичность выбранного подземного хранилища газа проверяют по изменению давления в пласте после закачки опытной

партии газа. Однако даже при использовании лучших вариантов хранилищ всегда наблюдаются потери газа, и это один из недостатков подземного хранения, с которым мирятся, поскольку наземное хранение больших (3–10 млн $м^3$) количеств природного газа невозможно.

Сжиженные газы хранят обычно на нефтебазах или в нефтепарках в специальных резервуарах, рассчитанных на высокое давление.

Глава 2

МЕТОДЫ ВЫРАЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НЕФТИ И ГАЗА

2.1. КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ

Выходящая из недр Земли по скважине на поверхность нефть не является только смесью углеводородов. Она выносит с собой попутный газ, воду и механические примеси – частички горной породы из призабойной зоны скважины. Поэтому под *компонентным составом* нефти понимают содержание в потоке, выходящем из нефтяной скважины, веществ, различающихся фазовым состоянием (жидкость, газ) и природой (органические или минеральные вещества). Все эти компоненты нефти взаимно нерастворимы, являются олеофобными и образуют дисперсную систему, которая может быть подвергнута разделению.

Количество этих примесей в нефти, выходящих из скважины, для разных месторождений различно и приводилось выше.

Рассмотрим кратко характеристики каждого из этих компонентов нефти (характеристика и свойства самой нефти подробно рассматриваются в гл. 3).

Попутный газ – легкая углеводородная часть нефти, выделяющаяся из нее в процессе снижения давления от пластового (десятки МПа) до давления в сепараторах установок промысловой подготовки нефти (около 1,0 МПа).

Выделение газа начинается уже в стволе скважины и затем продолжается на поверхности Земли в сепарирующих устройствах установок комплексной подготовки нефти.

Углеводородный состав попутного газа на каждой ступени его отделения устанавливается в соответствии с законами фазового равновесия сложных смесей и зависит от температуры и давления.

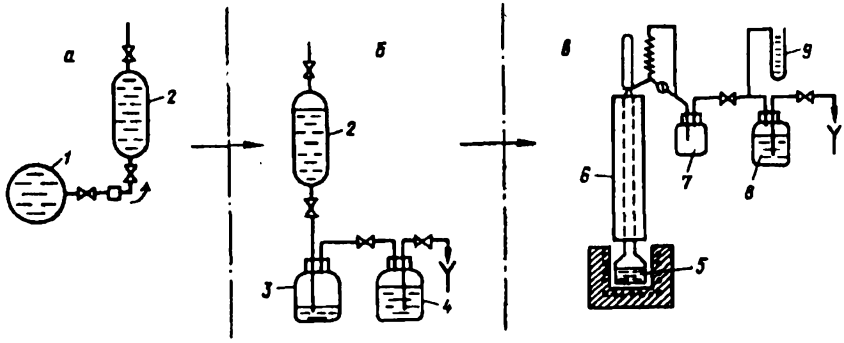


Рис. 2.1. Схема определения потенциального содержания углеводородов C_1–C_5 в нефти:

а – отбор пробы нефти; *б* – первая стабилизация; *в* – стабилизация дистилляцией; *1* – нефтепровод; *2* – герметичный проточный пробоотборник; *3* – сосуд для отбора пробы нефти на анализ; *4, 8* – сосуды для сбора и измерения количества газа; *5* – куб с пробой нефти из сосуда; *6* – колонна ректификации нефти (аппарат АРН-2); *7* – приемник жидкой головной фракции нефти; *9* – U-образный манометр

Средний состав нефтяных попутных газов нескольких известных нефтяных месторождений приведен в гл. 6 (см. табл. 6.3).

Однако даже после многоступенчатой сепарации пузырьков газа из нефти на промысле в ней остается в растворенном (абсорбированном) состоянии, а также в виде взвешенных мелких (до 20–50 мкм) пузырьков газа (образуя дисперсную систему нефть – газовая фаза) еще около 0,5–1,5% (мас.) углеводородов – от метана до пентанов. Газ отделяется от нефти в процессе высокотемпературной стабилизации на специальных нефтестабилизационных установках и затем в процессе первичной дистилляции нефти.

Для определения растворенных в нефти легких углеводородов C_1–C_4 (или C_1–C_5) существует целый ряд методов. Большинство из них хроматографические, позволяющие относительно быстро оценить содержание этих углеводородов непосредственно в нефти. Существует, например, стандартный метод определения содержания углеводородов C_1–C_6 в нефти (ГОСТ 13379-82) с помощью газового хроматографа. Однако точность этих методов невелика [15–30% (отн.)] и уступает более надежному, но требующему больших затрат времени дистилляционному способу определения [35] (рис. 2.1).

По этому способу нефть из нефтепровода *1* отбирают в герметичный сосуд (пробоотборник) *2*. Пробоотборник затем охлаждают до 20–25 °С и из него отбирают в герметичную склянку *3* пробу нефти на анализ. Выделяющийся при отборе углеводородный газ собирают в газометр *4*. В конце этой операции фиксируют массу отобранной в склянку нефти (взвешиванием) и объем газа в газометре *4*. Затем из склянки *3* пробу нефти загружают в куб *5* аппарата АРН-2 (ГОСТ 11011-85), фиксируют загруженное количество и присоединяют куб к

колонне *6* Медленно (5–10 °С в час) повышают температуру в кубе и выделяющийся при этом углеводородный газ собирают в газометр *8*, регулируя из него спуск воды так, чтобы показание манометра *9* удерживалось на нуле Газ продолжают отбирать в течение всего времени даже после того, как в приемник *7* начнет поступать легкая жидкая "головка" нефти При температуре верха колонны 65–70 °С отбор прекращают и фиксируют массу фракции н к – 70 °С в приемнике *7* и объем газа в газометре *8*

С помощью газовой хроматографии определяют углеводородный состав газов в газометрах *4* и *8* и жидкой фракции н к – 70 °С в приемнике *7*

Содержание углеводородов в нефти рассчитывают из соотношения [в % (мас.)]:

$$C_i = C_i^{(4)} \frac{V_г^{(4)}\rho_г^{(4)}}{G_н^{(3)} + V_г^{(4)}\rho_г^{(4)}} + C_i^{(8)} \frac{V_г^{(8)}\rho_г^{(8)}}{G_н^{(3)}} + C_i^{(7)} \frac{G_{гл}^{(7)}}{G_н^{(3)}}, \quad (2.1)$$

где C_i – концентрация искомого углеводорода в нефти (C_1, C_2, C_3 и т. д.), $V_г$ – объем газа (здесь и далее верхний индекс в скобках соответствует позициям сосудов на рис 2 1), л, $\rho_г$ – плотность газа, г/л, $G_н$ – масса нефти, г, $G_{гл}$ – масса головки н к – 70 °С, г

Пластовая вода является неизбежным спутником нефти. В процессе добычи нефти пластовая вода своим напором вытесняет нефть по порам горных пород в направлении к стволу скважины. В зависимости от структуры пор самого пласта, скорости притока нефти к скважине, вязкости нефти и других факторов приток воды к скважине вместе с нефтью может быть разным.

В начальный период обычно обводненность нефти очень мала, однако чем дольше эксплуатируется скважина, тем более обводненная нефть из нее отбирается.

В качестве примера приведены данные по месторождениям Западной Сибири [3]:

Годы	Количество добытой нефти, млн т/год	Количество добытой воды, млн т/год	Средняя обводненность нефти, % (мас)
1970	45	1,6	3
1973	88	10	11
1980	312	110	35

Таким образом, за 10 лет обводненность возросла более чем в 10 раз, и в 1980 г. достигла 35%.

Средняя обводненность нефтей в целом по России достигает около 50%, т. е. добыча пластовой воды составляет около 150 млн т/г.

В процессе добычи и промыслового транспорта нефти происходит интенсивное смешение нефти с пластовой водой и часть воды эмульгируется в нефти в виде мельчайших капель (диаметр от 10 до 1000 мкм), образуя водонефтяную эмульсию.

Значительная часть пластовой воды отделяется на промысловых установках в отстойниках УКПН, а часть ее, диспергиро-

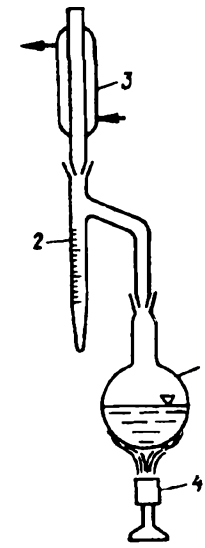


Рис. 2.2. Прибор для определения содержания воды в нефти:
1 – колба с нефтью; *2* – ловушка; *3* – обратный холодильник; *4* – нагреватель колбы

ванная в нефти, остается неотделенной, и эта дисперсная система "нефть – вода" разделяется далее специальными методами. Поскольку пластовая вода всегда сильно минерализована – содержит соли различных металлов, то задача глубокого отделения эмульгированной в нефти воды является одновременно и задачей снижения в ней содержания коррозионно-активных солей.

По своему составу пластовые воды нефтей различных месторождений очень сильно различаются, поскольку различны геохимические условия их залегания.

Одной из общепринятых характеристик степени минерализации пластовых вод является их *плотность* (d), которая может быть определена обычным взвешиванием либо расчетом по солености воды [34] (в г/см^3):

$$d = 145/(145 - n), \qquad (2.2)$$

где n – соленость воды в градусах Боме по ареометру

Нуль по шкале Боме соответствует дистиллированной воде при 15,6 °С (60 °F), а каждый градус – 1% (мол.) содержанию NaCl.

Зависимость плотности пластовой воды (в г/см^3) от концентрации в ней минеральных солей выражается соотношением

$$d = 1 + 0{,}00715S, \qquad (2.3)$$

где S – концентрация минеральных солей в воде, г/л.

Определение содержания воды в нефти проводится по ГОСТ 2477–65 методом выпаривания воды с легким растворителем при нагревании нефти. Для этого используется прибор, схематично показанный на рис. 2.2.

В колбу вместимостью 500 или 1000 мл помещают пробу нефти 100 (200) мл в смеси с таким же количеством растворителя, нерастворимого в воде (толуол или тяжелая бензиновая фракция 100–200 °С) При нагревании колбы пары воды и растворителя конденсируются в холодильнике *3*, и конденсат собирается в градуированной ловушке *2*, где вода и растворитель расслаиваются. Нагрев ведут до тех пор, пока визуально не прекратится увеличение высоты слоя воды в ловушке и растворитель не станет прозрачным.

Количество воды определяют как отношение массы воды, собравшейся в ловушке, к массе нефти, помещенной в колбу *1*.

Принятые за рубежом стандартные методы основаны также на перегонке (ASTM D-95/70) и центрифугировании (ASTM D1/796/68).

Минеральные соли в пластовой воде находятся практически полностью в растворенном состоянии.

По наиболее известной классификации [36] пластовые воды по химическому составу растворенных в них солей делят на хлоридно-кальциевые и щелочные. Первые, наиболее распространенные, содержат в своем составе смеси хлоридов натрия, магния и кальция (воды многих месторождений Башкортостана, Татарстана, Туркменистана, Азербайджана и др.).

Щелочные воды могут быть представлены хлоридощелочными и хлоридосульфатощелочными водами.

Хлоридощелочные воды содержат в основном хлориды и карбонаты в различных соотношениях и почти не содержат сульфатов.

Хлоридосульфатощелочные, наименее минерализованные воды содержат значительное количество сульфатов.

Содержание основных солей – хлоридов различных металлов [в % (отн.)] в пластовых водах существенно различается для разных месторождений:

Месторождение	$NaCl$	$MgCl_2$	$CaCl_2$
Самотлорское (Западная Сибирь)	59	6	35
Ромашкинское (Татарстан)	86	6	8
Арланское (Башкортостан)	56	10	34

Содержание хлоридов в нефти определяют по ГОСТ 21534–76 двумя методами – титрованием водного экстракта солей, выделенного из нефти, и неводным потенциометрическим титрованием нефти (для нефтей с содержанием хлоридов более 10 мг/л).

Механические примеси нефти представлены мелкими частичками горных пород, выносимых из скважины, а также частицами продуктов коррозии нефтепромыслового оборудования и плотных углеродистых образований (карбоидов) самой нефти. Они образуют с нефтью также дисперсную систему "нефть – твердое тело", разделение которой проводится методом отстаивания в сепараторах и отстойниках УКПН на промыслах. Небольшое (до 0,2%) количество этих примесей остается в нефти, идущей на переработку, и выделяется при более глубокой очистке нефти на нефтезаводах.

Содержание механических примесей в нефти определяют по ГОСТ 6370–83 методом фильтрования смеси образца нефти с легким углеводородным растворителем (бензин, толуол) с последующим взвешиванием высушенного на фильтре осадка.

Нижний порог чувствительности этого метода составляет 50 мг/кг [0,005% (мас.)].

Компонентный состав нефти в процессе ее очистки на промысле существенно меняется, и после очистки нефть сдается в переработку определенного конечного компонентного состава, который в соответствии с ГОСТ 9965–76 относят к четырем категориям (группам):

Группа	Содержание, не более		
	соли, мг/л	вода, % (мас.)	механические примеси, % (мас.)
I	40	0,2	0,05
II	300	1,0	0,05
III	1800	1,0	0,05
IV	3600	2,0	0,05

Совершенствование методов промысловой подготовки нефти обусловливает все увеличивающуюся долю нефтей, соответствующих категории I: в начале 90-х годов она составляла более 85% против 30–35% в начале 70-х годов. Доля нефтей группы IV в настоящее время стала ничтожно малой (около 1% против 25–28% в 70-х годах) и удерживается главным образом для нефтей высокосмолистых и высоковязких, отделение воды и солей из которых представляет собой очень трудную задачу.

2.2. ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ

Фракционным составом обычно называют зависимость количества выкипающего продукта от повышения температуры кипения. Такая зависимость имеет место для любых смесей разнокипящих веществ. Для индивидуальных веществ с определенной температурой кипения такой зависимости нет, так как вещество начинает кипеть и полностью выкипает при одной и той же температуре, называемой *температурой кипения*.

В основе всех методов определения фракционного состава нефти лежит дистилляция – тепловой процесс разделения сложной смеси углеводородов нефти на отдельные фракции с различными температурными интервалами кипения путем испарения нефти с последующей дробной конденсацией образовавшихся паров [4].

В зависимости от числа ступеней конденсации паров различают три варианта дистилляции нефти:

простая дистилляция, когда образующиеся при испарении нефти пары полностью конденсируют;

дистилляция с дефлегмацией, когда из образовавшихся при испарении нефти паров конденсируют часть высококипящих

фракций, возвращая их в виде жидкой флегмы в кипящую нефть, а оставшиеся пары, обогащенные низкокипящими компонентами, полностью конденсируют;

ректификация – дистилляция с многократно повторяющейся дефлегмацией паров и одновременным испарением низкокипящих компонентов из образующейся флегмы, чем достигают максимальной концентрации низкокипящих фракций в парáх до их полной конденсации.

Этих три варианта дистилляции нефти положены в основу большинства лабораторных методов определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов, причем первый из них позволяет получить наименьшую степень четкости выделения фракции из кипящей нефти, а последний – наибольшую.

2.2.1. Методы простой дистилляции

Эти методы могут быть периодическими и непрерывными, а получаемые результаты имеют самостоятельное значение.

Периодическая простая дистилляция представлена на рис. 2.3.

Для ее проведения в колбу *1* помещают определенный (обычно 100 или 200 мл) объем нефти или другого вещества и постепенным нагреванием испаряют эту нефть, конденсируя образующиеся пары в холодильнике *3*. Сконденсированные пары собирают в приемнике *5*. Интенсивность испарения ("скорость перегонки") регулируют интенсивностью подогрева колбы.

В процессе дистилляции фиксируют температуру паров t термометром *2* и объем жидкости V в приемнике *5* в следующие моменты:

в момент падения первой капли в приемник (температура начала кипения – $t_{нк}$), когда $V = 0$;

когда объем жидкости в приемнике составляет 10 мл, 20 мл, 30 мл и т. д. до 90 мл (V_{10}, V_{20}, V_{30} и т. д. до V_{90}) фиксируют t_{10}, t_{20}, t_{30} и т. д. до t_{90};

когда температура по термометру достигнет максимума (после t_{90}) и начнет снижаться – температура конца кипения ($t_{к\,к}$). После этого нагрев колбы прекращают и через некоторое время фиксируют общий выход фракций в мл – $V_к$.

Полученные результаты измерений представляют в виде таблицы или кривой *1* (рис. 2.4) фракционного состава, где по оси абсцисс откладывают выход фракций в % (об.): 0, 10, 20, 30 и т. д. до 90% (об.), а по оси ординат – температуры $t_{н\,к}$, t_{10} и т. д. Такой метод определения фракционного состава наиболее прост в реализации, он стандартизирован практически во всех странах: в России – по ГОСТ 2177–85, в США – по ASTM D–86. Это позволяет иметь сопоставимые результаты при определении фракционного состава нефти и продуктов ее переработки независимо от страны и места его определения.

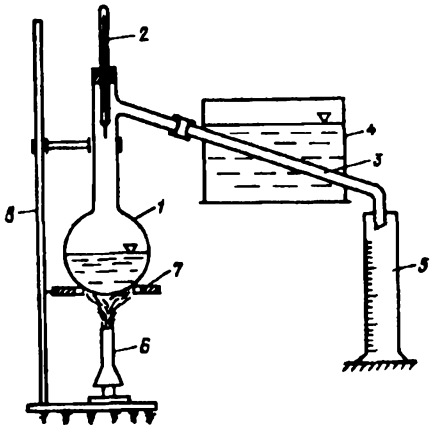


Рис. 2.3. Схема аппарата для определения фракционного состава простой перегонкой:

1 – колба; *2* – термометр; *3* – труба холодильника; *4* – ванночка с проточной водой; *5* – мерный приемник; *6* – нагреватель колбы; *7* – защитное кольцо; *8* – штатив

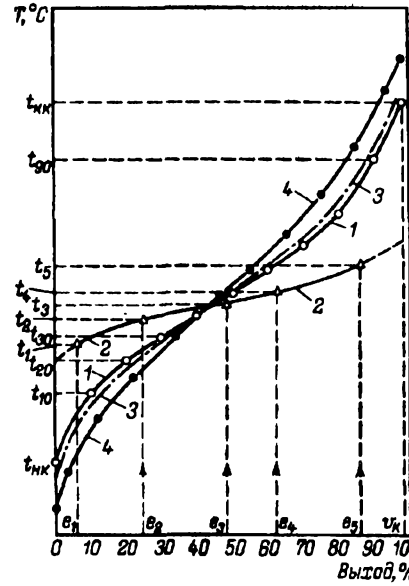


Рис. 2.4. Кривые фракционного состава [выход в % (об.) – *1*; в % (мас.) – *2, 3, 4*]:

1 – полученная простой перегонкой из колбы по ГОСТ 2177-82; *2* – кривая ОИ; *3* – полученная перегонкой из колбы с дефлегматором; *4* – полученная ректификацией (кривая ИТК)

Этим методом состав нефти может быть определен от начала кипения (обычно 30–35 °С) до температуры кипения не выше 320–340 °С, поскольку при атмосферном давлении более высококипящие углеводороды нефти подвергаются термической деструкции и нарушается природный химический состав нефти.

Фракционный состав тяжелой (высококипящей) части нефти (выше 320–340 °С) определяют поэтому при пониженных давлениях, с тем чтобы выкипание тяжелых фракций шло при температурах не выше 340–350 °С, а затем эти температуры пересчитывают на нормальное атмосферное давление. Методика дистилляции в принципе не отличается от описанной, но отличается аппаратурное оформление дистилляционного аппарата.

Существует стандартный метод определения фракционного состава парафинов до 460 °С (ГОСТ 10120–71) перегонкой в колбе Богданова. Однако устройство этой колбы не позволяет перегонять более высококипящие нефтепродукты до 500–550 °С из-за их термического разложения. Для этих случаев автором была разработана колба новой конструкции (колба Мановяна), позволяющая без заметного термического разложения довести перегонку до 560–580 °С.

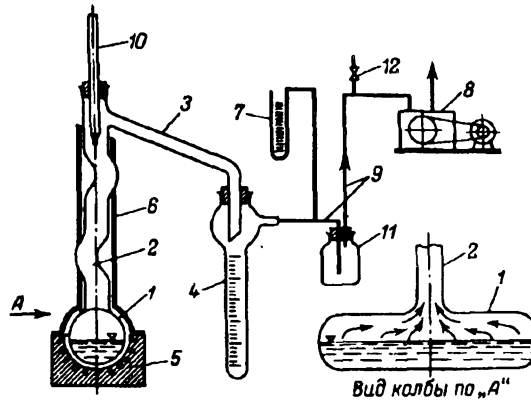


Рис. 2.5. Схема аппарата для вакуумной дистилляции тяжелых нефтяных фракций и остатков:

1 – колба; *2* – горловина колбы; *3* – отвод для паров; *4* – приемник фракций; *5* – нагреватель колбы; *6* – теплоизолирующий кожух; *7* – манометр; *8* – вакуумный насос; *9* – трубки; *10* – термометр, *11* – буферная емкость; *12* – запорный краник (зажим)

Аппарат для такой дистилляции [38] схематично показан на рис. 2.5.

В нем используют колбу необычной конструкции [37] с цилиндрическим баллоном *1* и горловиной, имеющей два дугообразных изгиба *2*, выполняющих роль дефлегматоров. Верхняя половина колбы и горловина (кроме вершин изгибов *2*) покрыты слоем асбошлаковатной изоляции толщиной 3–4 мм.

Пароотводящий патрубок *3* не изолирован и выполняет роль конденсатора. Этот патрубок герметично соединен с приемником фракций *4*, а он, в свою очередь, – с вакуумсоздающей системой.

В колбу помещают 100 мл тяжелого нефтепродукта и после герметизации системы при открытом зажиме *12* включают вакуум-насос *8*. Затем медленно закрывают зажим *12*, достигают остаточного давления в системе не более 70–80 Па (0,5–0,6 мм рт ст.) и начинают нагрев колбы.

Процесс ведут так же, как и по ГОСТ 2177-85, но фиксируют при этом три параметра: объем отобранной фракции 0, 10, 20, 30 мл и т. д. до 90 мл, температуру паров по термометру *10* в этих же точках и давление по вакуумметру *7*.

Полученные результаты записывают в таблицу, затем температуры переводят на нормальное атмосферное давление (102 кПа) и конечный результат представляют функцией "нормальная температура кипения – выход в мл [% (об.)]" (в виде таблицы или графической зависимости).

Для пересчета температур с пониженного давления на нормальное получили наибольшее распространение два метода – номограмма UOP и формула Ашворта. Номограмма UOP в табулированном виде входит в состав ГОСТ 10120-71 на метод определения фракционного состава нефтяного парафина и в аналогичный метод ASTM D-1160.

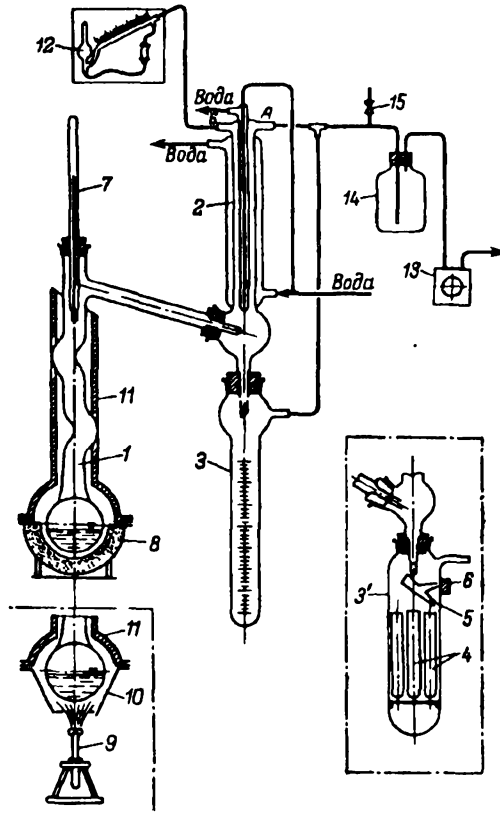


Рис. 2 6 Аппарат для определения фракционного состава нефти и тяжелых топлив (АРТ)

1 – колба с фасонной горловиной, *2* – двойной холодильник, *3, 3'* – приемники фракций, *4* – пробирки, *5* – поворотно-качающийся желобок, *6* – скользящий по наружной поверхности приемника магнит, *7* – термометр, *8* – нагреватель, *9* – газовая горелка, *10* – кожух-пламягаситель, *11* – теплоизолирующий кожух, *12* – манометр, *13* – вакуумный насос, *14* – буферная емкость, *15* – запорный краник (зажим)

Удовлетворительные результаты дает формула Ашворта, приведенная в разделе 3.4.1.

Сочетание двух описанных выше аппаратов для простой перегонки нефти (см. рис. 2.3 и 2.5) представляет определенные неудобства, так как нефть начинает кипеть от 25–30 °С и полностью не испаряется даже до 600 °С. Поэтому для определения фракционного состава нефти удобен аппарат АРТ [39], показанный на рис. 2.6. Колба этого аппарата аналогична применяемой в предыдущем способе, а над приемником фракций имеется холодильник для конденсации паров низкокипящих фракций.

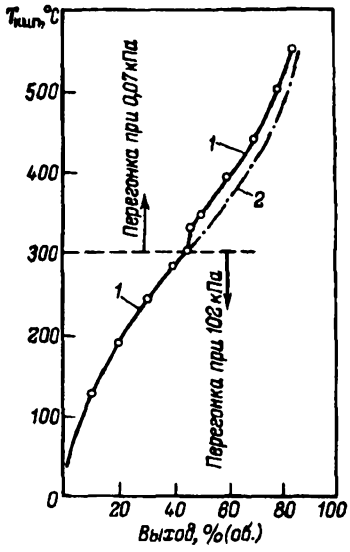


Рис. 2.7. Кривые фракционного состава нефти, полученные с помощью АРТ:

1 – экспериментальная, *2* – кривая с учетом поправок

В колбу загружают также 100 мл нефти и при открытом зажиме *15* начинают перегонку, которую ведут до 300 °С при атмосферном давлении, отмечая температуры выкипания 0, 10, 20, 30 мл и т. д. При температуре конца атмосферной перегонки отмечают объем жидкости V_a в приемнике *3* и перегонку (нагрев печи) прекращают. Печь снимают, колбе дают остыть и в это время приемник снимают, сливают содержимое и вместо него в приемник заливают в таком же количестве (V_a) тяжелое масло или другой малолетучий продукт

После этого перегонку продолжают по методике, описанной выше для аппарата, показанного на рис. 2.5, продолжая фиксировать нарастающий объем в приемнике (например, 50, 60, 70 мл и т. д.) и температуру и давление по манометру *12*.

Полученная с помощью АРТ кривая фракционного состава нефти показана на рис. 2.7. Можно отметить в области перехода от атмосферного давления к перегонке в вакууме "скачок температуры", т. е. кривая как бы смещается вверх на некоторую величину по температурам кипения.

Изучение этого явления [40] позволило заключить, что оно связано с погрешностью пересчета температур по номограмме UOP: номограмма построена для индивидуальных углеводородов, а при кипении нефти выкипает одновременно их сложная смесь. Был предложен график поправок к номограмме UOP [4]. С учетом ввода поправок кривая фракционного состава не имеет излома в переходной области (пунктирная часть кривой на рис. 2.7).

Непрерывная простая дистилляция, называемая в специальной литературе однократным испарением (ОИ), реализуется следующим образом (рис. 2.8).

Нефть или нефтепродукт дозатором *2* с постоянным расходом подается через нагреватель *3* в испарительную камеру *4*. Вся эта система термостатируется при определенной температуре t_1. Испарившаяся при этой температуре часть нефти после конденсации поступает в приемник *7*, а охлажденная жидкая фаза – в приемник *8*.

Выход [в % (мас.)] паровой фазы (долю отгона) определяют по формуле

$$e_1 = \frac{g_1}{G_н} 100, \qquad (2.5)$$

где e_1 – доля отгона при температуре t_1; $G_н$ и g_1 – количество пропущенной нефти и полученной паровой фазы, в г, за определенный отрезок времени (время опыта).

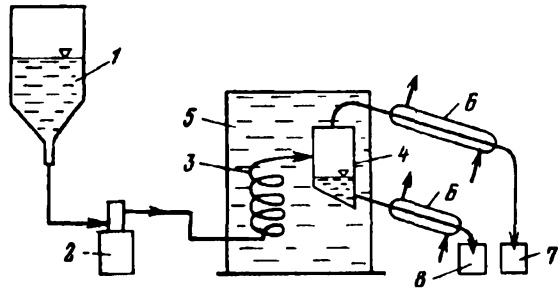


Рис. 2.8. Схема аппарата ОИ:
1 – емкость; *2* – насос-дозатор; *3* – змеевик; *4* – испаритель; *5* – термостат, *6* – холодильники; *7, 8* – приемники паровой и жидкой фаз

Аналогичным образом проводят опыт при температурах t_2, t_3, t_4 и т. д., определяя при этом значения e_2, e_3, e_4 и т. д. Нанесением этих величин в систему координат "t–e" получают кривую ОИ (кривая *2* на рис. 2.4). Кривая ОИ всегда более пологая, чем кривая фракционного состава, полученная простой перегонкой из колбы, и пересекает ее вблизи точки 50% (на несколько градусов выше или ниже). Связано это с тем, что при разовом (однократном) испарении нефти в паровую фазу переходит одновременно большее число углеводородов, чем при постепенном испарении из колбы, и поэтому температура паров при малой доле их отгона при ОИ фиксируется большей, чем по кривой *1*. Соответственно при $e > 50\%$ температура паров ниже, чем при перегонке из колбы, где испаряется более концентрированный по высококипящим углеводородам остаток.

Таким образом, для одного и того же выхода паровой фазы при ОИ имеет место менее четкое распределение углеводородов между паровой и жидкой фазами, чем при простой перегонке из колбы. Об этом свидетельствует также наклон кривой к оси абсцисс: чем он больше, тем более четко разделяются углеводороды при дистилляции.

2.2.2. Дистилляция с дефлегмацией

Схема аппарата с дефлегматором приведена на рис. 2.9.

В отличие от простой перегонки из колбы (см. рис. 2.3) в этом случае пары из колбы *I* до выхода их на конденсацию проходят охлаждаемый участок горловины (дефлегматор), где в первую очередь частично конденсируются высококипящие углеводороды, и образовавшаяся жидкость – флегма *II* – стекает обратно в колбу. За счет этого покидающие колбу пары *III* обогащаются легкокипящими компонентами, что повышает в целом четкость разделения углеводородов при таком способе дистилляции.

Методика дистилляции и интерпретация ее результатов аналогичны описанным для рис. 2.3, однако получаемая кривая

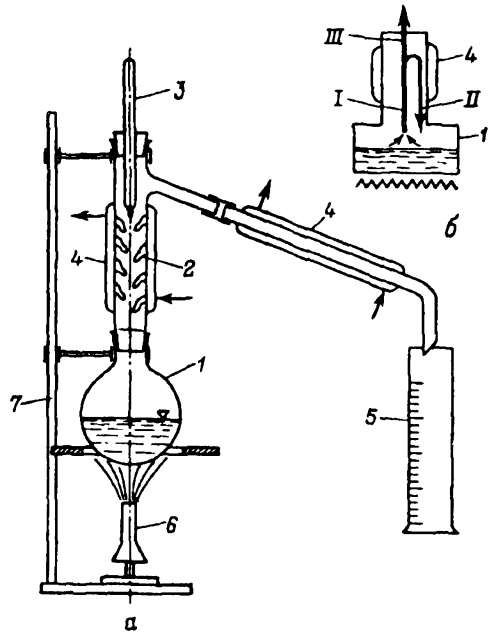


Рис. 2.9. Схема аппарата с дефлегматором (*а*) и принцип его работы (*б*):
1 – колба; *2* – дефлегматор; *3* – термометр; *4* – холодильник; *5* – мерный приемник; *6* – нагреватель; *7* – штатив; *I* – поток выкипающих паров; *II* – сконденсированная флегма; *III* – поток пара на конденсацию

фракционного состава будет иметь несколько больший уклон по сравнению с кривой, полученной простой перегонкой (кривая *3* на рис. 2.4).

Четкость разделения зависит от высоты дефлегматора: чем она больше, тем больше доля паров *II* и тем больше обогащение паров *III* легкокипящими компонентами.

2.2.3. Ректификация

Методы лабораторной ректификации могут быть периодические и непрерывные, каждый из них имеет свое назначение.

При **периодической ректификации**, так же как и при простой периодической перегонке, разовая загрузка куба постепенно испаряется при нагревании, но образующиеся при этом пары многоступенчатой дефлегмацией обогащаются легкокипящими для данного момента испарения углеводородами.

В отличие от дистилляции с дефлегмацией, где это обогащение идет только за счет конденсации высококипящих компонентов пара внешним источником охлаждения, при ректифика-

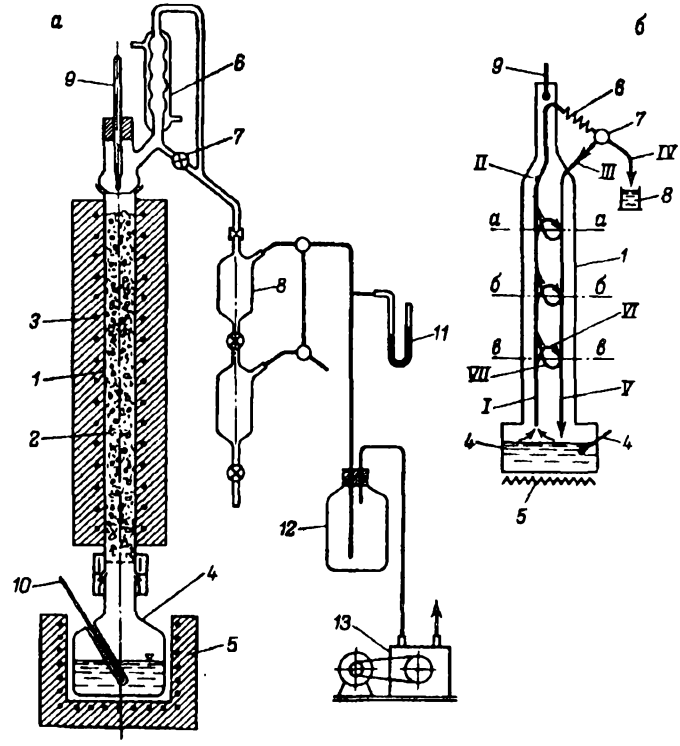


Рис. 2.10. Схема аппарата разгонки нефти АРН-2 (*а*) и принцип его работы (*б*):
1 – колонна, *2* – насадка; *3* – обогрев и изоляция колонны, *4* – куб; *5* – печь; *6* – конденсационная головка; *7* – кран для отбора фракций; *8* – приемник, *9, 10* – термопары, *11* – манометр; *12* – буферная емкость; *13* – вакуумный насос; *I* – пары из куба; *II* – пары ректификата на конденсацию; *III* – ректификат на орошение, *IV* – отбираемая часть ректификата, *V* – флегма, стекающая в куб; *VI* и *VII* – конденсируемая часть паров и испаряемая часть – орошение на каждом уровне контакта (*а–а, б–б, в–в* и т. д.)

ции (рис. 2.10) этот процесс идет интенсивнее и потому эффективнее (рис. 2.10, *б*).

В каждом сечении колонны (например, *в–в*) поток поднимающегося пара *I* встречает стекающий поток жидкости *V*, имеющей углеводородный состав, схожий с составом паров (но с большим содержанием тяжелых углеводородов), и температуру на 5–10 °С ниже температуры паров. За счет этой разности температур и составов часть высококипящих углеводородов *VI* конденсируется в поток жидкости, а выделяющаяся теплота их конденсации способствует испарению низкокипящих углеводородов *VII*, попадающих в поток пара. Таким образом, в этом случае происходит двойное (за счет потоков *VI* и *VII*) обогащение потока пара низкокипящими компонентами, а жидкости – высококипящими.

Такой процесс происходит по всей высоте колонны (в сечениях *б–б*, *а–а* и т. д.), и на верху колонны поток паров *II*, выходящий на конденсацию (ректификат), максимально обогащен низкокипящими углеводородами и имеет поэтому температуру значительно ниже, чем у аналогичной смеси в колбе при

простой дистилляции (см рис 2 3) и даже дистилляции с дефлегмацией (см рис 2 9)

После конденсации в конденсаторе *6* часть ректификата *III* возвращается в колонну, создавая встречный поток жидкости (орошение), а другая часть *IV* выводится как отбираемый ректификат Отношение количества потока *III* к количеству *IV* называют *кратностью орошения*, и чем она выше, тем лучше степень разделения углеводородов смеси (четкость ректификации)

На рис. 2.10, *а* схематично показано устройство лабораторной установки периодической ректификации нефти.

Нефть, помещенная в куб *4*, испаряется, и образующийся поток паров углеводородов (меняющийся по составу по мере испарения нефти) поднимается по колонне *1* вверх Колонна заполнена насадкой *2* для увеличения поверхности и длительности контакта паров с флегмой На верху колонны пары попадают в конденсатор *6*, и образовавшийся конденсат (ректификат) возвращается в колонну на верх насадки Стекая по ней, флегма контактирует с паровым потоком и за счет описанной выше многократной частичной конденсации паров и частичного испарения жидкости оба потока обогащаются, концентрируя низкокипящие (пары) и высококипящие (орошение) компоненты Часть обогащенных паров в сконденсированном виде через регулировочный кран *7* отбирают в приемник *8*, а остальное возвращается на орошение В этом случае отбор часто ведут по температуре на верху колонны Например, от начала кипения до 80 °С отбирают и взвешивают первую фракцию, затем от 80 до 100 °С – вторую, от 100 до 120 °С – третью, и т д При атмосферном давлении перегонку ведут до 220–240 °С, после чего систему герметизируют и продолжают перегонку при 1,3 кПа (10 мм рт ст) до 320–340 °С, а затем давление понижают до 0,1–0,15 кПа и ведут ее до появления первых признаков термического разложения остатка в кубе Обычно это наблюдается при температуре кипения фракции (приведенной к нормальному давлению) – около 480–500 °С Полученные значения температур кипения отбираемых фракций и их выходов [в % (мас) от загрузки куба] представляют в виде таблицы или кривой и называют фракционным составом по ИТК (истинным температурам кипения) Термин "истинные температуры" употребляется здесь условно, так как даже при ректификационном обогащении пары́ состоят из десятков углеводородов, и температура, фиксируемая термометром *9*, есть усредненная для этой гаммы углеводородов величина А "истинной" эту температуру считают относительно температур, фиксируемых при простой перегонке, где состав отбираемых фракций значительно шире по числу входящих в них углеводородов

Типичная кривая ИТК, полученная для той же нефти, что и остальные кривые, показана на рис 2.4 (кривая *4*). Она имеет наибольший из всех уклон, т. е. наибольшую четкость разделения углеводородов при испарении и соответственно наименьшую температуру начала кипения и наибольшую – конца кипения. В точке 50% (мас.) температура кипения по ИТК обычно близка к температурам по остальным кривым.

Форма и взаимное расположение кривых фракционного состава одной и той же нефти, определенных разными методами и показанных на рис. 2.4, являются типичными, и это следует помнить при определении фракционного состава и использовании его в технологических расчетах.

Описанный метод определения состава нефти по ИТК стандартизован (ГОСТ 11011–85) и выполняется в аппарате для ректификации нефти АРН-2. Аналогичный стандарт США – ASTM D-2892.

Состав по ИТК является одной из важных и широко используемых характеристик нефти и нефтепродуктов. Для выполнения технологических расчетов любую сложную смесь веществ (в данном случае углеводородов) необходимо представлять в виде смеси конечного числа компонентов с присущими им свойствами. Состав же нефти по ИТК выражается в виде дискретных точек, представляемых затем монотонной кривой. Поэтому для представления сложного состава нефти в виде дискретной смеси конечного числа компонентов монотонную кривую ИТК делят на отрезки (фракции), называемые условными компонентами. Это деление можно осуществлять тремя способами:

по экспериментальным точкам отбора фракций при ректификации;

по температурным пределам кипения фракций, обусловленным заранее (если они не совпадают с экспериментальными);

по выходу фракций, если он чем-то обусловлен, и температурные пределы кипения фракций получаются в этом случае как функция.

Для каждого условного компонента определяют среднюю температуру кипения (например, как среднеарифметическую температур начала и конца кипения такого компонента по кривой ИТК), и эта температура служит в дальнейшем базовым физическим параметром во всех технологических расчетах, где используется фракционный состав.

Непрерывная ректификация нефти в своей основе имеет однократное испарение, но с той разницей, что как паровая, так и жидкая фаза ОИ подвергаются обогащению соответствующими компонентами (паровая – легкокипящими, а жидкая – высококипящими).

На рис. 2.11 показана схема лабораторной установки непрерывной ректификации нефти на две фракции.

В этом случае нефть из емкости *10* непрерывно поступает в среднюю часть колонны *1* через нагреватель *12*. В точке ввода нагретой нефти она разделяется на паровую и жидкую фазы (как в испарительной камере аппарата ОИ). Паровая фаза направляется в верхнюю (укрепляющую) часть колонны, где подвергается ректификации, контактируя со встречным потоком стекающей по насадке флегмы. Жидкая фаза сырья стекает в нижнюю (отгонную) часть колонны, где встречается с потоком паров, образующихся за счет подвода тепла в кубе *4* с помощью печи *6*.

В результате с верха колонны отбирается в приемник *14* в постоянном (по времени) количестве и неизменного (по времени) состава ректификат (количество регулируют краном *8*), а из куба колонны *4* через гидрозатворное устройство *5* в приемник *15* – остаточная фракция

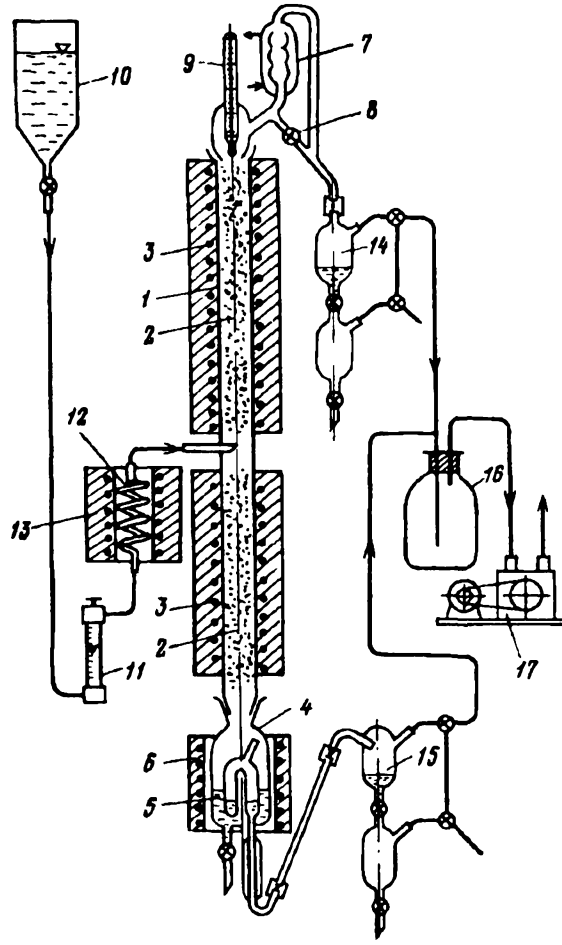


Рис. 2.11. Схема лабораторной ректификационной установки непрерывного действия:

1 – колонна; *2* – насадка; *3* – обогрев и изоляция колонны; *4* – куб, *5* – гидрозатворное устройство (стабилизатор уровня), *6* – обогреватель куба; *7* – конденсационная головка; *8* – кран для отбора ректификата; *9* – термометр; *10* – емкость для сырья; *11* – ротаметр, *12, 13* – змеевик и печь нагрева сырья, *14, 15* – приемники ректификата и остатка; *16* – буферная емкость; *17* – вакуумный насос

По четкости разделения углеводородов непрерывная ректификация близка к периодической, но с помощью ее определяют не фракционный состав нефти, а разделяют нефть на две фракции с целью накопления их для последующих анализов или иного использования.

В принципе, непрерывная ректификация позволяет определить фракционный состав, но для этого необходимо выполнить

(как и на аппарате ОИ) несколько опытов с различным отбором ректификата (например, 5, 15, 30, 40, 50 и т. д.), но с одинаковыми параметрами режима (производительность, кратность орошения). Затем полученный отбор ректификата и температуру наверху колонны нужно нанести на график и получить соответствующую кривую. Однако такую сложную работу не делают, так как проще получить состав по ИТК периодической ректификацией, а непрерывную используют как препаративный метод. Непрерывной ректификацией возможно одновременное разделение нефти на 3 или даже 4 фракции. Устройство соответствующих колонн описано в [4].

2.2.4. Имитированная дистилляция

Фракционный состав по ИТК является, как отмечалось выше, наиболее часто используемой информацией о составе нефти или нефтепродуктов. Однако экспериментальное определение его на лабораторных ректификационных установках очень трудоемко и продолжительно (10–20 ч) и требует значительных количеств анализируемого продукта (от 100 мл до 5 л). Это стимулировало поиск **методов экспериментального определения состава по ИТК**, лишенных указанных недостатков. Одним из таких методов является имитированная дистилляция с помощью газовой хроматографии. Хроматография дает возможность исследовать малые дозы вещества (до 1 мл) и получить информацию о его составе за 5–30 мин. Для этого составляют эталонную смесь из углеводородов с известными температурами кипения, охватывающими примерно интервал кипения смесей, которые требуется анализировать. Малую дозу этой эталонной смеси вводят в хроматограф и получают ее характеристику (*I* на рис. 2.12). Измеряют расстояния l_1, l_2, l_3, ... , l_9 от нулевой оси, соответствующие времени удерживания каждого углеводорода (*1–9*) в колонке хроматографа, и строят калибровочный график *II* зависимости температур кипения углеводородов эталонной смеси от времени их удерживания. Вторым этапом является собственно получение искомого состава по ИТК. Для этого в хроматограф вводят малую дозу анализируемой смеси (нефти или нефтепродукта) и получают ее хроматограмму *III*, имеющую обычно сложный вид – множество пиков, соответствующих углеводородам с неизвестными температурами кипения.

По этой хроматограмме в дальнейшем выполняют следующие расчетные операции:

определяют полную площадь хроматограммы $S_п$ одним из принятых для этого методов (с помощью курвиметра или "взвешиванием");

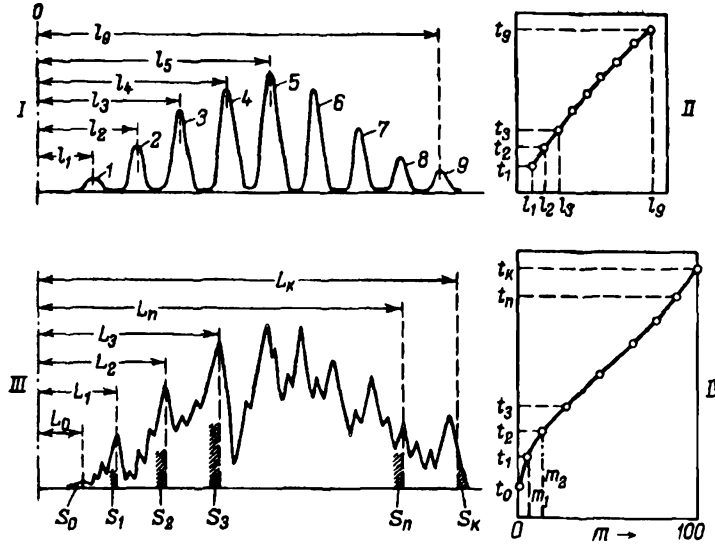


Рис. 2.12. К определению состава по ИТК имитированной дистилляцией:
I – хроматограмма эталонной смеси, *II* – калибровочный график, *III* – хроматограмма анализируемой смеси; *IV* – кривая ИТК; *1÷9* – номера компонентов смеси с известными температурами кипения; 0 – момент ввода смеси в хроматограф, *l* и *L* – расстояния по хроматограмме; *S* – площади хроматограммы

измеряют расстояние l_0 от нулевой линии, соответствующее площади хроматограммы S_0, равной 0,5% от $S_п$ (т. е. $S_0/S_п = 0{,}005$);

по величине l_0, отложенной по оси абсцисс графика *II* (см. рис. 2.12), находят отвечающую ей температуру t_0, которую принимают за температуру начала кипения по кривой ИТК, и откладывают эту температуру на оси ординат (*IV*, рис. 2.12);

по одному из первых отчетливых пиков хроматограммы *III* проводят вертикаль и определяют значение l_1 и площадь хроматограммы левее этой вертикали S_1, после чего вычисляют ее долю от общей площади $m_1 = (S_1/S_п) \cdot 100$ (в %), которая соответствует выходу углеводородов. Затем по l_1 находят по графику *II* соответствующую температуру t_1, а на графике *IV* наносят точку с координатами m_1 и t_1;

аналогично проводят вертикали по последующим отчетливым пикам (l_2, l_3, ... , l_n) и находят значения S_2, S_3, ... , S_n и соответствующие им значения m_2, m_3, ... , m_n и t_2, t_3, ... , t_n, которые откладывают на графике *IV* и получают соответствующие точки;

проводят вертикаль на расстоянии $l_к$, отсекая от площади хроматограммы вправо от вертикали площадь $S_к$, составляющую 0,5% от $S_п$ (т. е. $S_к/S_п = 0{,}005$), затем по $l_к > l_9$ находят по гра-

фику *II* (экстраполируя его) температуру $t_к$ (конец кипения по ИТК) и откладывают ее на графике *IV* точкой, соответствующей $m = 100\%$;

по полученным на графике *IV* точкам от t_0 до $t_к$ проводят плавную кривую, которая и соответствует фракционному составу по ИТК данной смеси (называют ее "кривая ИТК имитированной дистилляции").

Расхождение такой кривой с экспериментальной обычно не превышает 2–3% (отн.).

Метод имитированной дистилляции получил широкое распространение, а в США он в 1970 г. стандартизован (ASTM D-2887-70). Высокая воспроизводимость метода обеспечивается применением капиллярных хроматографических колонок, хорошей их обработкой и строгим соблюдением стабильности режима хроматографического анализа.

2.2.5. Расчетные методы определения фракционного состава

Накопленный большой экспериментальный материал по определению фракционного состава одних и тех же нефтепродуктов разными методами позволил в 40-х годах найти общие закономерности их взаимосвязи (см. описание рис. 2.4) и предложить **методы расчетного определения** наиболее трудоемких в эксперименте **составов по ИТК и ОИ** на базе наиболее доступного состава, определяемого простой перегонкой из колбы по ГОСТ 2177–81.

Одним из первых и наиболее надежных среди таких методов является метод Эдмистера [42], предложившего показанные на рис. 2.13 и 2.14 графики для построения кривой ИТК или ОИ на основе фракционного состава по ГОСТ 2177–81 (в оригинале метод ASTM D-86).

Сущность метода при построении кривой ИТК состоит в следующем:

а) по известной температуре выкипания 50% (об.) по ГОСТ ($t_{50}^{\text{ГОСТ}}$), пользуясь графиком *а* на рис. 2.13, определяют величину $\Delta t = t_{50}^{\text{ИТК}} - t_{50}^{\text{ГОСТ}}$ и из этого выражения – температуру выкипания 50% (мас.) на искомой кривой ИТК ($t_{50}^{\text{ИТК}}$);

б) по исходной кривой фракционного состава по ГОСТ находят уклоны этой кривой на участках 0–10% (об.) [$i_{0-10}^{\text{ГОСТ}} = (t_{10}^{\text{ГОСТ}} - t_0^{\text{ГОСТ}})/10$], 10–30% (об.) [$i_{10-30}^{\text{ГОСТ}} = (t_{30}^{\text{ГОСТ}} - t_{10}^{\text{ГОСТ}})/20$]

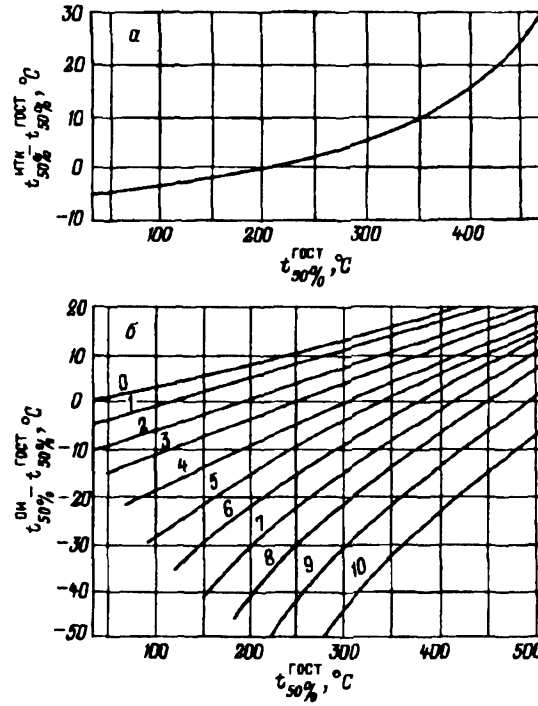


Рис 2 13 Определение температуры выкипания 50% (мас) по ИТК (*а*) и ОИ (*б*) по температуре выкипания 50% (об) по ГОСТ 2177 [цифры на кривых (*б*) – средний уклон кривой состава по ГОСТ 2177 между точками 10 и 30% (об)]

и т. д., для всех участков, для которых построены кривые на рис. 2.14 (цифры на кривых);

в) по найденным (*б*) уклонам с помощью кривых графика 2.14 находят уклоны кривой ИТК на соответствующих участках – $i_{0-10}^{ИТК}$, $i_{10-30}^{ИТК}$ и т. д.;

г) по найденным величинам $t_{50}^{ИТК}$ (п. "*а*") и уклонам $i_{0-10}^{ИТК}$, $i_{10-30}^{ИТК}$ и т. д. (п. "*в*") строят кривую ИТК. Для этого влево и вправо от точки $t_{50}^{ИТК}$ откладывают температуры, вычисленные из соотношений:

$$\begin{aligned} t_{30}^{ИТК} &= t_{50}^{ИТК} - 20i_{30-50}^{ИТК}; \quad t_{70}^{ИТК} = t_{50}^{ИТК} + 20i_{50-70}^{ИТК}; \\ t_{10}^{ИТК} &= t_{30}^{ИТК} - 20i_{10-30}^{ИТК}; \quad t_{90}^{ИТК} = t_{70}^{ИТК} + 20i_{70-90}^{ИТК}; \\ t_{0}^{ИТК} &= t_{10}^{ИТК} - 10i_{0-10}^{ИТК}; \quad t_{100}^{ИТК} = t_{90}^{ИТК} + 10i_{90-100}^{ИТК}. \end{aligned} \qquad (2.6)$$

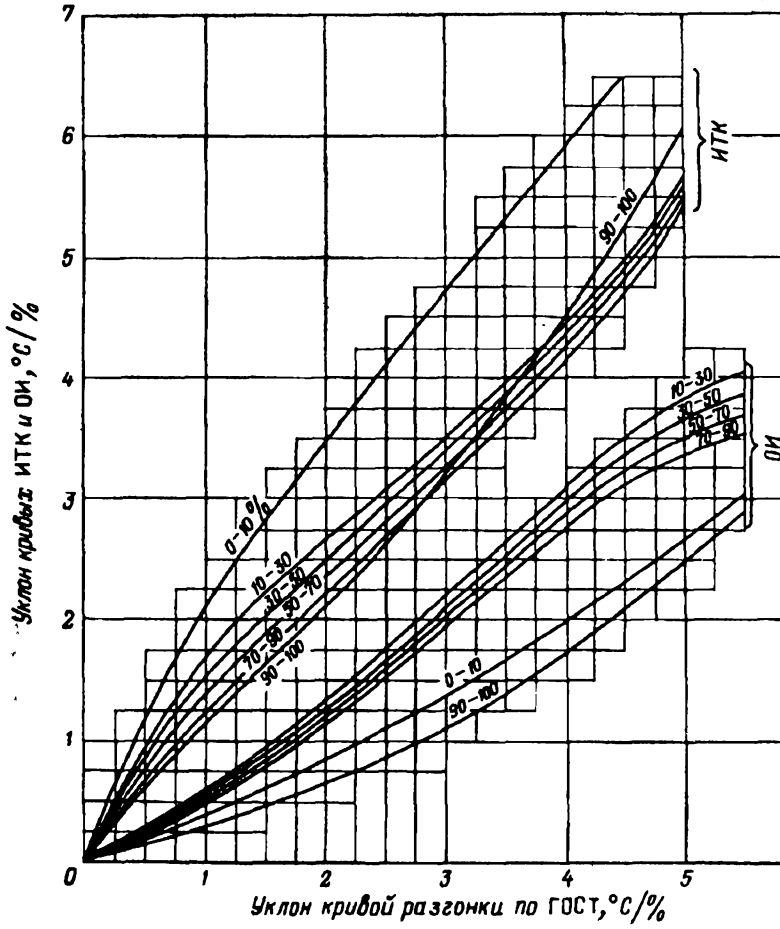


Рис. 2.14. График для определения уклона кривых ИТК и ОИ по уклону кривой фракционного состава по ГОСТ 2177 (цифры на кривых – точки выкипания по ГОСТ 2177, между которыми определяется уклон соответствующих участков кривых ИТК и ОИ)

Методика построения кривой ОИ по Эдмистеру в принципе аналогична описанной для ИТК, только пользуются в этом случае кривыми *б* на рис. 2.13 и нижним пучком кривых на рис. 2.14.

Длительный опыт применения этого метода показал удовлетворительную его точность для инженерных расчетов в случае светлых нефтепродуктов, кипящих до 360 °С (поскольку ГОСТ 2177–81 рассчитан на эти нефтепродукты).

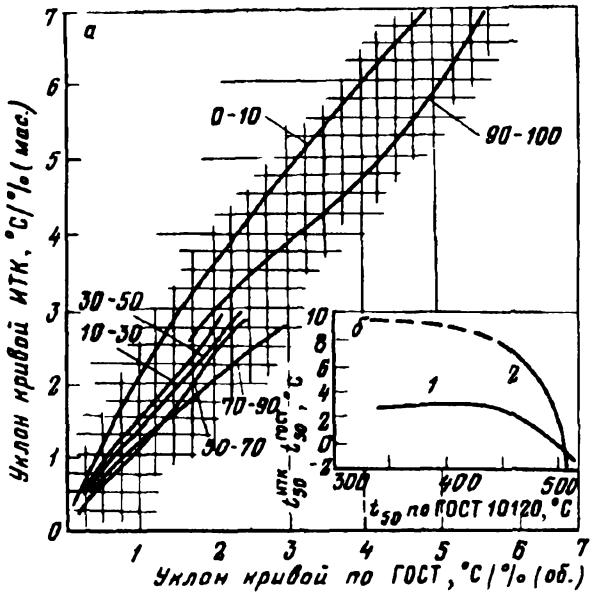


Рис 2 15 График для определения уклонов кривой ИТК (*а*) и температуры выкипания 50% (мас) кривой ИТК (*б*) [цифры на кривых графика *а* – точки выкипания, между которыми определяется уклон]

б 1 – основная кривая, *2* – вспомогательная кривая [для высокопарафинистых тяжелых продуктов, содержащих фракции выше 500 °С не менее 15% (об)]

Для тяжелых нефтепродуктов, кипящих в интервале 350–550 °С, фракционный состав которых определяется перегонкой в вакуумных колбах, были получены [52] новые графики (рис. 2.15) пересчета, основанные также на статистической обработке большого экспериментального материала.

В этом случае исходной информацией является фракционный состав, определенный в колбе Богданова (ГОСТ 10120–80), но можно пользоваться и составом, полученным в колбе Мановяна, поскольку по конечным результатам они взаимозаменяемы.

Методика построения кривой ИТК в этом случае аналогична описанной выше.

Для построения кривых ОИ, кроме описанного метода Эдмистера, существует еще ряд методик, но среди них не потерял своего значения и используется до сих пор в упрощенных расчетах предложенный в 30-х годах график Обрядчикова и Смидович (рис. 2.16) для упрощенного построения кривой (в этом случае – прямой) ОИ на основе кривой фракционного состава по ИТК.

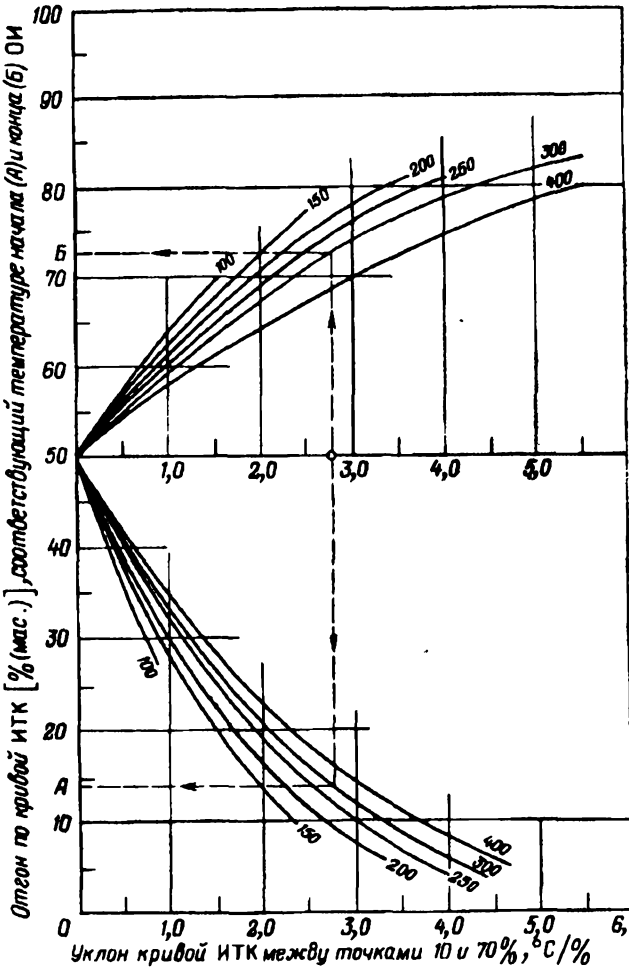


Рис. 2.16. График Обрядчикова и Смидович [цифры на кривых – температуры выкипания 50% (мас.) по ИТК – $t_{50}^{ИТК}$]

Опорными параметрами в этом случае служат температуры выкипания 50% (мас.) по ИТК и уклон этой кривой между точками 10 и 70% (мас.). По этим значениям выполняют построения, показанные на рис. 2.16 пунктиром, и находят значения отгона по кривой ИТК, соответствующие температурам начала и конца ОИ. Эти температуры соединяют прямой, которая и является в этом случае прямой ОИ при атмосферном давлении.

Для получения кривой (или прямой) ОИ при других давлениях, отличных от нормального, одним из известных методов

(например, по номограмме UOP) пересчитывают на это давление нормальную температуру $t_{50}^{ОИ}$ и от нее проводят кривую (прямую) эквидистантно линии ОИ при атмосферном давлении.

Описанные графические методы построения кривых ОИ являются упрощенными, но они удобны (за счет быстроты реализации) и используются в случаях, когда не требуется высокая точность расчетов.

Более точно состав по ОИ можно найти расчетным путем, используя уравнения состава паровой и жидкой фаз, полученные для случая равновесного состояния многокомпонентной смеси [5]:

$$y'_j = K_j x'_{Fj} / [1 + e'(K_j - 1)]; \quad (2.6)$$

$$x'_j = x'_{Fj} / [1 + e'(K_j - 1)]. \quad (2.7)$$

Решением задачи по уравнениям 2.7 и 2.8 являются условия

$$\sum_{j=1}^{n} y'_j = 1; \quad (2.8)$$

$$\sum_{j=1}^{n} x'_j = 1, \quad (2.9)$$

где $K_j = P_j/П$ – константа равновесия компонента j; P_j – давление насыщенного пара того же компонента при данной температуре t_1; $П$ – общее давление в системе, x'_{Fj} – мольная доля компонента j в исходном сырье (смеси); e' – мольная доля отгона; y'_j и x'_j – мольные доли компонента j в паровой и жидкой фазах ОИ; n – общее число условных компонентов j, на которое разделена кривая ИТК.

При заданной температуре t_1 уравнения (2.6÷2.9) решают совместно подбором значения e'_1 и затем переводят ее в массовую долю отгона:

$$e_1 = e'_1 M_y / M_F, \quad (2.10)$$

где M_y и M_F – молекулярные массы паровой фазы и сырья, полученные в расчете.

По значениям e_1 и t_1 получают одну точку кривой ОИ сырья. Для получения нескольких точек и в целом кривой состава ОИ аналогичный расчет выполняют для других температур (t_2, t_3 и т. д.). Точки $e = 0$ и $e = 1$ находят решением соответственно уравнений изотерм жидкой и паровой фаз:

$$\sum_{j=1}^{n} P_j x'_{Fj} = П; \quad (2.11) \qquad \sum_{j=1}^{n} (x_{Fj}/K_j) = 1. \quad (2.12)$$

Уравнения решают подбором соответствующих температур (начала и конца ОИ).

С применением персональных ЭВМ или современных микрокалькуляторов такие расчеты выполняются легко и быстро по несложной программе.

2.3. ЭЛЕМЕНТНЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Нефть – это смесь очень большого числа химических соединений на основе углеводородов, образовавшихся из исходного органического вещества в результате длительного взаимодействия со средой залегания под воздействием многих факторов.

Расшифровать, т. е. идентифицировать полный химический состав нефти современными средствами не представляется возможным, поэтому его выражают двумя методами – элементным химическим составом и групповым химическим составом.

Элементный химический состав – количественный состав химических элементов, входящих в нефть, выраженный в массовых долях или процентах.

Число химических элементов в составе нефтей очень велико, но основными из них являются следующие.

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

Водород составляет 11–14% (мас.) нефтей. С утяжелением состава нефти эта величина уменьшается. Так же как углерод, водород является составной частью всех химических соединений нефти.

Водород и углерод являются основными горючими элементами нефти (носителями тепловой энергии), но различаются теплотой сгорания: для водорода она составляет около 133 МДж/кг (267 МДж/моль), а для углерода – 33 МДж/кг (394 МДж/моль). В связи с этим горючие свойства нефти принято характеризовать соотношением количеств водорода и углерода (H:C) в %.

Из углеводородов максимальное значение H:C у метана (33%), и это соотношение убывает с увеличением числа атомов углерода в молекуле. На рис. 2.17 нанесены кривые изменения H:C для углеводородов насыщенного (алканы, нафтены) и ненасыщенного (арены) рядов. Они показывают, что в одном гомологическом ряду (особенно для алканов) это соотношение существенно меняется только для углеводородов с числом атомов углерода до 10–12, а далее оно меняется незначительно. Больше разница значений H:C для различных групп углеводородов, и

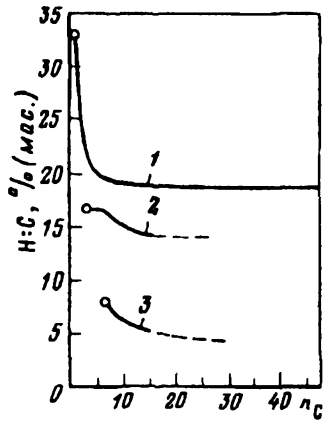


Рис. 2.17. Зависимость соотношения водород · углерод от числа n_C атомов углерода в молекулах:
1 – алканы, *2* – нафтены, *3* – арены

поэтому в зависимости от их соотношения в нефти или в отдельных ее фракциях значение H:C будет разным.

В среднем же для нефтей оно составляет 13–15%, для бензиновых фракций – 17–18%, для тяжелых фракций (>500 °С) – 10–12%.

Соотношение H:C является одной из важных химических характеристик нефти и ее фракций для расчета процессов горения, газификации, гидрогенизации, коксования и др.

Сера входит в состав многочисленной группы серосодержащих гетероатомных соединений. Нефти сильно различаются по содержанию серы: в малосернистых нефтях оно составляет от 0,02 до 0,5%, а в высокосернистых – от 1,5 до 6%.

Неравномерно распределяется сера и по фракциям одной и той же нефти. Ее содержание меняется по экстремальной зависимости с минимумом в области температур кипения 100–150 °С. В высококипящих фракциях нефти (>400 °С) серы обычно содержится значительно больше, чем в низкокипящих.

Сера является одним из нежелательных элементов нефти, так как с углеводородами она образует коррозионно-активные соединения, а при сгорании образует оксиды и через них – серную кислоту, которые опасно загрязняют атмосферу. Содержание серы поэтому является одним из классификационных признаков нефтей, по которому все нефти относят к трем классам – малосернистые, сернистые и высокосернистые (см. гл. 5).

Азот содержится в нефтях в значительно меньших, чем сера, количествах [0,01–0,6% (мас.) и лишь в отдельных случаях до 1,5% (мас.)] Азот образует с углеводородами разных групп азотсодержащие соединения, обладающие различными свойствами, и концентрируется в основном в тяжелых фракциях нефти, кипящих выше 400 °С.

Как и сера, азот является нежелательной примесью нефти из-за отравляющего воздействия его соединений на катализаторы, используемые в нефтепереработке, и образования оксидов азота при сгорании топлив.

Кислород представлен в нефтях такими группами кислых соединений, как карбоновые и нафтеновые кислоты и фенолы.

Таблица 2.1. **Содержание металлов в нефтях, в мг/кг [113]**

Элемент	Типичное	Пределы значений		Элемент	Типичное	Пределы значений	
		минимальные	максимальные			минимальные	максимальные
Ванадий	5–50*	0,01	1200**	Магний	0,3–1,0	0,001	10
Никель	3–25	0,01	150	Алюминий	0,1–2,0	0,01	8
Железо	1–5	0,4	60	Титан	0,1–0,2	0,0001	5
Натрий	0,1–9,0	0,1	38	Цинк	0,01–2,0	0,001	4
Ртуть	0,05	0,01	29	Хром	0,001–0,3	0,0001	3
Кобальт	0,001–0,1	0,0001	13	Олово	0,1–0,3	–	2
Медь	0,2–1,0	0,01	12	Свинец	0,001–0,1	–	2
Кальций	1–3	0,001	10				

*Без нефтей Венесуэлы
**Босканские нефти

Общее содержание кислорода в нефтях составляет от 0,05 до 0,8% и лишь в отдельных случаях достигает 3,0%. Так же, как азот, кислород концентрируется в тяжелых фракциях нефти, и его количество нарастает с утяжелением фракций.

Нежелательность присутствия кислорода обусловлена высокими коррозионными свойствами его соединений.

Металлы составляют обширную группу гетероэлементов, образующих с углеводородами сложные соединения. Содержание металлов в нефтях невелико и редко превышает 0,05% (мас.) (500 мг/кг). Всего в нефтях разных месторождений обнаружено около 30 металлов, среди которых наиболее распространенными являются ванадий, никель, железо, цинк, медь, магний, алюминий. В табл. 2.1 приведены данные по содержанию металлов в нефтях, позволяющие получить общую количественную картину.

Таблица 2.2. **Элементный состав нефтей**

Нефти	Плотность, кг/м^3	Содержание, % (мас.)					Металлы, мг/кг	
		C	H	S	N	O	V	Ni
Туймазинская	856	85,55	12,70	1,44	0,14	0,15	18	7
Арланская	892	84,42	12,15	3,04	0,33	0,06	150	49
Ромашкинская	891	84,33	11,93	3,50	0,20	0,04	–	–
Мухановская	840	85,08	13,31	1,30	0,09	0,21	–	–
Жирновская	888	86,10	13,44	0,23	0,06	0,17	–	–
Сураханская	896	86,70	12,50	0,20	0,14	0,26	–	–
Долинская	848	84,40	14,50	0,20	0,18	0,72	4	–
Усть-балыкская	870	85,37	12,69	1,53	0,19	0,22	120	–
Самотлорская	843	86,23	12,70	0,63	0,10	0,25	18	–
Марковская	780	83,60	16,12	0,04	0,01	0,23	–	–

Металлы входят в состав высокомолекулярных соединений нефти, выкипающих от 450 °С и выше. При термокаталитической деструкции этих соединений металлы отлагаются в порах катализаторов, дезактивируя их, а при регенерации катализаторов металлы образуют оксидные соединения, также отрицательно влияющие на катализаторы.

Элементный состав некоторых наиболее известных нефтей бывшего СССР приведен в табл. 2.2.

Экспериментальное определение элементного состава нефти основано на сжигании точной навески нефти и химическом или спектральном анализе состава продуктов горения.

2.4. ГРУППОВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Нефть – это сложная смесь углеводородов и гетероатомных соединений с диапазоном молекулярных масс от 16 до 2000 и более. Детализированная идентификация всех их современными методами невозможна, и поэтому химический состав нефти принято характеризовать содержанием основных групп углеводородов и других соединений.

В состав нефти входят три большие группы веществ – углеводороды, гетероатомные соединения и смолы и асфальтены. Последние не являются характерной группой химических соединений, но выделяются для изучения отдельно, так как представляют собой концентрат высокомолекулярных (средняя молекулярная масса выше 600–700) соединений, находящихся в нефти в виде коллоидов.

Углеводороды природных нефтей представлены тремя группами – алканами, циклоалканами и аренами. Непредельных углеводородов (алкенов) в природных нефтях, как правило, не обнаруживается, и они образуются только в процессе переработки нефти.

Во вторую группу входят серо-, азот-, кислород- и металлсодержащие соединения.

Свойства нефтей существенно зависят от соотношения в них различных групп углеводородов, гетероатомных соединений, смол и асфальтенов, от этого соотношения зависят как технологическое направление переработки нефти, так и ассортимент и качество продуктов, получаемых при переработке. Кроме того, нефть и ее фракции являются источником получения некоторых углеводородов или их соединений, находящих применение как самостоятельные продукты либо используемых в качестве сырья для нефтехимии.

Ниже рассмотрены свойства химических групп, составляющих нефть и ее фракции, методы определения их содержания, а также влияние их на свойства нефтепродуктов.

2.4.1. Алканы (парафиновые углеводороды)

Алканы (C_nH_{2n+2}) – основная часть углеводородов нефти, они имеют наибольшее значение H:C. В зависимости от строения алканы представлены углеводородами нормального и разветвленного типов, свойства которых существенно различаются по ряду показателей. По физическому состоянию в нормальных условиях алканы делят на газообразные, жидкие и твердые.

Газообразные алканы с числом атомов углерода от 1 до 4-х (C_1–C_4) растворены в нефти в условиях нефтеносного пласта и выделяются из нее при добыче в виде попутного газа. Легкие углеводороды C_1–C_2 составляют основную часть природных газов.

Состав природных и попутных газов некоторых наиболее известных месторождений газа и нефти приведен в табл. 2.3. Природный газ в основном состоит из метана. В более жирном газе из газоконденсатных месторождений доля его несколько ниже [55–90% (об.)] за счет более высоких концентраций углеводородов C_2–C_4 и даже C_5 (Карачаганакское месторождение). В попутных газах концентрации углеводородов C_1–C_3 соразмерны и более высоко содержание C_4–C_5. Во всех газах содержится некоторое количество инертных газов (азот, гелий, аргон), а также оксид углерода, сероводород и сероокcид углерода. Особо отличается по этим примесям газ астраханского месторождения, где содержание CO_2 и H_2S в сумме составляет более 30% (об.).

Некоторые показатели физических свойств *н*-алканов приведены на рис. 2.18. Газообразные алканы имеют температуры кипения при нормальном давлении от –162 °С до 0 °С.

Одним из специфических свойств газообразных алканов является способность образовывать с водой газовые гидраты (водные клатраты) – кристаллические вещества, внешне похожие на снег или рыхлый лед с общей формулой $M \cdot nH_2O$ (M – молекула углеводорода).

В присутствии гидратообразователя (углеводородов C_1–C_3) молекулы воды, связанные водородными связями, образуют кристаллическую решетку двух типов: первая содержит 46 молекул воды, вторая – 136. Они образуют большое число полостей размерами 0,48–0,52 нм и 0,59–0,69 нм.

Метан и этан способствуют образованию решетки первого типа, а изобутан и пропилен – второго типа.

Образование гидратов осложняет транспортирование природного газа из-за забивки коммуникаций, и борьба с ними ведется

Таблица 23 **Состав природных и попутных углеводородных газов, % (об.)**

Месторождения	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	CO_2	H_2S	Азот и редкие газы
Природного газа								
Уренгойское	97,9	0,2	0,1	–	–	0,3	–	1,5
Ставропольское	98,3	0,3	0,1	–	–	0,3	–	1,0
Саратовское	94,7	1,8	0,2	0,1	–	0,2	–	3,0
Газоконденсатные								
Астраханское	52,8	2,1	0,8	0,5	4,0	25,4	14,0	0,3
Газлинское	91,0	4,2	1,0	0,4	1,1	1,6	0,3	0,4
Карачаганакское	75,3	5,5	2,6	1,4	6,0	4,8	3,7	0,7
Нефтяные попутные газы								
Туймазинское	41,0	19,5	18,3	6,4	2,8	–	–	12
Ромашкинское	46,5	21,4	14,4	4,5	2,2	–	–	11
Мухановское	31,4	19,0	22,0	9,5	5,0	4,0	–	9
Грозненское	30,8	7,5	21,5	20,4	19,8	–	–	–

путем предварительной осушки газа, подогрева мест их образования, добавкой ингибиторов (спиртов) и др.

В то же время явление гидратообразования может быть использовано при опреснении морской воды, хранении газа, разделении газовых смесей.

Газообразные алканы находят очень широкое применение в промышленности и быту. Природный газ является в настоящее время одним из основных бытовых и экологически чистых промышленных топлив. Он используется также в качестве сырья для производства водорода и технического углерода (сажи).

Углеводороды C_3–C_4 – ценное нефтехимическое сырье для получения пластмасс, каучуков, ароматических углеводородов, спиртов и других ценных продуктов.

Быстро развивается и использование легких углеводородов в качестве моторных топлив в наземном и воздушном транспорте (в сжатом или сжиженном виде).

Химический состав углеводородных газов легко определяется газовой хроматографией. Так, имеются два метода определения состава газов C_1–C_4: по ГОСТ 14920–79 "Газ сухой. Метод определения компонентного состава" и ГОСТ 23781–83 "Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава". Состав узкой газовой фракции C_3–C_4 определяется по ГОСТ 10679–76 "Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава".

Жидкие алканы – это углеводороды с числом атомов углерода от C_5 ($t_{кип}$ = 36 °С) до C_{18} ($t_{кип}$ = 320 °С), т. е. они входят в состав легкой части нефти (бензинокеросиновые фракции). По

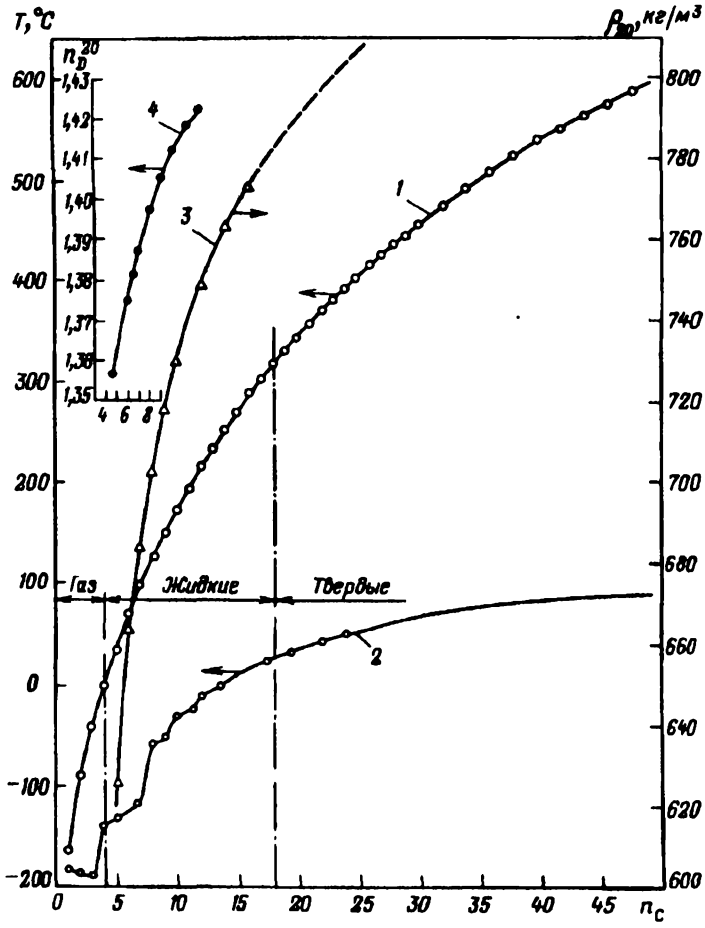


Рис. 2.18. Физические свойства алканов нормального строения (*н*-алканов):
1 – температура кипения; *2* – температура плавления; *3* – плотность при 20 °С; *4* – коэффициент лучепреломления n_D^{20}

своему строению они делятся на алканы нормального строения и разветвленные алканы (изоалканы). Первые часто называют "нормальные парафиновые углеводороды" (НПУ) или "жидкий парафин", а вторые – "изопарафиновые углеводороды" (ИПУ).

Основные свойства НПУ приведены на рис. 2.18. Их отличает очень низкая плотность (600–780 кг/м^3), их коэффициент лучепреломления равен 1,35–1,43. Соотношение H:C для них составляет в среднем 18% (см. рис. 2.17). Температуры плавления их лежат в диапазоне от минус 130 °С до плюс 25 °С (C_{18}), и они значительно выше, чем для ИПУ и других групп углеводородов. На этом их

свойстве основаны методы селективного выделения НПУ из жидких нефтяных фракций при пониженных температурах, так как они первыми выпадают в виде кристаллов из раствора.

Другое их характерное свойство – образовывать при температурах 20–25 °С твердый комплекс (аддукт) при контакте с мочевиной (карбамидом – $NH_2—CO—NH_2$). Комплекс представляет собой как бы шестигранную призму, на гранях которой молекулы карбамида образуют спирали (по 6 молекул в витке и со смещением параллельных витков на 0,37 нм друг от друга). Внутри спирали образуется канал с эффективным диаметром 0,49 нм, в который могут проникнуть только НПУ от C_6 и выше, имеющие в поперечнике размер не более 0,49 нм. Углеводороды большего размера проникнуть в канал такой спирали не могут.

Комплекс нерастворим в нефтепродукте и в виде белого осадка легко отделяется от него. Выделенный таким путем комплекс при нагревании до 80–85 °С разлагается на карбамид и углеводороды нормального строения чистотой выше 95–97%.

На этом основаны методы лабораторного анализа содержания НПУ в нефтяных фракциях и промышленная технология получения жидкого парафина из фракций 200–320 °С (C_{10}–C_{18}) или 200–350 °С (C_{10}–C_{20}).

На таком же принципе основаны методы селективного адсорбционного выделения НПУ цеолитами типа "А", имеющими входные размеры пор 0,49 нм, но чистота получаемого при этом жидкого парафина достигает 98,5–99%.

Жидкие алканы нормального строения, выделенные из нефтяных фракций, находят очень широкое применение в качестве:

технологических и бытовых растворителей (C_5–C_8);

сырья для производства белково-витаминных концентратов (C_{10}–C_{18});

сырья для получения хлорпарафинов ($C_nH_{2n+2} + Cl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl + HCl$), используемых как полимерные композиции (линолеумы) и пластификаторы, для получения искусственной кожи, пленок, лаков и т. д.;

сырья для производства сульфохлорпроизводных ($C_nH_{2n+2} + SO_2 + Cl_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}SO_2Cl + HCl$), используемых в получении алкилсульфонатов (поверхностно-активных веществ), пластификаторов, медикаментов и др.

Присутствие НПУ в нефтяных моторных топливах в разной мере влияет на их свойства. В бензинах (НПУ C_5–C_{10}) их присутствие нежелательно, так как они, будучи наименее стойкими к окислению, имеют наименьшую детонационную стойкость (см. гл. 3) и ухудшают моторные свойства топлива.

В авиационных керосинах (НПУ C_8–C_{13}) их присутствие практически недопустимо из-за ухудшения низкотемпературных свойств топлива, поскольку НПУ имеют высокие температуры

застывания, а в этих топливах недопустимо образование кристаллов при температурах до минус 60 °С.

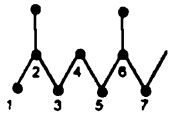
В дизельных топливах (НПУ C_{10}–C_{18}) они желательны с точки зрения обеспечения хорошей воспламеняемости, так как у них максимальное соотношение Н:С. С другой стороны, они, как и в авиационных керосинах, повышают температуру застывания топлива и тем самым ухудшают этот важный эксплуатационный показатель. Поэтому в дизельных топливах допустимое количество НПУ определяется нормой по температуре застывания по ГОСТ на соответствующую марку топлива. (Эта норма составляет от –10 °С до –50 °С.)

Жидкие изопарафиновые углеводороды (ИПУ) по своим свойствам существенно отличаются от НПУ. Число изомеров зависит от числа атомов углерода в молекуле. Так, для гексанов известно 5 изомеров, гептанов – 9 (из них выделены из нефти и изучены 7), октанов – 18 (16), нонанов – 35 (24) и т. д.

Из общего количества жидких алканов во фракциях нефти ИПУ, как правило, составляют основное их количество.

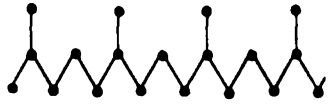
Свойства ИПУ существенно зависят от числа и расположения разветвлений молекулы, поэтому для них трудно составить общие закономерности по типу показанных на рис. 2.18. Однако общими для них являются значительно более низкие температуры застывания по сравнению с НПУ (при том же числе атомов углерода) и более высокая стойкость к образованию оксидных соединений (т. е. высокая детонационная стойкость).

Интерес к изучению ИПУ нефтей возрос с начала 60-х годов, когда были обнаружены ИПУ изопреноидного строения со строго регулярным расположением метильных групп: ко второму атому углерода, а затем от второго к каждому четвертому атому углерода (шестому, десятому, четырнадцатому и т. д.). Наиболее типичными их представителями, обнаруженными в нефтях, являются:



2,6-Диметилалканы (C_9—C_{13});

2,6,10-Триметилалканы (C_{14}—C_{18});



2,6,10,14-Тетраметилалканы (C_{19} и выше).

Таблица 2.4. **Свойства изопреноидных алканов (в скобках – для НПУ соответствующей молекулярной массы)**

Углеводород	Температура кипения*, °С	Температура застывания, °С	n_D^{20}	ρ^{20}, кг/м^3
2,6-Диметилгептан (C_9)	– (151)	– (–54)	– (1,4054)	–
2,6-Диметилнонан (C_{11})	– (196)	– (–26)	– (1,4172)	–
2,6,10-Триметилундекан (фарнезан) (C_{14})	237 (254)	<–100 (+6)	1,4270 (1,4291)	759
2,6,10-Триметилдодекан (C_{15})	253 (271)	<–90 (+10)	1,4335 (1,4319)	771
2,6,10-Триметилтетрадекан (C_{17})	285 (287)	<–80 (+18)	1,4361 (1,4345)	781
2,6,10-Триметилпентадекан (C_{18})	300 (317)	<–70 (+28)	1,4400 (1,4367)	785
2,6,10,14-Тетраметилпентадекан (пристан) (C_{19})	332 (332)	<–70 (+32)	1,4390 (–)	785
2,6,10,14-Тетраметилгексадекан (фитан) (C_{20})	353 (345)	<–70 (+37)	1,4420 (–)	794

*При атмосферном давлении.

Некоторые свойства этих углеводородов приведены в табл. 2.4, из которой видно, что при почти одинаковых с НПУ температурах кипения они имеют почти на 100 °С ниже температуры застывания.

Содержание каждого из изопреноидных ИПУ в нефтях составляет 0,1–0,5% (мас.), а в сумме равно 3,5–4,5% (мас.) [8].

Открытие изопреноидов в нефтях стало важнейшим этапом в изучении генезиса нефти в природе.

Исходным веществом происхождения изопреноидов был предположен фитол – органический спирт ($C_{20}H_{41}OH$), который является основной частью молекулы хлорофилла. В условиях залегания исходного органического вещества, в присутствии горных пород (выполнявших роль катализаторов) термокаталитическая дегидратация и деструкция фитола позволяли получить любой из изопреноидных углеводородов (рис. 2.19). Это дало основание считать наличие в нефти изопреноидов одним из доказательств органического происхождения нефти, а сами изопреноиды называть реликтовыми углеводородами, т. е "осколками" исходного материнского вещества нефти.

Жидкие ИПУ – ценнейшие компоненты всех моторных топлив, поскольку они обладают сочетанием необходимых для топлив свойств: максимальными (как и НПУ) соотношением H:C

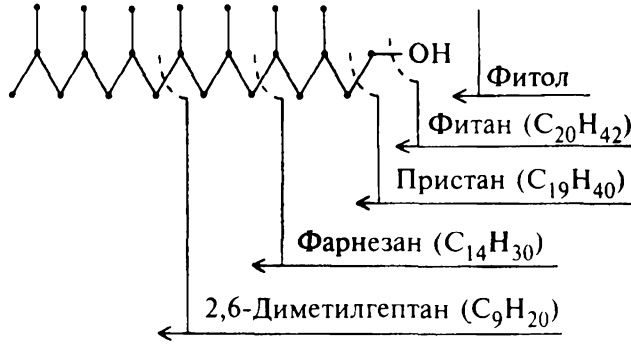


Рис. 2.19. Схема образования молекул изопреноидов из фитола

и, соответственно, запасом энергии (их теплота сгорания в среднем 44 МДж/кг): низкими температурами застывания; высокой детонационной стойкостью (что важно для бензинов), хорошей воспламеняемостью (важно для дизельных топлив).

Они (как и НПУ) имеют низкую плотность, что является отрицательным качеством для авиационных топлив (см. гл. 5).

Методов выделения ИПУ из средних нефтяных фракций не существует, и определение их количественного содержания и индивидуальная идентификация являются очень сложной задачей. Как правило, для ее решения используют комбинации таких методов разделения, как ректификация, удаление НПУ (карбамидом или цеолитами), удаление ароматических углеводородов (экстракцией) с последующим анализом оставшейся суммы ИПУ и нафтеновых углеводородов хроматографией. Однако даже таким сложным путем не удается расшифровать полный состав ИПУ.

Описаны [8] лишь методы определения в таком концентрате состава изопреноидных ИПУ по хроматограмме.

Твердые алканы условно начинают считать таковыми с углеводородов C_{19} или C_{20} и до максимально возможных в нефти. Термин "твердые" в этом случае тоже условен, поскольку твердыми фактически являются только алканы нормального строения, а изоалканы выше C_{19} в значительной своей части при нормальной температуре остаются жидкими. Твердые НПУ C_{19}–C_{35} содержатся в основном во фракции нефти 330–500 °С. В более высококипящих фракциях их содержание резко уменьшается, в них преобладают ИПУ и гибридные структуры (цикланы и арены с длинными боковыми цепями).

Твердые НПУ – наиболее высокозастывающие углеводороды нефти, они определяют температуру застывания нефти в целом

(и соответственно ее транспортабельность и другие эксплуатационные качества). Их содержание в нефтях колеблется от 0,5 до 20% (мас.) и является классификационным признаком, по которому нефти относят к трем видам: малопарафинистые (до 1,5%), парафинистые (1,51–6,0%) и высокопарафинистые (>6,0%).

Определяют содержание твердого парафина в нефти по ГОСТ 11851–85 "Нефть. Метод определения парафина" путем предварительного отделения от нее асфальтенов и смол с последующим растворением навески нефти в смеси ацетона с толуолом и выделением кристаллов парафина при температуре минус 20 °С.

Как видно из рис. 2.18, НПУ C_{19}–C_{35} имеют температуры плавления от +35 до +70 °С, и на этом основан метод их выделения из нефти или ее фракции. Для этого нефть или ее фракцию смешивают с селективным кетон-ароматическим растворителем и охлаждают до температур 0 – минус 10 °С. Образовавшиеся в растворе кристаллы НПУ отфильтровывают и определяют их массовый выход. В принципе этот же метод используют в промышленности для выделения из фракции нефти 350–460 °С твердого парафина, являющегося одним из массовых товарных продуктов. Такой твердый парафин представляет собой концентрат НПУ различной чистоты [в зависимости от степени очистки – от 90 до 98% (мас.)]. По средней температуре плавления выделяемый из нефти парафин относят к мягким ($t_{пл}$ = 40÷45 °С, C_{19}–C_{25}), среднеплавким ($t_{пл}$ = 45÷50 °С, C_{25}–C_{28}), твердым ($t_{пл}$ = 50÷65 °С, C_{28}–C_{35}) и высокоплавким ($t_{пл}$ > 65 °С, C_{35} и выше).

Примеси, попадающие в твердый парафин при его кристаллизационном выделении [2–10% (мас.)], – это главным образом ИПУ и гибридные углеводороды – цикланы с длинными боковыми неразветвленными цепями, свойства которых приближаются поэтому к свойствам НПУ.

Твердые парафины используют как сырье для получения синтетических жирных кислот и далее – моющих средств, хлорпарафинов и олефинов, как защитные покрытия, для пропитки тароупаковочных изделий, приготовления мастик и консистентных смазок, как изолирующий материал в электронике, а также в парфюмерной промышленности и для приготовления свеч. В композициях с различными полимерами сфера применения твердого парафина значительно шире.

Изопарафиновые углеводороды выше C_{19} являются жидкими (до C_{30}–C_{35}, т. е. до температуры кипения 460–500 °С) и твердыми (выше C_{35}). Жидкие высокомолекулярные ИПУ (C_{19}–C_{35}),

обладая уникальными вязкостно-смазывающими свойствами, являются основой большинства смазочных и специальных минеральных масел, в состав которых кроме них входит большая группа цикланов с боковыми разветвленными цепями.

Твердые ИПУ обычно входят в состав церезинов, выделяемых из тяжелых нефтяных остатков (гудронов) при их депарафинизации.

Состав таких церезинов сложнее, чем твердых парафинов, но основой их (на 70–80%) являются твердые ИПУ с молекулярной массой 500–700. Кристаллы церезинов значительно меньше, чем твердых парафинов, и они химически менее стойкие.

Церезины широко используются в промышленности и быту в качестве защитных покрытий, различных мазей и мастик, основы канатных смазок и т. д.

2.4.2. Цикланы (нафтеновые углеводороды)

Это группа циклических насыщенных углеводородов общей формулы C_nH_{2n}. По числу циклов в молекуле их делят на моно- и полициклические углеводороды.

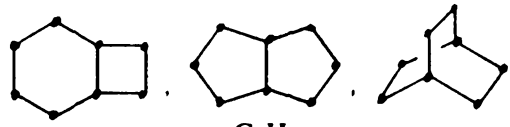
Моноциклические (от C_3 до C_{12} в одном цикле). В нефтяных бензинокеросиновых фракциях цикланы C_5–C_8 распространены как в виде нормальных циклов, так и в виде изомеров с боковыми метильными и этильными группами. В бензинах преобладают циклопентановые и циклогексановые углеводороды, причем на долю циклопентана и его изомеров (метилциклопентан, этилциклопентан, диметилциклопентан и др.) приходится до 15% всех углеводородов. Преобладают 2- и 3-замещенные изомеры.

Суммарно моноциклические нафтены содержатся во фракциях до 300 °С примерно 20–30% (мас.) в парафинистых нефтях (ставропольские, дагестанские нефти) и до 85–90% (мас.) в нефтях нафтенового типа (анастасиевская, бузачинские и др.).

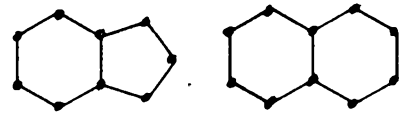
Полициклические нафтены содержатся в основном во фракциях нефти выше 300 °С, а во фракциях 400–550 °С количество всех изомеров достигает 70–80% (мас.). Изомеры полициклических нафтенов обычно имеют длинные боковые цепи, и чем длиннее такая алкильная цепь (нормального или разветвленного строения), тем в большей степени такие углеводороды приобретают гибридные свойства, т. е. сочетают свойства нафтеновых и парафиновых углеводородов.

При нормальной температуре 20–25 °С высокомолекулярные полициклические нафтены в чистом виде – это твердые вещества. Химия этих нафтенов сейчас интенсивно развивается, поскольку они являются исходными продуктами целого ряда синтезов данных химических продуктов и лекарственных средств.

Бициклические нафтены C_nH_{2n-2} представлены в нефти бициклооктанами, бициклононанами, бициклодеканами со всеми алкилпроизводными:



C_8H_{14}



C_9H_{16} $C_{10}H_{18}$

Суммарное их содержание в средних фракциях нефтей невелико [0,15–0,20% (мас.) на нефть].

Из трициклических нафтенов C_nH_{2n-4} в нефтях обнаружены и исследованы (1933 г.) лишь трициклодекан $C_{10}H_{16}$ – адамантан и его гомологи:

$C_{10}H_{16}$

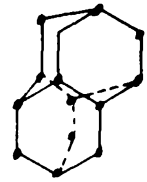
В нормальных условиях адамантан – кристаллическое вещество с самой высокой температурой плавления среди углеводородов (269 °С). Особенностью его является то, что пространственное расположение атомов углерода в молекуле адамантана такое же, как в кристаллической решетке алмаза. Он обладает устойчивой структурой, и его термическая деструкция начинается при температуре 660 °С.

Содержание адамантана в нефтях невелико и даже в нефтях, богатых нафтенами (Баку), составляет 0,004–0,01% (мас.), т. е. 40–100 мг/кг, – соразмерно с содержанием металлов в нефтях.

В узкой фракции 200–225 °С балаханской нефти, например, обнаружено 2 алкилзамещенных адамантана (C_{11}–C_{14}) с метильными и этильными заместителями. Их общее содержание составляет 0,2%, что в 20 раз больше, чем нормального адамантана ($C_{10}H_{16}$).

Из полициклических нафтенов с бóльшим, чем у адамантана, числом циклов (4 и более) в нефтях обнаружены (в высококи-

пящих фракциях 450 °С и выше) тетрациклододеканы и пентациклотридеканы, а также диамантан $C_{14}H_{20}$:



$C_{14}H_{20}$

В высококипящих фракциях нафтеновых нефтей распределение нафтенов по числу циклов в молекуле примерно следующее: моноциклические – 30–40%, бициклические – 18–25%, трициклические – 17–20%, тетрациклические – 5–10%.

В целом для нафтенов их свойства характеризуются следующим. При одинаковой с НПУ молекулярной массе они имеют более высокие температуры кипения и плотность и незначительно отличаются от них по теплоте сгорания (H:C у них 14–17% против 18–20 у алканов).

Наличие алкильных групп в молекуле снижает их температуру плавления тем больше, чем меньше атомов углерода в алкильной цепи.

Химические (реакционные) свойства нафтенов существенно зависят от углового (байеровского) напряжения молекул. Так, цикланы C_3 и C_4 более реакционноспособны, чем другие, и вступают в реакции, характерные для олефинов (например, галогенирования).

Молекулы от циклопентана и выше менее напряжены и поэтому менее реакционноспособны.

Так, молекула циклогексана существует в виде двух пространственных структур – "кресла" и "ванны" – и по своей реакционной способности близка к *н*-алканам:

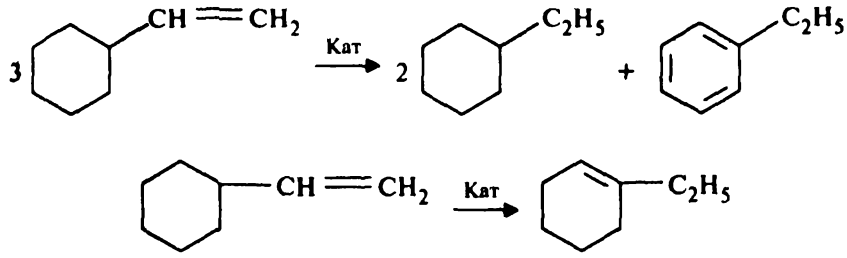
При термических воздействиях в нафтенах происходит разрыв связей углерод–углерод как в кольце, так и в алкильных цепях.

При каталитических реакциях они дегидрируются (разрываются углерод-водородные связи) с образованием аренов и свободного водорода:

$+ 3H_2$.

Эта реакция была открыта Н.Д. Зелинским в 1911 г., она является основой всей современной технологии получения аренов из нефтяной фракции и высокооктановых бензинов.

Характерны для цикланов и реакции перераспределения водорода:



Например, для винилциклогексана она протекает с образованием этилциклогексана и бензола или только этилциклогексена.

Нафтены – желательный компонент всех нефтяных топлив, поскольку обладают благоприятным сочетанием таких свойств, как высокие теплота сгорания и плотность, с низкой температурой застывания.

Особенно это сочетание важно для топлив для летательных аппаратов, поскольку энергетическая характеристика определяется теплотой, выделяющейся при сгорании 1 л топлива. Поэтому большинство углеводородных реактивных и ракетных топлив являются концентратами нафтеновых углеводородов. Нафтены обладают также хорошими вязкостно-температурными и смазывающими свойствами и поэтому составляют основную (совместно с ИПУ) часть смазочных и специальных масел. Особенно ценными в этом отношении являются нафтены с разветвленными боковыми алкильными цепями.

В нефтехимии нафтены служат одним из важнейших источников сырья для получения бензола и толуола (реакцией Зелинского), получения капролактама (через стадию окисления циклогексана), получения лекарств (из производных адамантана) и специальных полимеров.

2.4.3. Арены (ароматические углеводороды)

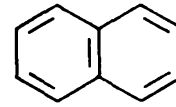
Ароматические углеводороды (АрУ) C_nH_n являются ненасыщенными циклическими соединениями и представлены в нефтях следующими углеводородами:

моноциклическими (бензольными) – C_nH_n;

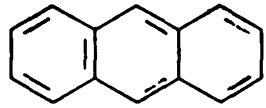
бициклическими (нафталиновыми) – C_nH_{n-2};

трициклическими (антраценовыми) – C_nH_{n-4};
тетрациклическими (пиреновыми) – C_nH_{n-6}.

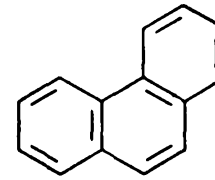
C_6H_6
Бензол



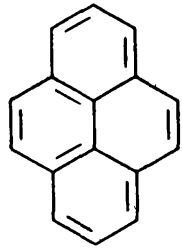
$C_{10}H_8$
Нафталин



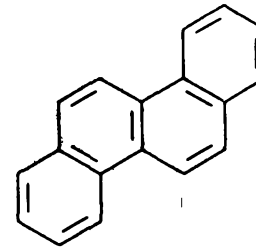
$C_{14}H_{10}$
Антрацен



$C_{14}H_{10}$
Фенантрен



$C_{16}H_{10}$
Пирен



$C_{16}H_{10}$
Хризен

В основном все они представлены алкилпроизводными изомерами и содержатся во фракциях нефти в соответствии с их температурами кипения.

В среднем для нефтей характерно следующее соотношение этих групп углеводородов: бензольные – 67%, нафтеновые – 18%, фенантреновые – 8%, пиреновые – 5%, прочие – 2%.

Распределение АрУ по фракциям нефтей зависит от степени ароматизированности нефти, выражающейся в ее плотности. В легких нефтях, богатых алканами, АрУ представлены в основном легкими моно- и бициклическими, и их общее содержание максимально в начальных фракциях и снижается к более высо-

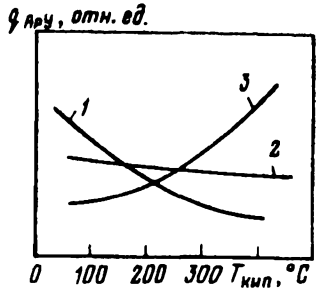


Рис 2.20 Относительное распределение содержания *q* ароматических углеводородов по фракциям различных нефтей

1 – легкие нефти, парафинистые, *2* – нефти средней плотности (нафтенопарафинистые) *3* – тяжелые смолистые нефти (ароматическинафтеновые)

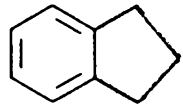
кокипящим (рис. 2.20, кривая *1*). В нефтях средней плотности, богатых нафтеновыми углеводородами, распределение АрУ более равномерно (кривая *2*), а в тяжелых смолистых нефтях картина обратная: содержание АрУ в низкокипящих фракциях невелико и нарастает в высококипящих.

В бензиновых фракциях нефти (30–200 °С) содержатся в основном бензольные АрУ (C_6–C_9).

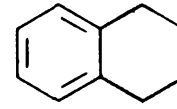
В керосиновых фракциях (150–300 °С) кроме бензольных присутствуют нафталиновые АрУ (C_{10}–C_{16}), а в тяжелых дистиллятных фракциях (350–500 °С) – главным образом нафталиновые и антраценовые.

В остатках нефти (выше 500 °С) концентрируются полициклические АрУ с числом циклов от трех до семи, причем "чистые" АрУ здесь уступают место "гибридным", сочетающим в себе насыщенные и ненасыщенные циклы

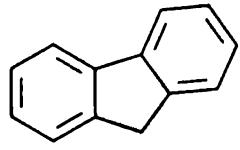
Простейшие из них (индан, тетралин, флуорен и другие би- и трициклические соединения) содержатся в керосино-газойлевых фракциях нефти (150–350 °С).



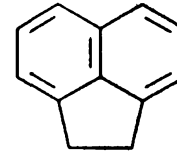
C_9H_{10}
Индан



$C_{10}H_{12}$
Тетралин



$C_{13}H_{10}$
Флуорен



$C_{11}H_{10}$
Аценафтен

В "гибридных" соединениях ароматические циклы имеют обычно метильные заменители, а нафтеновые – более длинные боковые цепи.

В остальных фракциях нефти (выше 500 °С) и особенно в составе смол и асфальтенов концентрируются полициклические АрУ с числом циклов 4 и более, такие как пирен, хризен, бенз-α-пирен и другие, считающиеся канцерогенными веществами.

Общее содержание АрУ в нефтях бывшего СССР (с учетом "гибридных") составляет 35–40% – для тяжелых нафтено-ароматических нефтей и около 20% – для высокопарафинистых.

К характерным свойствам АрУ следует отнести высокую плотность (880–900 кг/м^3), большой коэффициент лучепреломления (1,5–1,55) и минимальное соотношение H:C (5–8%), т. е. низкие энергетические свойства.

Свойства гибридных соединений зависят от. соотношения в них ненасыщенных и насыщенных циклов, наличия и длины цепей боковых заместителей.

Некоторые свойства АрУ представлены ниже:

Углеводород	Температура, °С	
	кипения	кристаллизации
Бензол	80	+5,5
Толуол	111	-95
Параксилол	138	-13
Этилбензол	136	-95
Псевдокумол	169	-44
Нафталин	218	+88
Фенантрен	340	+99

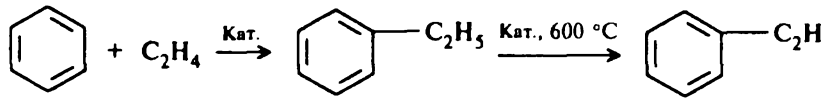
Физические свойства АрУ существенно зависят от числа, места и молекулярной массы боковых заместителей и числа циклов. Такое резкое отличие их свойств часто используют для разделения этих углеводородов физическими методами.

Для АрУ наиболее характерны реакции электрофильного замещения – галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование (получение хлорбензола, нитробензола, этилбензола и др. соединений). При высоких парциальных давлениях водорода в присутствии катализаторов АрУ насыщаются до нафтенов. Эти и другие специфические физические свойства АрУ используют в аналитических методах определения содержания их в нефтяных фракциях. Так, существует ГОСТ 6994–74 на метод определения АрУ в светлых прямогонных нефтепродуктах путем обработки последних концентрированной серной кислотой. В топливах для реактивных двигателей определение содержания нафталиновых углеводородов проводят спектральным методом по ГОСТ 17749–72. Фотоколориметрией определяют содержание АрУ в нефтяных парафинах (ГОСТ 9437–85).

АрУ нефтяного происхождения (содержащиеся в природной нефти и образующиеся во вторичных процессах термокаталитической переработки фракций нефти) являются основным исходным сырьем для огромного числа нефтехимических производств получения ценных продуктов.

Из общего производства АрУ в мире 25 млн т/г. (80-е годы) 85–90% вырабатывалось из нефти.

Бензол в основном идет на производство этилбензола, из которого каталитическим дегидрированием при 600 °С получают стирол – исходный мономер для производства каучуков и других ценных полимеров:



Для производства другого ценного продукта – фенола – используют кумол (изопропилбензол), который окисляют в гидропероксид, разложением которого кислотой получают фенол.

Из кумола каталитическим дегидрированием получают также такой ценный мономер для производства каучуков, как α-метилстирол.

Значение АрУ в нефтепродуктах различно. Так, в бензинах их присутствие [до 30% (мас.)] желательно и необходимо, так как придает бензинам хорошие моторные свойства – повышает их детонационную стойкость. С этой целью в товарные бензины часто добавляют толуол или ксилолы.

В авиационных керосинах содержание АрУ ограничивают (в зависимости от марки топлива) 10–20% (мас.) из-за их низкой теплоты сгорания и способности давать нагар в двигателях при сгорании. Допустимое количество АрУ обусловлено необходимостью иметь авиакеросины с повышенной плотностью.

В дизельных топливах содержание АрУ ограничивают из-за их нагарообразующих свойств и плохой воспламеняемости, что является очень важной характеристикой этих топлив. В маслах высокомолекулярные и слабоалкилированные АрУ – нежелательный компонент, так как они ухудшают вязкостно-температурную характеристику масел и обусловливают образование лаково-смолистых отложений на трущихся поверхностях. Такие АрУ удаляют из масел в процессе очистки масляных дистиллятов. Остаются в маслах лишь АрУ с длинными боковыми цепями и "гибридные" полициклические углеводороды, в которых преобладают насыщенные циклы, поскольку свойства таких углеводородов приближаются соответственно к свойствам алканов и цикланов.

2.4.4. Алкены (олефиновые углеводороды)

Алкены – ненасыщенные алканы – в природных нефтях, как правило, не обнаруживаются, но образуются в больших количествах в процессах дальнейшей химической переработки фракций нефти термодеструктивными и термокаталитическими методами.

Эти процессы можно отнести к двум группам:

процессы, где алкены являются сопутствующим продуктом (термокрекинг, коксование, каталитический крекинг);

процессы, где алкены являются целевым продуктом (дегидрирование, пиролиз).

В углеводородных газах этих процессов содержание низших олефиновых углеводородов (ОлУ) C_1–C_4 составляет от 20 до 60% (мас.). К ним относятся этилен, пропилен, бутен-1, бутены-2 (*цис-* и *транс*-формы), изобутилен, 1,3-бутадиен.

Среднемолекулярные жидкие алкены (C_5–C_{18}) и высокомолекулярные (C_{19} и выше) образуются в деструктивно-каталитических процессах в меньших количествах и входят соответственно в состав легких (30–350 °С) и тяжелых (350–500 °С) дистиллятов вторичного происхождения.

Все алкены обладают повышенной реакционной способностью в реакциях окисления, полимеризации, алкилирования и др. Это их свойство широко используется в нефтехимии низших олефинов, в производстве пластмасс, каучуков, алкилпроизводных, моющих средств и т. д. Присутствие алкенов C_5 и выше в нефтепродуктах (топливах, маслах, парафинах), как правило, ухудшает их эксплуатационные свойства (ухудшается стабильность при хранении из-за окисляемости и осмоления).

Содержание непредельных углеводородов в светлых дистиллятах нефти определяется галогенированием по ГОСТ 2070–82 "Нефтепродукты светлые. Метод определения иодных чисел и содержания непредельных углеводородов". Сущность метода заключается в том, что нефтепродукт обрабатывают спиртовым раствором иода, определяют количество иода, вступившего в реакцию, в граммах иода на 100 г нефтепродукта (иодное число), а затем по иодному числу, средней мольной массе нефтепродукта находят количество непредельных углеводородов.

2.4.5. Гетероатомные соединения (ГАС)

Гетероатомные соединения – это химические соединения на основе углеводородов любой группы, содержащие один или несколько различных атомов химических элементов – серы, азота, кислорода, хлора и металлов. Соответственно их называют "серосодержащие ГАС", "азотсодержащие ГАС" и т. д.

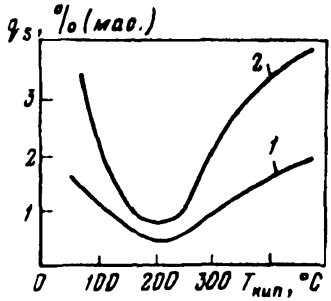


Рис 2.21 Распределение серы (q_S – содержание серы) по фракциям туймазинской (*1*) и арланской (*2*) нефтей

Содержание их в нефтях и распределение по фракциям различно и является важной характеристикой качества нефти. Общим же является то, что количество ГАС нарастает с увеличением температуры кипения фракции нефти. Так, во фракциях, кипящих выше 450 или 500 °С, 80–90% входящих в них соединений составляют ГАС.

ГАС нефтей являются объектом глубокого изучения, особенно в последние 5–10 лет, так как они оказывают существенное влияние на технологию переработки нефти, потребительские свойства конечных продуктов ее переработки и на уровень загрязнения окружающей среды.

Серосодержащие ГАС. Серы в связанном виде нефти содержат от 0,02 до 6% (мас.), она входит в состав от 0,5 до 60% углеводородов нефти, превращая их в серосодержащие ГАС.

По интервалу кипения нефти сера распределяется неравномерно (рис. 2.21): в легких фракциях 80–100 °С ее содержится много, во фракциях 150–220 °С ее количество обычно минимально и далее к концу кипения существенно нарастает.

Из числа идентифицированных к настоящему времени серосодержащих ГАС (около 300) можно выделить семь групп соединений, различающихся строением и свойствами. Простейшим соединением является сероводород (H_2S), который к серосодержащим ГАС относить не принято, но который является важным как соединение, сопутствующее технологии переработки нефти

В природных нефтях сероводород присутствует в небольших количествах [0,01–0,03% (мас.)] в растворенном состоянии. Основное его количество уходит с попутным газом, добываемым вместе с нефтью.

При переработке сернистых нефтей за счет термокаталитических реакций деструкции или конверсии других групп серосодержащих ГАС образуется в больших количествах сероводород, который выделяют из газов и направляют на производство серы

Меркаптаны – первый представитель серосодержащих ГАС, называемых также тиоспиртами, или тиолами, общая их химическая формула RSH (например, $C_nH_{2n+1}SH$ – алифатические, $C_nH_{2n-1}SH$ – циклановые), где радикал R – любая углеводородная группа.

Меркаптаны содержатся в нефтях в небольших количествах, и общее их содержание обычно составляет 2–10% от всех серо-

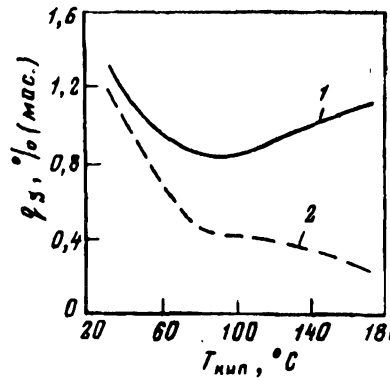


Рис. 2.22. Распределение общей (*1*) и меркаптановой (*2*) серы в оренбургском газоконденсате

содержащих ГАС (хотя есть и исключения, где эта доля достигает 60–70%, например в марковской нефти и оренбургском газоконденсате). Характерное для оренбургского газоконденсата распределение общей и меркаптановой серы показано на рис. 2.22.

Повышенным содержанием меркаптанов во фракциях до 200 °С отличается одна из новых и перспективных нефтей – тенгизская (общей серы 0,8%, меркаптановой 0,1%).

Одним из характерных для меркаптанов свойств является их коррозионная активность, в связи с чем в таких массовых топливах, как авиационные керосины и дизельные топлива, содержание меркаптановой серы ограничивается [не более 0,001–0,005 и 0,01% (мас.) соответственно].

Их также отличает очень сильный и неприятный запах, ощущаемый уже при концентрациях $1 \cdot 10^{-7}$%. Это их свойство используется в газовых хозяйствах, где они применяются в качестве одорантов (этилмеркаптан) с целью обнаружения утечки бытового газа.

Меркаптаны в повышенных концентрациях токсичны, вызывают слезотечение, головокружение. При нагревании до 300 °С разлагаются с образованием более стойкого соединения (сульфида) и сероводорода: $2C_4H_9SH \xrightarrow{300\,^\circ C} C_4H_9—S—C_4H_9 + H_2S$.

В мягких условиях меркаптаны склонны к окислению кислородом воздуха с образованием дисульфидов ($2R—SH \xrightarrow{25\,^\circ C;\ 0{,}5O_2} R—S—S—R + H_2O$).

На способности меркаптанов взаимодействовать со щелочами и металлами основаны промышленные процессы их удаления из легких фракций нефти (демеркаптанизация). Для этого используют щелочной раствор с добавкой к нему сульфопроизводных солей фталоцианина кобальта.

Сероводород и меркаптаны концентрируются в легких фракциях нефти (газах и светлых нефтепродуктах), и их содержание определяют в лабораторных условиях химическим путем. Так,

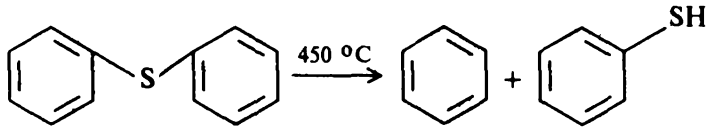
содержание в газах определяют по ГОСТ 22387–83 "Газы горючие природные. Метод определения сероводорода и меркаптановой серы" и ГОСТ 22985–78 "Газы углеводородные сжиженные. Метод определения меркаптановой серы".

Сущность этих методов состоит в поглощении сероводорода, а затем меркаптанов соединениями кадмия (аустатом или хлоридом) с последующим иодометрическим или потенциометрическим титрованием растворов.

Подобный же способ определения сероводорода и меркаптановой серы лежит в основе ГОСТ 17323–71 "Топлива для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием".

Сульфиды ($C_nH_{2n+2}S$) – наиболее представительная группа серосодержащих ГАС, встречающихся в нефтях в виде алифатических (R—S—R'), диарилсульфидов (Ar—S—Ar) или смешанных (R—S—Ar) соединений. Они обладают меньшим, чем меркаптаны, запахом, нейтральны и поэтому щелочью не извлекаются.

Термически они также более стойки, чем меркаптаны (особенно соединения с циклическими радикалами), и разлагаются при 400–450 °С. Например, дифенилсульфид при 450 °С разлагается на бензол и тиофенол:



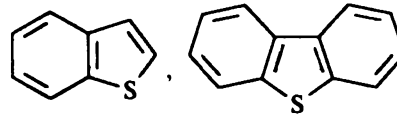
По своей структуре сульфиды являются аналогами простых эфиров. Они также склонны к окислению, и это их свойство используется для получения сульфоксидов.

Дисульфиды (R—S—S—R') в нефтях содержатся в небольших количествах, но они более реакционноспособны, чем сульфиды. При нагревании легко разлагаются на углеводород, меркаптан и сероводород.

Тиофены и их алкилпроизводные – группа циклических серосодержащих ГАС с атомом серы и четырьмя атомами углерода в кольце. Химически малоактивные, стойкие к окислению и термически стойкие соединения.

Относительная доля производных тиофена нарастает от низкокипящих к высококипящим фракциям нефти, во фракции нефти 200–500 °С содержится основное их количество (до 50–80% от общего содержания тиофенов).

Бензтиофены – соединения, содержащие кроме тиофенового кольца одно или два (дибензтиофен) бензольных цикла:



По своим свойствам они занимают промежуточное положение между тиофенами и аренами. Содержание их в нефтях меньше, чем тиофенов, в 2–3 раза.

Типичное соотношение перечисленных серосодержащих ГАС в нефтях различных месторождений составляет: меркаптаны – 0–7%, сульфиды – 7–40% (в среднем 18%), тиофены – 50–90% (в среднем 75%).

Кроме перечисленных выше типичных представителей серосодержащих ГАС в высококипящих фракциях нефтей содержатся и другие более сложные полициклические соединения серы.

Влияние серосодержащих ГАС на свойства топлив (бензинов, авиационных керосинов, дизельных и котельных топлив) во всех случаях отрицательное. Их присутствие снижает химическую стабильность топлив, полноту их сгорания и обусловливает наличие в продуктах сгорания оксидов серы, которые в присутствии водяных паров (от сгорания водорода) дают слабую, очень коррозионно-активную серную кислоту. Пары кислоты и избыточное количество оксидов серы загрязняют атмосферу, что отрицательно влияет на человека и окружающую его природу.

Большинство серосодержащих ГАС представляют собой ценное нефтехимическое сырье для получения красителей, стабилизаторов полимеров, лекарственных средств, однако простых и надежных методов выделения их из нефти пока нет, и такие производства на нефтяном сырье пока не получили широкого развития. Поэтому большое применение получили методы очистки нефтепродуктов от серосодержащих соединений путем их химической экстракции или деструкции с выделением серы в виде сероводорода. Простейший из таких методов – удаление меркаптанов раствором щелочи с превращением меркаптанов в меркаптиды натрия:

$$C_3H_7SH + NaOH \rightarrow C_3H_7SNa + H_2O.$$

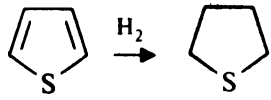
При этом меркаптаны превращаются всего на 30–50%, и полного их удаления не происходит.

Более радикальный и широко применяемый метод – удаление серы гидрогенолизом серосодержащих соединений, при котором в атмосфере водорода в присутствии катализатора эти соединения превращаются в углеводороды, а сера выделяется в

виде сероводорода, направляемого на производство серы:

$$C_3H_7SH \xrightarrow{H_2} C_3H_8 + H_2S;$$

$$R{-}S{-}S{-}R' \xrightarrow{H_2} 2RSH \rightarrow RH + R'H + 2H_2S;$$



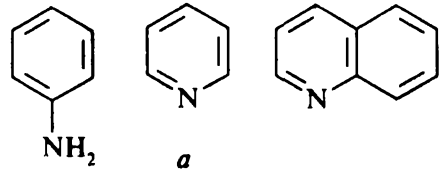
$$\rightarrow C_4H_9SH \rightarrow C_4H_{10} + H_2S.$$

Стандартные методы определения серосодержащих ГАС отсутствуют, и такое определение возможно лишь с помощью масс-спектроскопии. Общее же содержание серы, связанной с этими ГАС, определяется стандартными методами по ГОСТ 19121–73 (для светлых нефтепродуктов) и ГОСТ 1437–75 и 1431–85 (в тяжелых фракциях нефтей). Сущность этих методов состоит в сжигании навески нефтепродукта с последующим улавливанием оксидов серы.

Азотсодержащие ГАС по содержанию в нефти уступают серосодержащим. Все они по своим свойствам могут быть отнесены к трем группам – основные, кислые и нейтральные соединения.

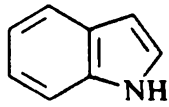
К азотистым основаниям относятся анилин, пиридин, хинолин (*а*), а также соединения с тремя циклами – фенантридин и его алкилзамещенные изомеры. Доля основного азота составляет в нефтях 30–60% от общего его содержания.

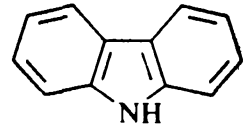
Представителем кислых азотсодержащих соединений являются пиррол (*б*) и его алкилзамещенные. Этих соединений значительно меньше, чем оснований.

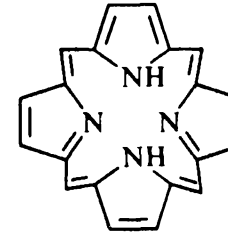


а

б







в

К нейтральным азотсодержащим ГАС (*в*) относятся индол (бензпиррол) и карбазол (дибензпиррол). В эту же группу входят и порфирины (циклические тетрапирролы) – особо интересные соединения тем, что по своей структуре они подобны хлорофиллу – предположительно исходному веществу в генезисе нефти. Кроме перечисленных чисто азотсодержащих ГАС, нефти содержат и смешанные соединения, включающие азот и серу (тиолинолин), азот и кислород (гидроксипиридин), азот и металл (ванадилпорфирины) – интересные как по свойствам, так и по предназначению вещества, химия которых в настоящее время быстро развивается.

Как уже отмечалось (см. разд. 2.3), содержание азота в нефтях редко превышает 0,6% (мас.). В бензиновых фракциях его почти не бывает или его содержание невелико [0,0002–0,0005% (мас.)], а с повышением температуры выкипания фракций нефти его концентрация быстро нарастает. Основное количество азотсодержащих ГАС содержится во фракциях нефти выше 400–450 °С, где в основном концентрируются полициклические соединения.

Азотсодержащие ГАС – нежелательный компонент нефтяных топлив. В прямогонных бензинах содержание азота ограничивается величиной 0,5 мг/кг [0,00005% (мас.)], поскольку при больших его содержаниях быстро отравляются катализаторы ароматизации. В дизельных топливах присутствие азота ведет к интенсификации таких явлений, как осмоление и потемнение топлива.

В тяжелых дистиллятах (350–550 °С) азот (особенно основной) является ядом, необратимо дезактивирующим катализаторы в процессах каталитического крекинга и гидрокрекинга.

Удаляют азот из нефтяных фракций 25%-м раствором серной кислоты (в лабораторных условиях) и гидрированием (гидроочисткой) одновременно с очисткой от серы.

Стандартных лабораторных методов определения азота в нефтепродуктах нет. В нефтях и их тяжелых фракциях общее содержание азота определяют обычно методом Кьельдаля [8], состоящим в том, что нефть обрабатывают серной кислотой, переводя органический азот в аммонийный. Последний разлагают щелочью и выделяющийся аммиак поглощают слабым раствором серной кислоты.

Кислородсодержащие ГАС – органические кислоты трех следующих типов:

простые (алифатические) карбоновые кислоты, главным образом C_6–C_8, присутствующие в бензиновых и керосиновых фракциях. Содержание их в нефтях от 0,05 до 0,1% (мас.);

циклические (нафтеновые) кислоты, главным образом производные циклопентана и циклогексана, присутствуют в бензино-керосиновых фракциях, а полициклические – в высококипящих фракциях. В нефтях их содержится до 1,0–1,2% (мас.);

фенолы – производные аренов C_6–C_8, содержание которых в нефтях колеблется от 0,003 до 0,05% (мас.).

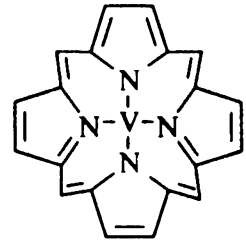
Нефтяные органические кислоты – в чистом виде малолетучие маслянистые жидкости плотностью, близкой к единице. Их присутствие придает нефтепродуктам (топливам, маслам и др.) активные коррозионные свойства, поэтому кислоты обычно нейтрализуют щелочами, превращая их в соли, или гидрогенолизом (одновременно с очисткой от серы), превращая их в углеводороды.

Соли нафтеновых кислот, выделенные из нефти, являются ценным промышленным сырьем для приготовления мазей и различных продуктов, имеющих коллоидную структуру. Используются как загустители масел (нафтенаты кальция и алюминия) и как компонент напалма.

Для оценки содержания органических кислот пользуются кислотностью или кислотным числом – расходом КОН, пошедшего на нейтрализацию кислот при титровании соответственно в мг на 100 мл или в мг на 1 г (ГОСТ 5985–79 "Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа").

Металлсодержащие ГАС. В нефтях обнаружено около 30 гетероэлементов – металлов, главным образом металлов переменной валентности (V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cu, Cr, Ti и др.). Содержание их невелико и, как было указано выше, редко превышает 0,05% (мас.) [500 мг/кг].

Из металлсодержащих ГАС нефтей наиболее полно изучены металлопорфириновые и среди них – ванадилпорфирины и никельпорфирины, в состав которых в нефти входит около 40% всего содержания ванадия и никеля. Металл в этих соединениях расположен в центре тетрапиррольной структуры.



Эти соединения концентрируются обычно во фракциях нефти выше 400 °С, поэтому в светлых топливах – бензинах, керо-

синах и дизельных топливах – металлов почти не бывает (могут быть лишь следы). Содержание их в тяжелой части нефти – фракции 350–550 °С (сырье каталитического крекинга) и остатках, кипящих выше 350 °С (мазут) или выше 500 °С (гудрон), – нежелательно по двум причинам. Первая – при каталитической переработке этих фракций металлсодержащие соединения разрушаются, а выделяющиеся металлы отлагаются в порах катализаторов и необратимо дезактивируют их. Вторая – при сжигании тяжелых остатков как котельных топлив образуется пентаоксид ванадия (V_2O_5) – очень коррозионно-активный компонент золы, вызывающий коррозию котельного и другого оборудования.

Удаление металлов из нефтяных фракций – очень трудная задача. Частично (на 40–50%) они удаляются при гидроочистке и путем глубокой деасфальтизации и обессмоливания остатков.

Содержание металлов в нефти и ее тяжелых фракциях наиболее точно определяют спектральными методами [8]. Для определения содержания ванадия существует стандартный химический метод (ГОСТ 10364–63); сжигание навески нефти до золы и последующий химический анализ этой золы на содержание в ней ванадия.

2.4.6. Смолы и асфальтены

Смолы и асфальтены – это не самостоятельная группа органических соединений, а сложная смесь высокомолекулярных углеводородов и ГАС. Рассмотрим их отдельно, поскольку эти соединения имеют важное значение для технологии переработки нефти.

Резкой границы между фракцией нефти с температурой кипения 500–550 °С и фракцией, содержащей смолы и асфальтены, не существует, и поэтому их условно можно разделить на следующие компоненты:

мальтены – смесь смол с масляными (парафинонафтеновыми) фракциями нефти. Они обычно растворимы в низкокипящих алифатических углеводородах C_5–C_8. Могут быть разделены на смолы и масляную часть путем адсорбции первых на силикагеле;

асфальтены – вещества, растворимые в бензоле и сероуглероде, но нерастворимые в алифатических растворителях C_5–C_8;

карбены – растворимы только в сероуглероде;

карбоиды – плотные углеродистые вещества, нерастворимые даже в сероуглероде.

Рассмотрим кратко свойства и значение каждого из этих компонентов нефти.

Смолы, выделенные **из мальтенов**, – очень вязкие жидкости темно-коричневого или бурого цвета с плотностью выше еди-

ницы и молекулярной массой входящих в нее высокомолекулярных соединений (ВМС) от 600 до 1200 (т. е. соединений с числом атомов углерода от 50 до 90–100). Иногда смолы, выделенные из нефти, представляют собой полутвердые вещества. Содержание смол в нефтях 3–25%, причем их всегда больше, чем асфальтенов, и соотношение смолы : асфальтены составляет обычно 3–9.

Соотношение H:C в смолах 11–13%. Они в значительной степени состоят из ГАС и содержат серы – 0,5–8,0, азота – 0,5–3,0, кислорода 1–7% (мас.) и более половины металлов нефти.

Смолы являются сильными красителями и даже в небольших концентрациях придают нефтепродукту окраску.

Смолы – полярные вещества. ВМС (главным образом ГАС), составляющие их основу, – это конденсированные полициклические системы с общим числом колец до шести, из которых 2–3 ароматических.

Они нестабильны: легко окисляются кислородом воздуха при низких температурах (20–40 °С). Без доступа воздуха уплотняются до асфальтенов при 260–300 °С. Легко сульфируются, переходя при этом в раствор серной кислоты, и на этом свойстве основан один из методов определения количественного их содержания в нефти.

Смолы – нежелательный компонент всех моторных топлив, так как служат источником образования нагароотложений в двигателях и ухудшают полноту горения топлива. При каталитической переработке фракций, содержащих смолы, повышается коксообразование на поверхности катализаторов, и последние быстрее дезактивируются.

Обессмоливание дистиллятных фракций нефти радикально производится при их гидроочистке или гидрокрекинге (смолы превращаются в более низкомолекулярные углеводороды и другие соединения). В нефтяных остатках, кипящих выше 450–500 °С, направляемых на производство кокса, смолы являются желательными, так как служат одним из коксогенных компонентов в этом процессе.

Асфальтены – концентрат наиболее высокомолекулярных соединений нефти (в основном ГАС) со спектром молекулярных масс от 1500 до 4000. В нефти они находятся в виде коллоидных частиц, а будучи выделены из нефти, представляют собой твердые аморфные частицы черного цвета. Содержание асфальтенов в нефти обычно не превышает 10% (мас.). Они более бедны водородом, чем смолы (H:C = 9÷11%), и концентрация гетероэлементов в них выше (серы – до 9, азота – до 3, кислорода – до 8, металлов – до 0,15%).

По своей химической структуре это ВМС с числом циклов до 20 (более половины из которых ароматические), имеющие алкильные заместители.

Асфальтены – химически активные вещества: они легко окисляются (до карбенов), сульфируются, нитруются. Гидрируются труднее, чем смолы. При нагревании до 200–300 °С вначале становятся пластичными, а при температурах 300–350 °С разлагаются (крекируются) с образованием газа, жидкой фазы и кокса. При более высоких температурах (400–450 °С) асфальтены дают высокий выход мелкопористого плотного нефтяного кокса, и это их свойство лежит в основе соответствующего технологического процесса.

Концентрированная смесь асфальтенов, смол и мальтенов – хорошее связующее и гидроизолирующее вещество – битум, который получают из тяжелых остатков нефти путем концентрации в них смол и асфальтенов или окислением кислородом воздуха при 220–260 °С.

Существуют также природные нефтебитумы, в которых содержание смол и асфальтенов в сумме составляет 60–80% (мас.), и запасы таких нефтебитумов (см. табл. 4.2) соразмерны запасам нефтей и даже превышают их.

Удаление асфальтенов (деасфальтизация) и смол (обессмоливание) из нефтяных фракций, кипящих выше 350 °С, является одной из основных стадий в технологии очистки масляных дистиллятов и гудронов и получения базовых дистиллятных и остаточных масел.

Карбены и карбоиды – продукты дальнейшего уплотнения асфальтенов (при окислении или термической деструкции). Это частички с высокой концентрацией углерода (H:C = 6÷9%), нерастворимые практически ни в одном органическом растворителе.

Реакции уплотнения смол и асфальтенов (карбоидообразование) являются основными в промышленной технологии получения нефтяного кокса.

Содержание асфальтосмолистых веществ в нефти определяется стандартным методом (ГОСТ 11858–66). Определение осуществляют для навески нефти до 10 г в два этапа. На первом этапе производят осаждение асфальтенов, карбенов и карбоидов в среде гептана или петролейного эфира, затем их отделяют, высушивают и определяют количество асфальтенов (растворением их в толуоле) и карбенов с карбоидами (как нерастворимого в толуоле осадка).

На втором этапе обессмоливают деасфальтированную часть нефти адсорбцией смол в колонке с силикагелем.

Адсорбированные на силикагеле смолы (после промывки колонки петролейным эфиром) вытесняют спиртотолуольной

смесью, в которой затем (выпариванием) определяют количество десорбированных смол.

На таком же принципе основан метод определения смол в нефтяных маслах (ГОСТ 15886–70). Легкие смолы как продукт окисления углеводородов могут образовываться и в легких бензинокеросиновых фракциях в процессе их получения из нефти и последующего хранения. Для контроля их количеств в таких моторных топливах существуют методы определения путем выпаривания топлив до смолистого остатка (ГОСТ 8489–85 "Топливо моторное. Метод определения фактических смол по Бударову" и ГОСТ 1567–83 "Топливо моторное. Метод определения фактических смол").

Глава 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ

К физико-химическим свойствам нефти, ее фракций и конечных нефтепродуктов относится комплекс показателей, характеризующих их физические свойства и их связь с химическим составом, а также химмотологические свойства, т. е. свойства, определяющие поведение нефтепродукта при использовании его потребителем.

3.1. СРЕДНЯЯ ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

Температура кипения – важная физическая величина, характеризующая большинство веществ. Однако к нефти и ее фракциям она в строгом понятии применена быть не может, поскольку нефть и ее фракции – смесь очень большого количества углеводородов и других химических соединений, разделить которую на эти индивидуальные вещества невозможно.

Как уже отмечалось (см. разд. 2.2), дискретный ряд температур выкипания индивидуальных веществ, из которых состоит нефть, заменяется при определении фракционного состава нефти монотонной кривой зависимости "истинных" (усредненных) температур кипения, от выхода фракций нефти при ее кипении (состав нефти по ИТК). Эта монотонная кривая ИТК строится по конечному числу экспериментальных точек, при этом каждая

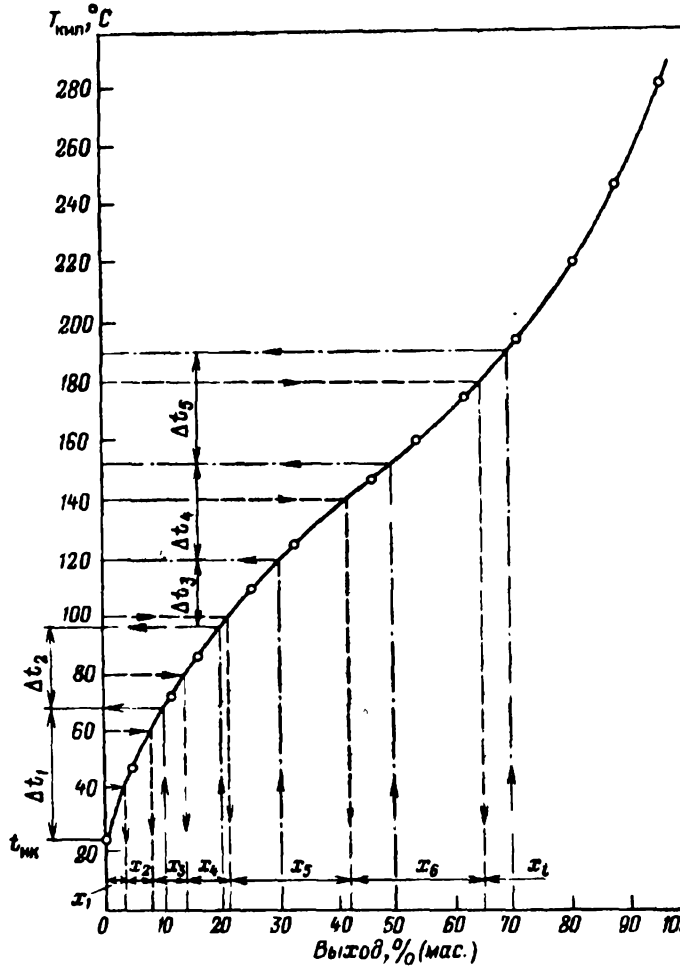


Рис. 3.1. Представление кривой ИТК условными компонентами (о – экспериментальные точки; пунктир – деление на узкие фракции по шкале температур кипения; штрих-пунктир – то же по шкале выхода фракций)

из точек выражает некую усредненную температуру кипения большой группы углеводородов, фиксируемую в момент отбора фракции.

Для технологических расчетов фракционный состав нефти должен быть представлен дискретным рядом компонентов с фиксированными (имитированными) температурами кипения, чтобы можно было по этим температурам определять их другие физические свойства. Для этого пользуются понятием средней температуры кипения.

Обычно величиной средней температуры кипения характеризуют не в целом нефть или полученный из нее нефтепродукт, интервал кипения которых составляет сотни градусов, а узкие их фракции (условные компоненты), на которые делят весь интервал кипения по кривой ИТК.

Это деление, как уже отмечалось (см. разд. 2.2.3), может осуществляться тремя способами (рис. 3.1):

по шкале температур, когда задают интервал выкипания каждой узкой фракции (обычно 10 – 20 °С) и по оси абсцисс определяют их выход – X_1, X_2, X_3 и т. д. Такой способ удобен, когда кривая ИТК охватывает интервал температур выкипания более 100 – 150 °С;

по шкале выхода фракции, когда задают выход каждой узкой фракции [обычно 5 – 10% (мас.), % (об.) или % (мольн.), в зависимости от того, как выражается выход фракций] и по оси ординат определяют интервалы их выкипания: Δt_1, Δt_2 ... и т. д Такой способ удобен, когда кривая ИТК охватывает интервал температур выкипания менее 100 – 150 °С;

по точкам фактического отбора фракций при экспериментальном определении состава по ИТК, когда известны и температурный интервал отбора фракций, и их выход.

Каждую такую узкую фракцию рассматривают в дальнейшем как условный компонент нефтяной смеси, состав которой в этом случае выражается как дискретная смесь этих компонентов со своими физическими свойствами. Первым из этих свойств является средняя температура кипения.

Для узких фракций с интервалом кипения менее 20 °С без большой погрешности средняя температура кипения может быть вычислена как среднеарифметическая из начальной и конечной температур кипения данной узкой фракции.

В общем же случае, если кривая ИТК в пределах выкипания одного условного компонента имеет большую кривизну, эту температуру определяют как среднеаддитивную:

$$t_{ср} = (t_1\Delta n_1 + t_2\Delta n_2 + ... + t_n\Delta n_n)/(\Delta n_1 + \Delta n_2 + ... + \Delta n_n), \quad (3.1)$$

где t_1, t_2, . . , t_n – промежуточные температуры в интервале выкипания узкой фракции, °С, Δn_1, Δn_2, . . , Δn_n – выход, соответствующий этим промежуточным температурам в пределах узкой фракции

Выход фракций Δn_1, Δn_2 и т. д. может быть выражен в массовых, мольных или объемных долях (процентах), и соответственно величины средней температуры кипения будут среднемассовая ($t_{ср}$), среднемольная ($t'_{ср}$) и среднеобъемная ($t^{o}_{ср}$).

3.2. ПЛОТНОСТЬ

Для нефтей и их узких фракций плотность принято выражать абсолютной и относительной величиной.

Абсолютная плотность – масса единицы объема, измеряется в кг/м^3 или г/см^3 при нормальной температуре (20 °С).

Относительная плотность – величина безразмерная, представляет собой отношение плотностей нефтепродукта и воды при определенных температурах:

$$\rho_{t_в}^{t_н} = \frac{\rho_н^{t_н}}{\rho_в^{t_в}}, \qquad (3.2)$$

где $\rho_{t_в}^{t_н}$ – относительная плотность; $\rho_н^{t_н}$ – плотность нефтепродукта при температуре $t_н$, кг/м^3 (г/см^3); $\rho_н^{t_в}$ – плотность воды при температуре $t_в$, кг/м^3 (г/см^3).

В России приняты $t_н = 20$ °С и $t_в = 4$ °С, поэтому относительная плотность обозначается ρ_4^{20}. Численно абсолютная (в г/см^3) и относительная плотность в этом случае совпадают, так как плотность воды при 4 °С равна единице. В США $t_н$ и $t_в$ приняты равными 60 °F (15,6 °С), и поэтому относительная плотность обозначается ρ_{15}^{15}. Плотности связаны между собой соотношением

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + \frac{0{,}0035}{\rho_4^{20}}. \qquad (3.3)$$

В США и в научной литературе других стран мерой плотности нефтепродуктов принята и широко используется величина, измеряемая в градусах API, связанная с ρ_{15}^{15} соотношением

$$°\text{API} = \frac{141{,}5}{\rho_{15}^{15}} - 131{,}5, \qquad (3.4)$$

или в табличной форме:

ρ_{15}^{15}	1,075	1,00	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65
°API	0	9,5	16,5	24,5	34	44,5	56,5	69,5	84,5

Для углеводородных и других газов относительную плотность принимают при 20 °С по отношению к плотности воздуха при той же температуре, т. е.

$$\rho_{20(г)}^{20} = \rho_{(г)}^{20} / \rho_{(возд)}^{20}. \qquad (3.5)$$

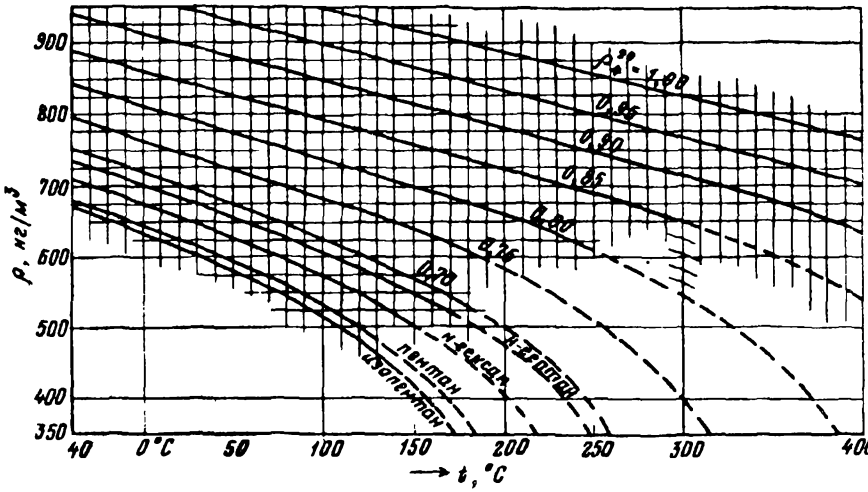


Рис. 3.2. Зависимость плотности нефтепродуктов ρ от температуры *t* (цифры на кривых – относительная плотность ρ_4^{20})

Зависимость плотности (в г/см³) нефти и ее узких фракций от температуры выражается известным линейным уравнением:

$$\rho^t = \rho^{20} - \alpha(t - 20), \qquad (3.6)$$

где ρ^t и ρ^{20} – соответственно плотности при искомой температуре *t* и 20 °С, г/см³; α – температурный коэффициент (находят из таблиц по ГОСТ 3900 – 47); α – линейно зависит от ρ^{20}, и поэтому его проще вычислить по уравнению

$$\alpha = 0{,}000903 - 0{,}00132(\rho^{20} - 0{,}7). \qquad (3.7)$$

Уравнения (3.6) и (3.7) справедливы для интервала температур 0 – 150 °С и ρ^{20} = 0,7 – 1,0 г/см³ (погрешность составляет 5 – 8%).

В более широком интервале температур (до 300 °С) и с меньшей погрешностью (до 3%) зависимость плотности (в кг/м³) от температуры можно вычислить по уравнению, полученному автором [44]:

$$\rho^t = 1000\rho_4^{20} - \frac{0{,}58}{\rho_4^{20}}(t - 20) - \frac{[t - 1200(\rho_4^{20} - 0{,}68)]}{1000}(t - 20). \qquad (3.8)$$

Удобная для пользования графическая зависимость плотности от температуры приведена на рис. 3.2.

Экспериментально плотность определяют следующими стандартными методами (по ГОСТ 3900–85).

Метод определения плотности ареометром (гидростатический) заключается в погружении отградуи-

рованного на нефтепродукты ареометра в стеклянный цилиндр, заполненный испытуемым нефтепродуктом, и отсчете плотности по нижнему мениску погружения ареометра при данной температуре. Пересчет отсчитанного значения плотности к плотности при 20 °С производится по специальным таблицам.

Точность метода: сходимость для прозрачных нефтепродуктов не более 0,0005 г/см^3 (для непрозрачных – 0,0006 г/см^3), а воспроизводимость соответственно не более 0,0012 г/см^3 и 0,0015 г/см^3.

Метод определения плотности пикнометром состоит в том, что заранее отградуированный по объему сосуд (пикнометр) заполняют по этому объему нефтепродуктом и, термостатировав при температуре 20 °С, взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,0002 г.

В зависимости от вязкости испытуемых нефтепродуктов (до 75 мм^2/с при 50 °С и более 75 мм^2/с) используют стеклянные пикнометры разных форм и размеров, предусмотренные указанным ГОСТ. Точность этого метода для нефтепродуктов с вязкостью до 75 мм^2/с при 50 °С: сходимость и воспроизводимость не выше 0,0006 г/см^3; для более вязких – сходимость не выше 0,0012 г/см, а воспроизводимость не выше 0,0024 г/см^3.

Пикнометрический стандартный метод используют для определения плотности углеводородных (и других) газов (ГОСТ 17310–81).

Сущность метода состоит в том, что стеклянный пикнометр, точный объем которого известен (определяется по массе дистиллированной воды – водное число) заполняют поочередно сухим воздухом и сухим газом и взвешивают. По разности масс пикнометра с газом и воздухом вычисляют (с вводом поправок по ГОСТ) плотность сухого газа. Взвешивания ведут с точностью не более 0,0002 г.

Правильным считается плотность газа, взятая как среднеарифметическое из двух определений, если они не отличаются друг от друга более чем на 0,005 кг/м^3.

Ареометрический метод для жидких нефтепродуктов прост, достаточно точен и удобен в случаях, когда количество образца испытуемой нефти или нефтепродукта достаточно велико (не менее 200 мл). В то же время часто количество образца может быть настолько мало (5 – 10 мл), например при отборе узких фракций нефти при ее перегонке по ИТК, что ареометрический метод не может быть использован. В этих случаях применяют пикнометрический метод, однако большая трудоемкость ограничивает его применение, и поэтому появилось множество различных **эмпирических формул для расчета плотности**. Применительно к узким, 10 – 20-градусным фракциям нефти приведем две из них, наиболее точные и удобные для использования.

Формула ГрозНИИ [44]:

$$(\rho_4^{20})_{уф} = \rho_0\left(\frac{t_{ср}}{100}\right)^n, \qquad (3.9)$$

где

$$\rho_0 = 0{,}65 + 0{,}09(\rho_4^{20})_н; \qquad (3.10)$$

$$n = 0{,}13 - 0{,}0011 t_{зн}. \qquad (3.11)$$

Формула БашНИИ НП [46]:

$$(\rho_4^{20})_{уф} = \sqrt{2{,}841(n_D^{20})_{уф} - 3{,}468}, \qquad (3.12)$$

где $(\rho_4^{20})_{уф}$ и $(\rho_4^{20})_н$ – относительные плотности узкой фракции и нефти, из которой они выделены, $t_{ср}$ – средняя температура кипения узкой фракции, °С, $t_{зн}$ – температура застывания нефти, °С, $(n_D^{20})_{уф}$ – коэффициент лучепреломления узкой фракции, ρ_0 и n – коэффициенты

Удобство формулы (3.9) в том, что опорными параметрами в ней являются легко доступная величина $t_{ср}$ и всегда известные для нефти величины $(\rho_4^{20})_н$ и $t_{зн}$, что делает ее незаменимой в технологических расчетах на ЭВМ. В формуле (3.12) опорным параметром является величина $(n_D^{20})_{уф}$, которую для каждой узкой фракции надо найти экспериментально, однако это неудобно в тех случаях, когда такие определения невозможны. Точность первой формулы (по расхождению экспериментальных и расчетных данных) составляет 6,0%, второй – 2,5%.

Плотность нефти и ее фракций является косвенной характеристикой их химического состава, так как плотности основных трех групп углеводородов – парафиновых, нафтеновых и ароматических (и соответственно гетероатомных соединений на их основе) – существенно различаются, а плотность смеси подчиняется правилу аддитивности по массам, т. е.

$$(\rho_4^{20})_{см} = (\rho_4^{20})_{пр} + (\rho_4^{20})_{нф} x_{нф} + (\rho_4^{20})_{ар} x_{ар}, \qquad (3.13)$$

где $(\rho_4^{20})_{см}$, $(\rho_4^{20})_{пр}$, $(\rho_4^{20})_{нф}$ и $(\rho_4^{20})_{ар}$ – относительные плотности соответственно смеси, парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, $x_{пр}$, $x_{нф}$ и $x_{ар}$ – массовые доли от единицы соответствующих групп углеводородов

С учетом связи плотности с химическим составом в нефтепереработке введена величина, называемая *фактором парафинис-*

тости нефтепродукта, вычисляемая по формуле

$$K = 1{,}216\sqrt[3]{T'_{ср}} \;/\; \rho_{15}^{15}, \qquad (3.14)$$

где $T'_{ср} = t'_{ср} + 273$ – среднемольная температура кипения нефтепродукта или узкой фракции нефти, К.

Чем выше содержание парафиновых углеводородов (и меньше – ароматических), тем больше значение фактора парафинистости. Обычно для парафинистых нефтепродуктов $K = 12 \div 13$, а для нафтеноароматических – 10÷11.

Как сама величина плотности (абсолютной или относительной), так и фактор парафинистости являются опорными параметрами для расчетного определения многих показателей физико-химических свойств нефтяных фракций, которые будут рассмотрены ниже.

Плотность паров нефтепродуктов определяют для нормальных условий как обратную величину удельного объема паров одного моля вещества ($M_{ср}/22{,}4$), а для условий, отличных от нормальных, – по формуле

$$\gamma_{п} = 11{,}8 M_{ср} P \;/\; T, \qquad (3.15)$$

где $M_{ср}$ – средняя мольная масса нефтепродукта; P – давление, атм; T – абсолютная температура, К.

3.3. МОЛЬНАЯ МАССА

Для нефти и даже ее узких фракций понятие "мольная масса" в строгом его значении неприменимо, так как фракции нефти и тем более нефть состоят из сотен (тысяч) углеводородов и их соединений.

В то же время мольная масса является важнейшей характеристикой химических веществ, и поэтому для нефти и ее фракций пользуются величиной "средняя мольная масса", опуская при этом слово "средняя".

С учетом этого мольная масса нефтяной фракции будет зависеть от двух параметров – средней температуры кипения фракции и ее группового химического состава.

Экспериментальное определение мольной массы нефтяных фракций основано на правиле Рауля – Вант-Гоффа о прямой пропорциональности осмотического давления и мольной концентрации вещества в растворе.

Осмотическое давление в свою очередь находится в прямой зависимости от таких легко определяемых величин, как понижение точки замерзания растворов и повышение точки их кипения.

Для нефтяных продуктов получил применение криоскопический метод, основанный на измерении температуры замерзания растворителя (бензола или нафталина) при добавлении к нему навески нефтепродукта.

При использовании бензола определение проводят в приборе Бекмана [8] в пробирке с термометром Бекмана, помещенной в водяную баню. Вначале определяют температуру замерзания 25 мл чистого бензола, а затем смеси 25 мл бензола с добавкой навески нефтепродукта (навеска может составлять от 0,16 до 0,5 г).

Мольную массу нефтепродукта находят по формуле

$$M = 5{,}12 \cdot 1000a/b\Delta t, \qquad (3.16)$$

где a – навеска нефтепродукта, г; b – масса бензола, г; Δt – разность температур замерзания чистого бензола и раствора нефтепродукта в бензоле (депрессия), 5,12 – криоскопическая постоянная бензола.

Нафталин как растворитель используют для тяжелых (темных) нефтяных фракций, а для точного измерения депрессии применяют термопару.

Определенная сложность и трудность экспериментального получения значений мольной массы нефтяных фракций (особенно узких фракций нефти, когда их число велико или когда фракции отсутствуют) стимулировало поиск **расчетных методов определения мольной массы.**

Из этих методов наибольшее признание получили следующие эмпирические формулы.

Формулы Б.П.Воинова упрощенная (3.17) и уточненная (3.18):

$$M = 60 + 0{,}3t + 0{,}001t^2; \qquad (3.17)$$

$$M = (7K-21{,}5)+(0{,}76-0{,}04K)t + (0{,}0003K-0{,}00245)t^2, \qquad (3.18)$$

где t – средняя температура кипения фракции, °С; K – фактор парафинистости.

Формула (3.17) справедлива только для парафиновых углеводородов. Формула (3.18) более универсальна и дает результаты, в среднем расходящиеся с экспериментальными на 3 – 5% (отн.) [1]. Однако было показано [44], что для узких 10-градусных фракций парафинистых нефтей точность ее выше [расхождения – 2%(отн.)], а для сернистых – ниже [5,4% (отн.)]. С расширением интервала кипения узкой фракции до 25 °С точность снижается и расхождения достигают 10 – 25%.

Формула (3.18) удобна в случае программированных расчетов с использованием персональных и других ЭВМ. Для сокращения трудозатрат при обычных "ручных" расчетах по этой формуле была построена [44] номограмма, показанная на рис. 3.3.

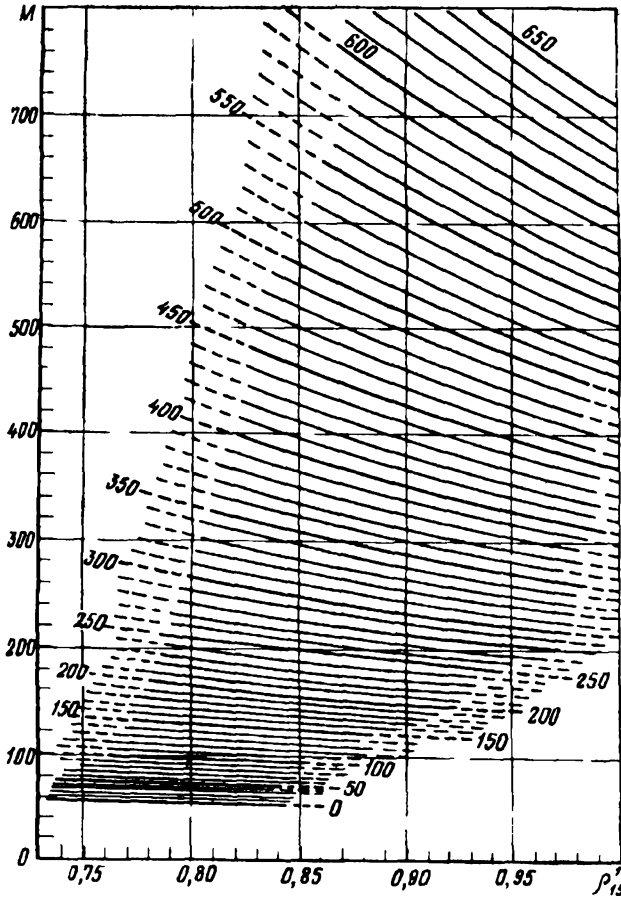


Рис 3 3 График для определения средней молекулярной массы нефтепродуктов *M* и их фракций (цифры у кривых – средняя температура кипения фракций, °С)

Формула БашНИИ НП [47]

$$M = (160 - 5K) - 0{,}075t + 0{,}000156Kt^2 \qquad (3.19)$$

получена для 10-градусных фракций сернистых нефтей, она дает для них более точные, чем формула Воинова, результаты

В приведенных выше формулах (3.18, 3.19) в качестве параметра, характеризующего химический состав, выступает фактор парафинистости (плотность). В формуле, полученной Р.Хершем с соавторами [48], в качестве такого параметра использован ко-

эффициент лучепреломления:

$$\lg M = 1{,}939436 + 0{,}0019764t + \lg(2{,}1500 - n_D^{20}), \qquad (3.20)$$

где n_D^{20} – коэффициент лучепреломления.

Как известно, мольная масса – величина аддитивная и для смеси различных фракций может быть вычислена как отношение суммы масс компонентов смеси к сумме чисел молей тех же компонентов в смеси:

$$M_{см} = (m_1 + m_2 + ... + m_n)/(m_1/M_1 + m_2/M_2 + ... + m_n/M_n), \qquad (3.21)$$

где m_1, m_2, , m_n – массы компонентов, кг (г), M_1, M_2, , M_n – мольные массы тех же компонентов

По этой формуле обычно вычисляют мольную массу нефти, если известны мольные массы полученных из нее дистиллятов.

3.4. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

Давлением насыщенного пара (ДНП) называют давление, создаваемое парами данного вещества, находящимися в равновесном с жидкой фазой состоянии при определенной, постоянной температуре. Если это давление равно давлению системы, то соответствующая температура, при которой это равенство имеет место, называется *температурой кипения вещества*. В частности, если ДНП равно нормальному атмосферному давлению, то температуру, при которой это достигается, называют *нормальной температурой кипения*.

Для нефтяных фракций и нефтепродуктов значение ДНП является важнейшей характеристикой, необходимой для подавляющего большинства технологических расчетов и в то же время определяющей эксплуатационные свойства нефтепродуктов (топлив, масел, растворителей).

В общем случае ДНП чистого химического вещества (например, углеводорода) зависит от двух параметров – нормальной температуры кипения этого вещества (физическая константа вещества) и температуры, при которой определяется ДНП (рабочая температура).

3.4.1. Методы определения ДНП

Экспериментальные методы определения ДНП. Существует множество таких способов, однако общие принципы, использованные в них, сходны и сводятся к следующим (рис. 3.4).

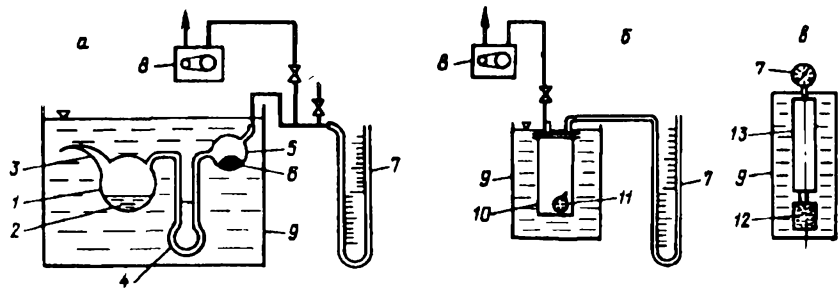


Рис. 3.4. Способы измерения ДНП – абсолютный тензиметром (*а*), абсолютный в бомбе (*б*) и стандартный в бомбе Рейда (*в*):

1 – рабочий сосуд тензиметра, *2* – образец вещества, ДНП которого измеряют; *3* – загрузочный патрубок; *4* – нуль-манометр, *5* – промежуточная емкость с ртутью *6*; *7* – измеритель ДНП; *8* – вакуумный насос; *9* – термостат; *10* – бомба; *11* – ампула с образцом вещества *2*; *12,13* – нижняя и верхняя камеры бомбы Рейда

Абсолютный метод с тензиметром (рис. 3.4, *а*).

В рабочий стеклянный сосуд *1* через патрубок *3* загружают определенное количество вещества *2*, после чего патрубок *3* запаивают. Тензиметр охлаждают и вакуумным насосом откачивают из системы воздух (в том числе растворенный в исследуемом веществе) и частично пары загруженного вещества. После этого ртуть *6* из шарика *5* перемещают в нуль-манометр *4* (она должна установиться у отметки "0"), а тензиметр помещают в термостат *9* и выдерживают при заданной температуре. Перемещение столба ртути в нуль-манометре компенсируют впуском воздуха в систему. Когда при заданной температуре ртуть в манометре *4* установится в обоих трубках у отметки "0", по измерителю *7* отсчитывают искомое ДНП. Метод дает достаточно точные значения ДНП, но его верхний предел ограничен до 15 кПа.

Абсолютный метод с бомбой (рис. 3.4, *б*) отличается от тензиметрического методом ввода образца и отсутствием разделительного нуль-манометра.

Образец предварительно обезвоженного и дегазированного вещества запаивается в стеклянную ампулу *11*, которую помещают внутри герметической бомбы *10*. Систему с бомбой также откачивают, после чего насос отключают от системы и специальным устройством, имеющимся в бомбе, разбивают ампулу *11*. Бомбу помещают в термостат, и при заданной температуре по измерителю *7* отсчитывают искомое ДНП. Метод также точен и не имеет ограничений по верхнему пределу значений ДНП, если установлен соответствующий измеритель *7*

Стандартный метод с бомбой Рейда (рис. 3.4, *в*) по ГОСТ 1756–52. Метод относится к условным методам измерения ДНП, но из-за своей простоты получил широкое применение в нефтепереработке как единый метод оценки эксплуатационных свойств топлив.

Бомба Рейда 2-камерная (*12* и *13*), камеры между собой соединяются резьбовым соединением с уплотнением. Соотношение объемов паровой и жидкост-

ной камер составляет 4. В нижнюю камеру заливают исследуемый образец, камеры соединяют и помещают бомбу в термостат. Давление отсчитывают по манометру *7* при стандартной температуре 38 °С (100 °F), но это давление не равно ДНП, так как в камере *13* находятся также воздух и водяные пары (камеру *13* перед опытом ополаскивают водой).

Искомое давление насыщенных паров рассчитывают с вводом поправок на давление этих компонентов паровой смеси.

Для чистых индивидуальных веществ (углеводородов) состав паровой и жидкой фаз одинаков при любой температуре, и поэтому в описанном тензиметрическом методе (см. рис. 3.4, *а*) для них возможны операции запаивания патрубка *3* в присутствии образца *2*, откачки воздуха из системы при наличии в ней загрузки испытуемого вещества.

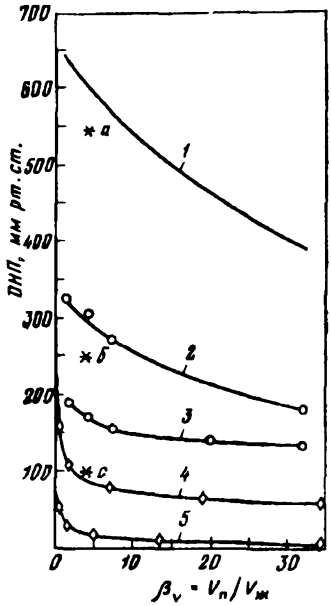
Нефтепродукты имеют сложный углеводородный состав, и для них эти операции недопустимы, так как при этом будут улетучиваться легкокипящие углеводороды и за счет этого исказится искомое значение ДНП. Кроме того, для них состав паровой и жидкой фаз в равновесном состоянии зависит от температуры и соотношения объемов паровой и жидкой фаз в системе измерения. Это побудило к созданию такого устройства сосуда тензиметра, которое позволяло использовать этот абсолютный метод для нефтепродуктов различного фракционного состава [49].

С использованием такого прибора было проведено большое число экспериментов для ряда нефтепродуктов и показана зависимость их ДНП от температуры и соотношения объемов паровой и жидкой фаз (рис. 3.5 и 3.6).

Из рис. 3.5 видно, что чем шире интервал кипения нефтепродукта (кривые *1*, *2*, *3*), тем в большем интервале значений β_v меняется ДНП, и чем больше β_v, тем меньше ДНП. Эти три кривые получены при стандартной температуре 38 °С с тем, чтобы сопоставить ДНП, полученные тензиметрическим методом и по ГОСТ (звездочки *а*, *b*, *с*). Во всех случаях последние существенно ниже тензиметрических (при одном и том же β_v), т. е. фактических.

Для тяжелого нефтепродукта (кривые *4* и *5*), несмотря на широкий интервал его кипения (270 – 410 °С), зависимость ДНП от β_v заметна лишь до значений $\beta_v = 5 \div 7$. Это обусловлено тем, что продукт не содержит высоколетучих фракций, таких как в бензине.

Зависимость ДНП от температуры при постоянном β_v для различных нефтепродуктов и одного индивидуального углеводорода в логарифмических координатах показана на рис. 3.6. Во всех случаях она в этих координатах прямолинейна и меняется



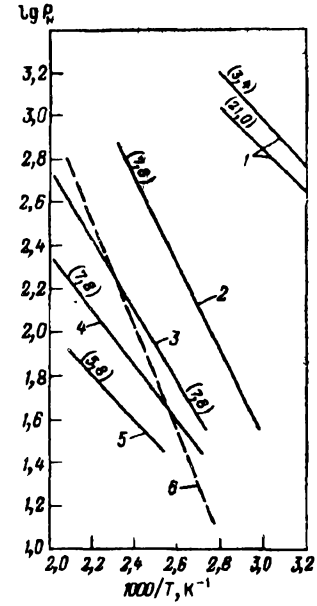


Рис. 3.5. Зависимость ДНП, измеренного тензиметрическим методом, от соотношения объемов паровой и жидкой фаз β_v:

1 – бензин Б-59 (фр. 35–150 °С) при 38 °С; *2* – бензин Б-70 (фр. 55–150 °С) при 38 °С, *3* – узкая бензиновая фракция (84–92 °С) при 38 °С; *4, 5* – трансформаторный дистиллят (270–410 °С) соответственно при 210 и 90 °С (звездочки – ДНП по ГОСТ в бомбе Рейда для бензинов *1, 2* и *3*)

Рис. 3.6. Зависимость ДНП ($P_н$) нефтепродуктов от температуры:

1 – бензин Б-59, *2* – лигроин (фр. 140–200); *3* – керосин (фр 180–300 °С); *4* – соляровый дистиллят (фр. 210–410 °С); *6* – нафталин (цифры в скобках на линиях – значения β_v, при которых снята зависимость)

лишь наклон прямых в зависимости от других физических свойств продукта. Учитывая, что экспериментальные определения истинных ДНП нефтепродуктов сложны и трудоемки, а почти все технологические расчеты процессов переработки нефти связаны с использованием значений ДНП, для определения составов продуктов или давлений в системах в этих случаях пользуются расчетными методами определения ДНП. Экспериментальные же значения по ГОСТ 1756–52 получают для тех нефтепродуктов, для которых нормами на качество их предусмотрена эта величина (обычно это только автомобильные и авиационные бензины).

Расчетные методы определения ДНП. Все расчетные методы определения ДНП в виде номограмм или уравнений в своей основе имеют закономерности, справедливые только для инди-

видуальных углеводородов, имеющих строго постоянную температуру кипения, и поэтому не учитывают параметра β_v, проявляющего свое влияние для многокомпонентных смесей, каковыми являются фракции нефти. Применение этих методов для нефтепродуктов возможно только, если принять за температуру их кипения среднее значение (см. разд. 3.1), а это вносит определенный элемент условности в такой расчет (исключает влияние β_v) и в точность конечного результата (искомого значения ДНП нефтяной фракции).

Наибольшее применение в расчетах процессов переработки нефти при определении ДНП получили следующие методы.

Уравнение Антуана, выражающее зависимость ДНП от температуры и физических свойств вещества:

$$\lg P = A - \frac{B}{C + T}, \qquad (3.22)$$

где T – рабочая температура, K; A, B и C – коэффициенты, зависящие от физических свойств вещества (температуры кипения, химической структуры и др.) и температуры T.

Значения коэффициентов A, B и C берут из справочной литературы [9, 53].

Формула Ашворта представляет собой эмпирическую зависимость ДНП от рабочей температуры в системе и температуры кипения вещества:

$$\lg P = 2{,}68\left[1 - \frac{\dfrac{1250}{\sqrt{T^2 + 108000} - 307{,}6} - 1}{\dfrac{1250}{\sqrt{T_0^2 + 108000} - 307{,}6} - 1}\right], \qquad (3.23)$$

где P – ДНП, кг/см^2; T – температура рабочая (при которой определяют ДНП), K; T_0 – температура кипения вещества (для нефтяной фракции – средняя температура кипения), K.

Уравнение Ашворта удобно в случае выполнения расчетов с помощью ЭВМ, когда оно является одним из элементов алгоритма. При ручных расчетах пользоваться уравнением неудобно из-за трудоемкости вычислений, для этих случаев автором был построен график по этому уравнению, приведенный в [4, 44].

Недавно была опубликована уточненная формула Ашворта [41], предложенная в виде

$$\lg P = A\{[1 - (T_0 \lg T_0 / T \lg T)\lg B]\}, \qquad (3.24)$$

где $A = 2{,}9 + 0{,}0125T_0 - 0{,}058M + 0{,}0000482T_0M$; $B = 10 + 0{,}5\,10^{-6}/T_0 + T/M^2$; M – молекулярная масса узкой нефтяной фракции.

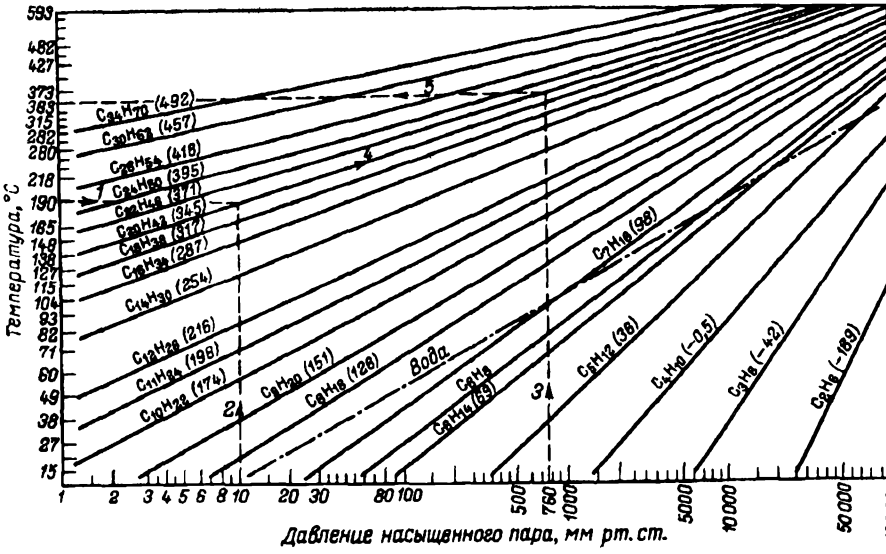


Рис. 3.7. График Кокса (для *н*-алканов) (цифры в скобках на линиях – нормальные температуры кипения)

В этом случае ДНП представлена функцией не только T и T_0, но также молекулярной массы углеводорода (или фракции). Формула проверена на алканах от C_1 до C_{40} в области ДНП от 1,5 до 2000 кПа. Эта расчетная проверка показала, что точность формулы (3.24) выше, чем формулы (3.23).

Метод Кокса – графическая зависимость ДНП от температуры для углеводородов нормального строения от метана до $C_{34}H_{70}$ (рис. 3.7). В логарифмических координатах эта зависимость прямолинейна и удобна для пользования.

Для нахождения ДНП нефтяной фракции по этому графику при какой-либо температуре последнюю откладывают по оси ординат, проводят от этой точки горизонталь до линии, соответствующей средней температуре кипения (если она не совпадает с линией алкана, то интерполируют), от полученной таким путем точки опускают вертикаль до оси абсцисс и находят искомое ДНП.

Если требуется произвести пересчет рабочей температуры кипения какой-либо нефтяной фракции при пониженном давлении на нормальную температуру кипения при атмосферном давлении, то выполняют построения, показанные на рис. 3.7 пунктиром в порядке, обозначенном цифрами от 1 до 5.

Метод UOP (рис. 3.8, *а*) представлен номограммой, обобщающей экспериментальные данные и охватывающей более

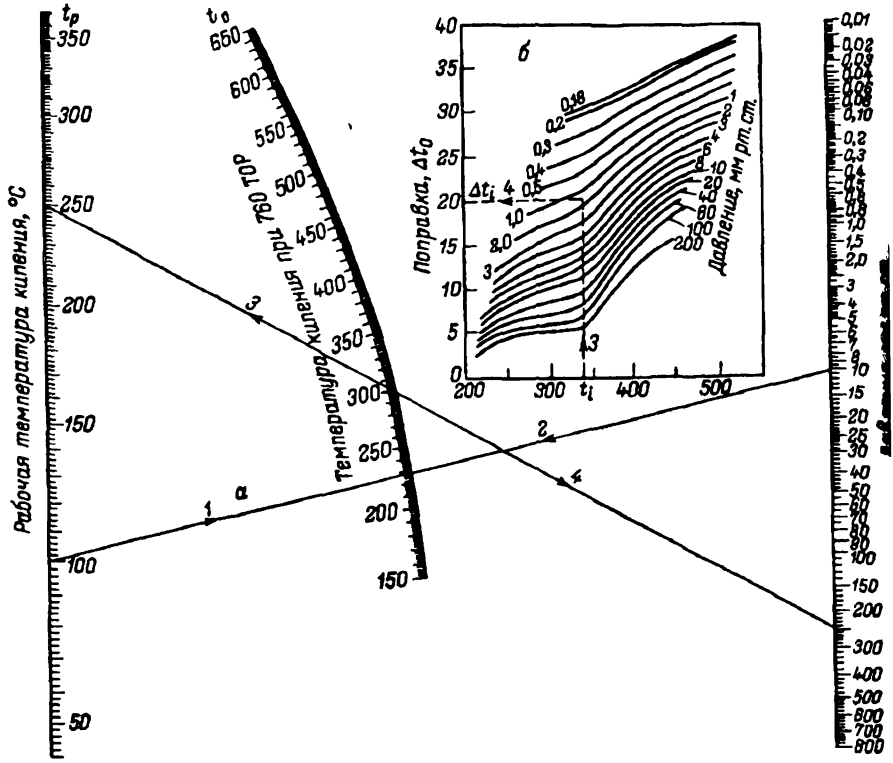


Рис. 3.8. Номограмма UOP (*а*) и поправочный график к ней (*б*)

узкий диапазон ДНП, чем график Кокса. Фирмой *Universal Oil Products* номограмма получена также для индивидуальных углеводородов различных групп, однако она широко применяется лишь в лабораторной практике для пересчета температур кипения с пониженных давлений на нормальное (она входит также в ГОСТ 10120–80 и ГОСТ 11011–85 на определение фракционного состава парафинов и нефти). В табулированном виде эта номограмма является составной частью стандарта США ASTM D–1160.

При пересчете температур с пониженного давления на атмосферное проводят линию *1 – 2* (известны $t_р$ = 100 °С и ДНП = 10 мм рт. ст., находят t_0 = 230 °С), а при поиске ДНП по известным $t_р$ и t_0 – по линии *3 – 4* ($t_р$ = 250 °С, t_0 = 300 °С, ДНП = 250 мм рт. ст.).

Опыт пользования этой номограммой для пересчета температур кипения (построения показаны стрелками) показал, что чем ниже давление, с которого ведется пересчет, тем больше по-

грешность в получаемой кривой ИТК [40], и она смещается по оси ординат на определенную величину (см. рис. 2.7 главы 2).

Результаты экспериментальных исследований в этом направлении были обобщены в виде графика поправок (рис. 3.8, *б*) к найденной по номограмме UOP нормальной температуре кипения

$$t_0' = t_0 - \Delta t_0, \qquad (3.24)$$

где t_0 – температура, полученная по соответствующей шкале номограммы UOP; Δt_0 – поправка, найденная по графику рис. 3.8, *б*; t_0' – уточненная нормальная температура кипения при данном ДНП.

К сожалению, широко пользоваться графиком поправок не удалось из-за того, что во всех странах стандартный состав (и температуры кипения товарных нефтепродуктов) определяют исходной номограммой UOP и ввод поправочного графика потребовал бы огромных по масштабам согласований и изменений нормативной документации во всех странах.

Метод Максвелла представлен в виде номограммы, которая для удобства использования в машинных расчетах была преобразована [56] в следующее аналитическое выражение:

$$\ln P = 0{,}7944\left\{\frac{10{,}4[f(t) - f(t_0)]}{31{,}6 - f(t_0)} + 0{,}1\right\}, \qquad (3.25)$$

где $f(t) = \dfrac{37t}{t + 273}$; $f(t_0) = \dfrac{37t_0}{t_0 + 273}$; t – температура системы, °С; t_0 – средняя температура кипения фракции, °С.

Метод Максвелла дает удовлетворительные результаты для нефтяных фракций в области давлений 0,1 – 3,0 МПа и температур до 600 °С.

Сравнение значений ДНП, полученных расчетным путем по методам Кокса, UOP, Ашворта и Максвелла, с экспериментальными тензиметрическими значениями и справочными данными для углеводородов с такой же температурой кипения, как средняя температура кипения нефтяной фракции, приведена в [4, 44 и 56]. Сравнение показало, что для нефтяных фракций при $\beta_v = 5{,}8$ все расчетные методы дают несколько заниженные значения ДНП (или завышенные значения нормальной температуры кипения). При $\beta_v < 5{,}8$ эти расхождения будут еще больше, так как в этой области зависимость ДНП от β_v существеннее, чем в области $\beta_v > 5{,}8$.

3.4.2. Критические параметры Сжимаемость и фугитивность

Критическим состоянием вещества называют такое, при котором исчезает различие (граница) между его жидкой и паровой фазами. Это состояние наступает при определенном сочетании *температуры* $T_{кр}$ и *давления* $P_{кр}$, называемых соответственно *критическими.*

Удельный объем вещества при $T_{кр}$ и $P_{кр}$ называют *критическим объемом* ($V_{кр}$).

Для индивидуальных углеводородов критические параметры являются вполне определенными физическими величинами. Для смесей углеводородов они зависят как от свойств каждого углеводорода, так и от состава смеси (не подчиняясь правилу аддитивности). Еще сложнее дело обстоит для нефтепродуктов, имеющих в своем составе сотни различных углеводородов и других соединений. Поэтому применительно к нефтепродуктам понятие "критическое состояние" заменяют на "псевдокритическое", т. е. с определенной условностью.

Значения критических параметров индивидуальных веществ приводятся в справочной литературе [9, 53 – 55].

Для нефтяных фракций можно воспользоваться графиком, приведенным на рис. 3.9; $T_{кр}$ и $P_{кр}$ определяют по среднеобъемной температуре кипения фракции, ее относительной плотности и уклону кривой фракционного состава.

Часто в качестве опорного параметра пользуются не критическими, а *приведенными значениями температуры и давления*, взятыми как отношение фактического значения T или P к критическому, т. е.

$$T_{пр} = T/T_{кр}; \tag{3.26}$$

$$P_{пр} = P/P_{кр}. \tag{3.27}$$

Известно, что состояние реальных газов описывается уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT, \tag{3.28}$$

где P – давление в системе, кг/см^2; V – объем системы, л; T – абсолютная температура в системе, К, R – газовая постоянная вещества; a и b – поправки, учитывающие соответственно взаимное притяжение молекул ("внутреннее давление") и собственный объем молекул.

Это уравнение хорошо описывает состояние газов в области невысоких температур и давлений, далеких от критических. По мере повышения этих параметров и приближения их к критическим уравнение дает результаты, сильно отклоняющиеся от реальных.

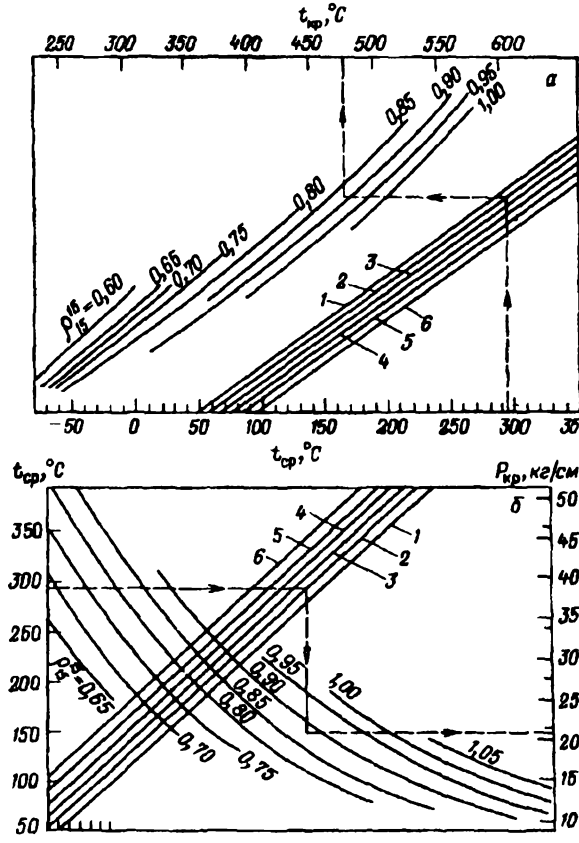


Рис. 3.9. Графики для определения критической температуры (*а*) и критического давления (*б*) нефтяных фракций ($t_{ср}$ – среднеобъемная температура кипения фракции, цифры на кривых – относительные плотности ρ_{15}^{15}, цифры на прямых *1–6* – уклоны кривой фракционного состава нефтяной фракции, °С на объемный процент выкипания)

В критической точке ($P_{пр} = 1$ и $T_{пр} = 1$), если значения поправок заменить соответствующими выражениями ($a = 3P_{кр}V_{кр}^2$ и $b = V_{кр}/3$), уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид

$$P_{кр}V_{кр} = \frac{3}{8}RT_{кр}, \tag{3.29}$$

или в общем виде

$$PV = \mu RT, \tag{3.30}$$

где μ – фактор (коэффициент) сжимаемости, зависящий от температуры, давления и природы вещества.

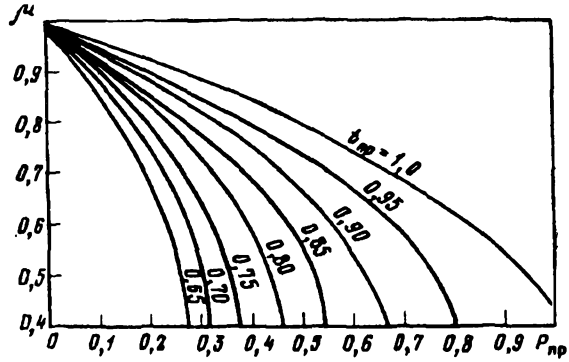


Рис. 3.10. График для определения коэффициента сжимаемости нефтяных паров ($P_{пр}$ – приведенное давление)

Коэффициент сжимаемости зависит от параметров состояния вещества и является величиной аддитивной. Для нефтяных фракций его можно определить по графику, показанному на рис. 3.10, в зависимости от приведенных параметров. Как следует из этого рисунка, сжимаемость паров целесообразно учитывать при $P_{пр} > 0{,}1$ и $T_{пр} > 0{,}5$.

Для характеристики состояния реальных газов при высоких давлениях и относительно низких температурах, когда поведение этих газов существенно отличается от идеальных, введено понятие фугитивности. *Фугитивность* – это величина, заменяющая действительное давление реального газа так, чтобы, используя эту величину, можно было пользоваться термодинамическими зависимостями, установленными для идеальных газов.

Для идеальных газов по законам Рауля и Дальтона соблюдается равенство парциальных давлений любого компонента смеси в паровой и жидкой фазах

$$\Pi y_i' = P_i x_i', \tag{3.31}$$

где Π и P_i – общее давление в системе и давление насыщенного пара i-го компонента при данной температуре; y_i' и x_i' – мольные концентрации i-го компонента в паровой и жидкой фазах.

Это уравнение будет справедливо для реального газа во всем диапазоне давлений, если записать его через фугитивность, т. е.

$$f_{\Pi} y_i' = f_{P_i} x_i', \tag{3.32}$$

где f_{Π} и f_{P_i} – фугитивности.

Из этого следует, что отношение фугитивности к действительному давлению будет равно некоторой величине, которая

учитывает отклонение реального газа от идеального

$$f_{\Pi} / P = \mu, \tag{3.33}$$

и эта величина (μ) численно равна коэффициенту сжимаемости. Для идеального газа $\mu = 1$.

3.4.3. Фазовое равновесие нефтяных систем

Равновесным состоянием парожидкой системы называют такое, при котором при неизменных температуре и общем давлении сосуществование паров и жидкости не приводит к качественным изменениям их состава в течение длительного времени.

Для равновесного состояния многокомпонентных смесей в идеальном случае справедливы два основополагающих физических закона – Рауля и Дальтона:

$$p_i = P_i x_i', \tag{3.34}$$

$$p_i = \Pi y_i', \tag{3.35}$$

где p_i – парциальное давление компонента в парах; P_i – ДНП того же компонента; Π – общее давление в системе, x_i', y_i' – мольные концентрации i-го компонента в жидкой и паровой фазах

Из (3.34) и (3.35) получаем, что

$$P_i / \Pi = y_i' / x_i' = K_i, \tag{3.36}$$

где K_i – константа фазового равновесия i-го компонента в данном равновесном состоянии, т. е при данных температуре и давлении (термин "константа" поэтому условен).

Для реальных газов и паров более универсальным определением констант фазового равновесия является соотношение фугитивностей, т. е.

$$K_i = f_i^{\text{ж}} / f_i^{\text{п}}, \tag{3.37}$$

где $f_i^{\text{ж}}$ и $f_i^{\text{п}}$ – фугитивности жидкой и паровой фаз.

Расчеты равновесных состояний нефтяных смесей наиболее часты в технологии переработки нефти и газа (см. разд. 2.2.5), поэтому определение констант фазового равновесия приобретает важное значение.

Для упрощенных расчетов можно пользоваться уравнением (3.35), подставляя для каждой фракции свое значение ДНП при данной температуре, полученное одним из описанных выше методов (см. разд. 2.4.1).

Существует ряд номограмм для определения констант фазового равновесия, и одна из наиболее широко применяемых в случае низкокипящих веществ (до 100 °С) – номограмма

Уинна [10, 54]. Она дает хорошие результаты и удобна в "ручных" расчетах. Для машинных расчетов она неудобна, а попытки выразить ее аналитически [11, 56] приводят к очень громоздким выражениям и к снижению точности вычислений.

Учитывая это, для нефтяных смесей чаще всего используют формулы Ашворта (для низких ДНП) и Максвелла, а также график Кокса, дающий хорошие результаты при высоких давлениях.

3.5. ВЯЗКОСТЬ

Вязкостью называют свойство жидкостей или газов оказывать сопротивление перемещению двух смежных слоев друг относительно друга. Это свойство называют иногда внутренним трением жидкости или газа. Природа этого трения связана с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ), которые обусловливаются ван-дер-ваальсовыми силами (ориентационным взаимодействием полярных молекул и индукционным взаимодействием полярных и неполярных молекул), а также дисперсионными и радикально-молекулярными взаимодействиями.

Согласно закону, установленному Ньютоном для идеальных жидкостей (их иногда называют ньютоновскими), усилие, затрачиваемое на преодоление внутреннего трения, равно

$$F = \eta(\Delta v / \Delta h)S \cdot 0{,}1, \qquad (3.38)$$

где F – сила, Н; S – площадь взаимно перемещаемых и соприкасающихся слоев жидкости, м^2; Δv – разность скоростей перемещения слоев, м/с; Δh – расстояние между перемещенными слоями, м; η – коэффициент, получивший название *коэффициента динамической вязкости* (часто его называют *динамическая вязкость*).

Таким образом, $F = \eta$ при всех остальных величинах, равных единице, т. е. $S = 1$ м^2, $\Delta v = 1$ м/с и $\Delta h = 1$ м. Измеряется динамическая вязкость в Па · с.

В нефтепереработке чаще используется *кинематическая вязкость* (в м^2/с или мм^2/с):

$$\nu = \eta/\rho. \qquad (3.39)$$

Для углеводородов вязкость существенно зависит от их химической структуры: она повышается с увеличением молекулярной массы и температуры кипения. Наличие боковых разветвлений в молекулах алканов и нафтенов и увеличение числа циклов в молекулах также повышает вязкость. Для различных групп углеводородов вязкость растет в ряду алканы–арены–цикланы.

Вязкость – один из важнейших показателей качества нефтепродуктов (топлив, масел, битумов), определяющий их смазывающую способность, затраты энергии на перекачку и др.

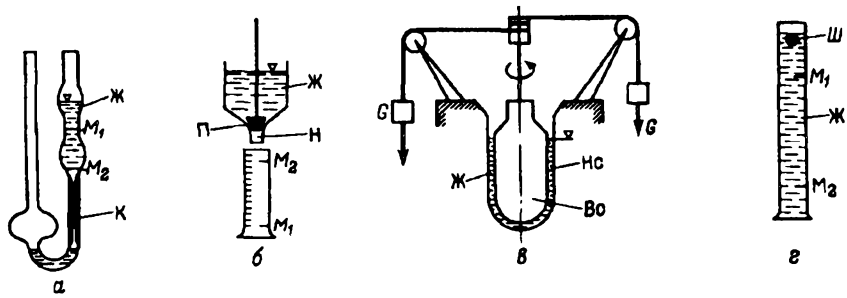


Рис. 3.11. Методы определения вязкости жидких нефтепродуктов:

а – истечение через капилляр К; *б* – истечение через насадку Н; *в* – по усилию вращения внутреннего сосуда Вс; *г* – по падению шарика Ш в жидкости (Ж – испытуемая жидкость; П – пробка; *G* – грузы; M_1 и M_2 – метки)

Существует большое число **методов экспериментального определения вязкости**, принципы которых сводятся к нескольким, показанным на рис. 3.11.

Для относительно маловязких светлых нефтепродуктов и масел применяют метод истечения через калиброванный капилляр (3.11, *а*), используя для этого вискозиметры Пинкевича (на рис. 3.11 показан схематично) или другой конструкции, предусмотренные стандартом (ГОСТ 33–82 и ГОСТ 1929–51). Для определения вязкости нефтепродукт засасывают грушей в верхний шарик вискозиметра выше метки M_1 и дают стечь, фиксируя время стока между метками M_1 и M_2 (при определенной температуре в термостате, куда помещен вискозиметр).

Кинематическую вязкость ν_t при данной температуре t определяют по формуле (в мм^2/с)

$$\nu_t = c\tau, \qquad (3.40)$$

где c – постоянная вискозиметра, мм^2/с^2; τ – время истечения нефтепродукта от метки M_1 до M_2, с.

Динамическую вязкость рассчитывают по найденной кинематической. Для вязких (тяжелых) нефтепродуктов, для которых нельзя определить вязкость по ГОСТ 33–82, используют тот же метод истечения, но не через капилляр, а через калиброванное отверстие насадки (Н) по ГОСТ 6258–82 (на рис. 3.11,*б* показано схематично).

Определяемая таким образом *вязкость* называется *условной* (ВУ) и выражается отношением времени истечения 200 мл данного нефтепродукта при температуре t ко времени истечения такого же объема дистиллированной воды при 20 °С:

$$ВУ_t = \tau_t^{н} / \tau_{20}^{в}, \qquad (3.41)$$

где $ВУ_t$ – условная вязкость нефтепродукта при температуре t в условных градусах; $\tau_t^{н}$ – время истечения 200 мл нефтепродукта при температуре t, с; $\tau_{20}^{в}$ –

время истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С (водное число вискозиметра), с.

Для оценки ν_t по условной вязкости $ВУ_t$ ориентировочно можно использовать соотношение

$$\nu_t = 7{,}4ВУ_t \text{ (мм}^2\text{/с)}. \quad (3.42)$$

Третий стандартный метод (ГОСТ 1929–51) служит для определения вязкости наиболее вязких нефтепродуктов, способных к фазовым переходам в коллоидные или кристаллические структуры. Метод основан на измерении усилия, необходимого для вращения внутреннего цилиндра (в. с. на рис. 3.11, *в*) относительно наружного (н.с.) при заполнении пространства между ними испытуемой жидкостью при температуре *t*. Прибор называется ротационным вискозиметром.

Вязкость определяют по времени, за которое внутренний цилиндр совершит 3 полных оборота под действием грузов. Для этого цилиндры с образцом нефтепродукта выдерживают в термостате при заданной температуре *t* в течение 30 мин. Затем, подвесив грузы *G*, отпускают тормоз, после первого полного оборота внутреннего цилиндра включают секундомер и засекают время 3-х последующих оборотов. Это время должно быть не менее 30 с, иначе меняют грузы *G* и измерение повторяют.

Вязкость динамическую (в Па · с) определяют по формуле

$$\eta_t = K(G - G_0)/N, \quad (3.43)$$

где

$$K = (\eta_0 N_к)/(G_н - G_0) \text{ – постоянная вискозиметра}; \quad (3.44)$$

η_t и η_0 – динамическая вязкость испытуемого нефтепродукта при температуре *t* и калибровочного масла при 0 °С; *N* и $N_к$ – число оборотов цилиндра в секунду соответственно на испытуемом продукте и калибровочном масле; *G* и $G_к$ – сумма двух грузов, вращающих цилиндр с числом оборотов *N* и $N_к$ на соответствующих продуктах, Н; G_0 – трение прибора, Н.

Метод измерения вязкости по времени падения калибровочного шарика Ш между метками M_1 и M_2 (3.11, *г*) нестандартизован и используется реже, в основном в исследовательских работах (вискозиметр Геплера).

Во всех описанных стандартных методах вязкость определяют при строго постоянной температуре, поскольку с изменением последней вязкость существенно меняется.

В свою очередь температурная зависимость вязкости является очень важной как в технологии переработки нефти (перекачка, теплообмен, отстой и т. д.), так и при применении готовых нефтепродуктов (слив, перекачка, фильтрование, смазка трущихся поверхностей и т. д.).

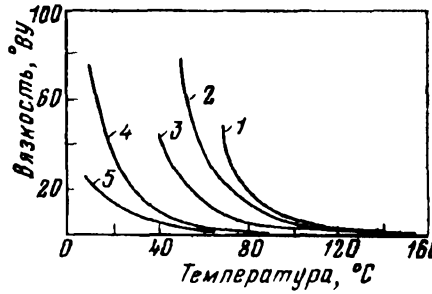


Рис. 3.12 Зависимость вязкости масел от температуры:
1, 2, 3 – остаточные масла из разных нефтей, *4* – дистиллятное нефтяное масло, *5* – растительное масло

Характер изменения вязкости нефтепродукта от температуры зависит также от его химического состава (рис. 3.12). Общим здесь для всех образцов масел является наличие областей температур, где наступает резкое повышение вязкости.

Существует много различных формул для **расчетного определения вязкости** в зависимости от температуры, но наиболее удачной и точной из них считается формула Вальтера:

$$(100\nu_t + 0{,}8)^{T^B} = K, \qquad (3.45)$$

двойным логарифмированием она приводится к виду

$$\lg \lg(100\nu_t + 0{,}8) = A - B \lg T, \qquad (3.46)$$

где ν_t – вязкость при температуре t ($T = t + 273$), $A = \lg \lg K$ и B – постоянные для данного вещества величины, определяющие крутизну кривой (в данном случае, в логарифмических координатах, – прямой изменения вязкости от температуры)

По формуле (3.46) Е.Г.Семенидо была составлена номограмма (точнее – координатная сетка), в которой зависимость вязкости от температуры – прямая, имеющая угол наклона к оси абсцисс, определяемый величиной B (рис. 3.13). Таким образом, зная два значения вязкости данного вещества при двух температурах (*1* и *3* на рис. 3.13), можно найти вязкость при других любых температурах (например, точка *2*), проведя прямую линию через две известные точки.

Для нефтяных смазочных масел очень важным при эксплуатации является то, чтобы вязкость как можно меньше зависела от температуры, поскольку это обеспечивает хорошие смазывающие свойства масла в широком интервале температур (при запуске двигателя температура может быть минус 30 – минус 40 °С, а при работе двигателя 150 – 180 °С). То есть в соответствии с формулой (3.46) это означает, что для смазочных ма-

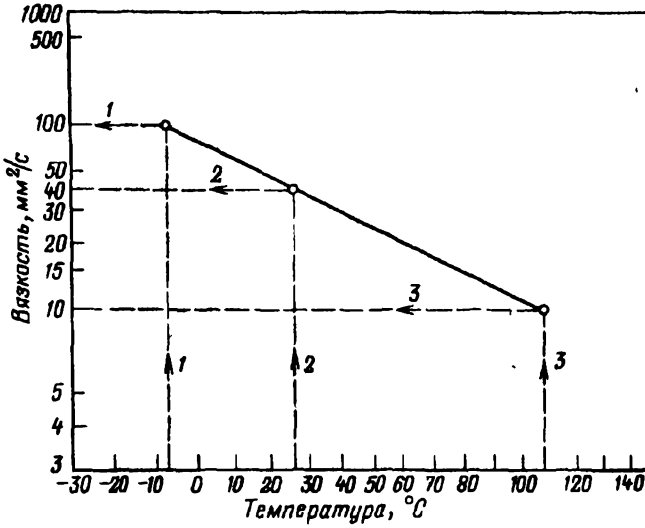


Рис. 3.13 Номограмма Семенидо (с примером)

сел чем ниже коэффициент B, тем выше качество масла. Это свойство масел принято характеризовать *индексом вязкости*, который является функцией группового химического состава масла. Различные группы углеводородов по-разному изменяют вязкость от температуры. Наиболее крутая зависимость (большая величина B) у ароматических углеводородов, а наименьшая – у алканов. Нафтеновые углеводороды в этом отношении близки к алканам.

Существуют различные **методы определения индекса вязкости**. Дином и Девисом был предложен метод сравнения с эталонами: были взяты два эталонных масла, одно из которых состояло главным образом из нафтенов (масло H), а другое – из ароматических соединений (масло L), и для них приняты индексы вязкости соответственно 100 и 0. Индекс вязкости любого другого масла U ими предложено определять как отношение

$$\text{ИВ} = (S_{38}^{L} - S_{38}^{U}) \cdot 100 / (S_{38}^{L} - S_{38}^{H}), \qquad (3.47)$$

где $S_{38}^{H}, S_{38}^{L}, S_{38}^{U}$ – вязкости соответствующих масел при температуре 38 °С (100 °F) в секундах Сейболта

По этой формуле была составлена таблица для нахождения индекса вязкости любого масла, если для него известны вязкости при 38 и 99 °С (100 и 200 °F).

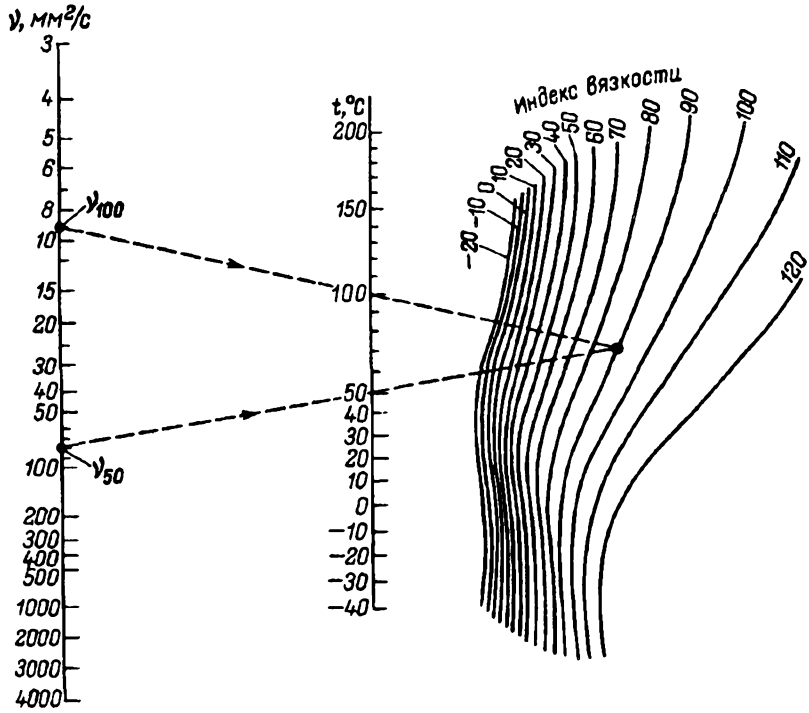


Рис. 3.14. Номограмма для определения индекса вязкости (пунктиром дан пример)

В России методика определения индекса вязкости несколько отлична: ИВ определяют по двум значениям кинематической вязкости – при 50 и 100 °С (или при 40 и 100 °С) – по специальной таблице Госкомитета стандартов.

Для укрупненных и ориентировочных **расчетов индекса вязкости (ИВ)** можно пользоваться номограммами и графиками, приведенными в справочной литературе. Одна из них – номограмма Г.В.Виноградова – приведена на рис. 3.14 (определение ИВ указано стрелками).

На определение ИВ при паспортизации масел существует метод расчета (ГОСТ 25371–82), который предусматривает определение этой величины по вязкости при 40 и 100 °С.

По методу *А* из этого ГОСТа (для масел с ИВ < 100) индекс вязкости определяется формулой

$$ИВ = (\nu - \nu_1) \cdot 100 / (\nu - \nu_2) = (\nu - \nu_1) \cdot 100 / \nu_3, \qquad (3.48)$$

где $\nu_3 = \nu - \nu_2$; ν – кинематическая вязкость масла с ИВ = 0 при 40 °С, имеющего вязкость при 100 °С, равную вязкости испытуемого масла при

100 °С; ν_1 – кинематическая вязкость испытуемого масла при 40 °С; ν_2 – кинематическая вязкость масла с ИВ = 100, имеющего при 100 °С вязкость, равную вязкости испытуемого масла при той же температуре.

Для всех масел с $\nu_{100} < 70$ мм^2/с все значения вязкости (ν, ν_1 и ν_3) определяют по таблице указанного ГОСТ на основе ν_{40} и ν_{100} данного масла. Если масло более вязкое ($\nu_{100} > 70$ мм^2/с), то значения величин, входящих в формулу (3.48), определяют по специальным формулам, приведенным в стандарте.

Стандарт предусматривает расчет ИВ и другим методом (метод *Б*). Индекс вязкости – общепринятая величина, входящая в стандарты на масла во всех странах мира.

Наряду с индексом вязкости для характеристики вязкостно-температурных свойств масел существует другой показатель – *вязкостно-весовая константа* (ВВК).

ВВК устанавливает связь между углеводородным составом масла и его плотностью и вязкостью. Ю.А.Пинкевичем была предложена следующая формула для вычисления ВВК:

$$\text{ВВК} = (\rho_{15}^{15} - 0{,}24 - 0{,}038 \lg \nu_{100}) / (0{,}755 - 0{,}011 \lg \nu_{100}), \quad (3.49)$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность; ν_{100} – кинематическая вязкость, мм^2/с.

В зависимости от группового химического состава масла ВВК составляет 0,75 ÷ 0,90, причем чем она ниже, тем больше индекс вязкости масла.

Вязкость жидкостей, в том числе и нефтепродуктов, зависит от внешнего давления. Для смазочных масел эта зависимость особенно важна, так как в пленке масла между подшипником и валом в двигателях внутреннего сгорания местное давление может достигать 500 МПа.

В общем виде эта зависимость выражается формулой

$$\nu_P = \nu_0 e^{\alpha P}, \quad (3.50)$$

где ν_0 и ν_P – вязкость при атмосферном и данном давлении P, мм^2/с; α – постоянный для каждого масла коэффициент, лежащий в интервале 0,23 – 0,03 (бóльшие значения – для масел большей вязкости).

Эта формула описывает степенной закон изменения вязкости от давления до $P = 1500 \div 2000$ МПа. Выше этих значений давлений минеральные масла затвердевают.

Для нефтепродуктов предложена [57] еще одна формула:

$$\lg(\nu_P / \nu_0) = 0{,}0142P(0{,}0239 + 0{,}01638\nu_0^{0{,}278}). \quad (3.51)$$

Характерные для масел кривые изменения вязкости от давления приведены на рис. 3.15.

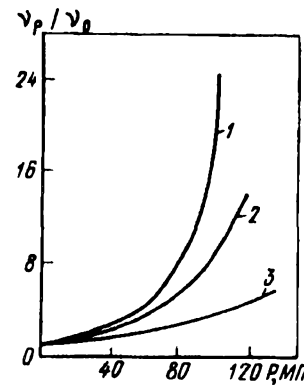


Рис. 3.15. Зависимость вязкости нефтяных (*1* и *2*) и растительных (*3*) масел от давления

Практически все товарные нефтепродукты (топлива, масла) получают путем смешения (компаундирования) различных по химическому составу и другим показателям качества фракций, чтобы получить в итоге требуемые нормами ГОСТ показатели, в том числе и вязкости. Часто требуется **определить вязкость смеси по вязкости исходных компонентов**. Однако вязкость – свойство неаддитивное, поэтому решение этой задачи возможно лишь методом подбора; расчетный прогноз вязкости смеси возможен только по эмпирическим формулам и номограммам, приведенным в справочной литературе [10, 54]. Одна из наиболее распространенных номограмм приведена на рис. 3.16,где пунктирными линиями показано нахождение вязкости смеси $\nu_{см}$ по вязкости маловязкого ν_a и более вязкого ν_q компонентов [в примере ν_a = =4,5 мм^2/с, ν_q = 150 мм^2/с, $\nu_{см}$ = 12 мм^2/с при содержании в смеси вязкого компонента 40%(мас.)].

Все сказанное выше относилось к жидким нефтепродуктам в текучем состоянии (истинным растворам), т. е. к ньютоновским жидкостям. Между тем при определенных внешних воздействиях (температура, давление, ультразвуковые и электромагнитные поля) в нефтепродукте появляется дисперсная фаза (ассоциаты молекул асфальтенов, карбоиды, кристаллы *н*-алканов и др.). Такая нефтяная дисперсная система (НДС) по своим вязкостным характеристикам уже не будет строго подчиняться описанным выше закономерностям. Момент перехода нефтепродукта как истинного раствора к НДС является первым фазовым переходом (начало образования дисперсной фазы). При дальнейшем изменении воздействия (например, понижении температуры или повышении давления) рост доли дисперсной фазы ведет к образованию студнеподобной системы (2-й фазовый переход), а затем полной потере подвижности (3-й фазовый переход) – к коллоидному состоянию (гелю). Если в составе нефтепродукта много *н*-алканов, то вместо геля будет образовываться твердое кристаллическое вещество.

Между 1-м и 3-м фазовым переходами вязкостные свойства таких структурированных нефтепродуктов будут определяться не только (а вернее – не столько) ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярных взаимодействий, но также взаимодействием

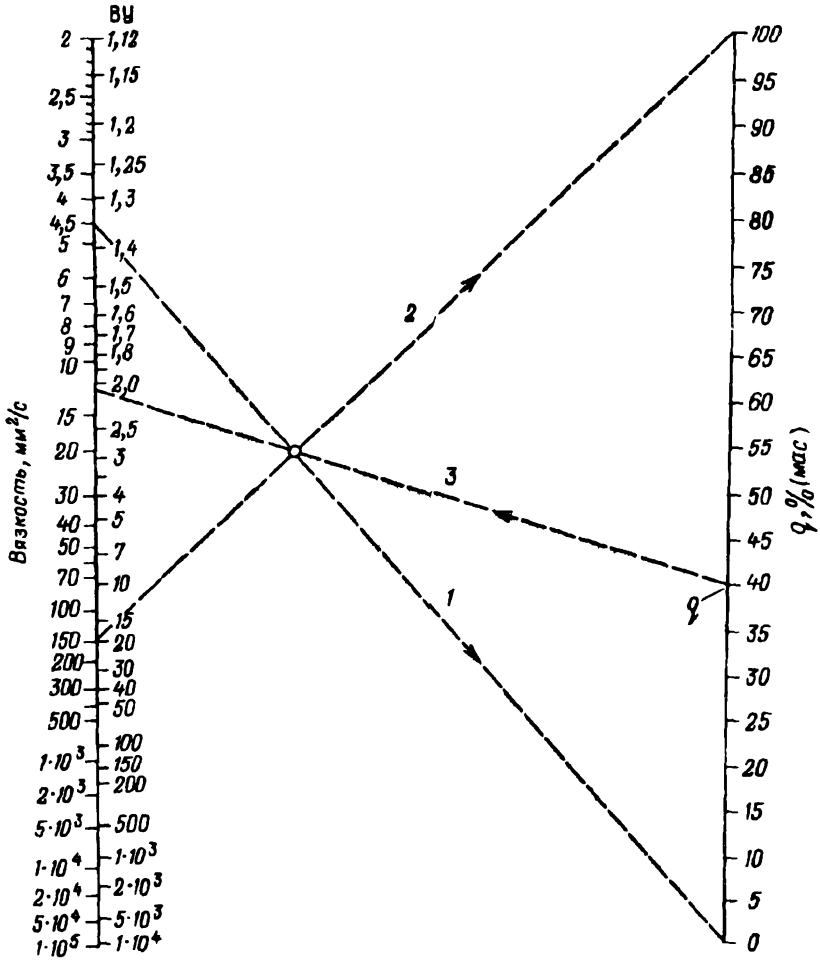


Рис 3 16 Номограмма ASTM для определения вязкости смеси нефтепродуктов (*q* – содержание в смеси более вязкого компонента, *1, 2, 3* – порядок нахождения вязкости смеси)

образовавшейся дисперсной фазы с истинным раствором и межкристаллическими взаимодействиями.

В состоянии геля или твердого вещества (битумы, церезины, парафины, консистентные смазки) о вязкости как таковой речь идти не может, и внутреннее трение такого вещества характеризуют предельным напряжением сдвига P_m (в Н/м^2):

$$P_m = 981\ F/S, \qquad (3.52)$$

где S – площадь сдвигаемых поверхностей, м^2, F – усилие, при котором происходит взаимный сдвиг (разрушение структуры), Н

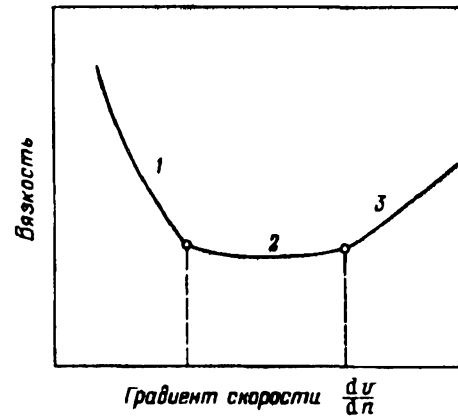


Рис. 3.17. Характер изменения вязкости структурированных сред. Пояснения в тексте

Особенность вязкостных свойств структурированных нефтепродуктов после появления в них дисперсной фазы и в студнеподобном состоянии заключается в том, что их вязкость зависит от режима их течения (градиента скорости взаимного перемещения слоев).

На рис. 3.17 показана характерная зависимость вязкости структурированного нефтепродукта от градиента скорости. На участке *1*, когда происходит разрушение образовавшейся структуры (студень), вязкость резко снижается, и это характерно для всех веществ, вязкость которых зависит от градиента скорости (аномально вязкие вещества).

При дальнейшем увеличении градиента, когда структура разрушена по всему объему, градиент скорости не влияет на вязкость (участок *2*) и дисперсная система ведет себя как обычная жидкость. При больших значениях градиента скорости, когда дисперсная система сильно турбулизируется, вязкость вновь начинает нарастать. Эти и другие важные свойства нефтяных дисперсных систем с достаточной полнотой описаны в трудах проф. З.И.Сюняева [12 – 14, 58].

Вязкость углеводородных газов и нефтяных паров подчиняется иным, чем для жидкостей, закономерностям. Так, температурная зависимость вязкости газов и паров обратна, т. е. с повышением температуры вязкость газов растет. Эта закономерность удовлетворительно описывается формулой Сазерленда (3.53) или Фроста (3.54):

$$\eta_t = \eta_0[(273 + C)/(T + C)](T/273)^{1,5}, \qquad (3.53)$$

$$\eta_t = \eta_0(T/T_0)^m, \qquad (3.54)$$

где η_t и η_0 – динамическая вязкость газа при температурах T и T_0, Па · с; C и m – постоянные для каждого газа величины.

Для приближенных расчетов принимаем, что

$$C = 1{,}22T_{кип}. \qquad (3.55)$$

Более точные их значения для некоторых газов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3 1. **Значения *C*, *m* и η_0 в формулах (3.53) и (3.54)**

Газ	Интервал температур, К	*C*	*m*	$\eta_0 \cdot 10^6$, Па с	Газ	Интервал температур, К	*C*	*m*	$\eta_0 \cdot 10^6$, Па с
H_2	293–373	73	0,678	8,355	$н$-C_4H_{10}	293–593	377	0,97	6,835
N_2	298–553	103,9	0,680	16,671	$н$-C_5H_{12}	395–579	382,8	0,99	6,355
O_2	293–553	126,6	0,693	19,417	$н$-C_6H_{14}	394–580	436,1	1,03	5,904
H_2O	373–623	673	1,2	8,238	$н$-C_7H_{16}	373–525	445	1,05	5,247
CH_4	293–523	164	0,76	10,395	$н$-C_8H_{18}	373–523	337	1,02	4,835
C_2H_6	“	252	0,90	8,6	C_6H_6	403–586	447,5	1,00	6,982
C_3H_8	“	278	0,92	7,502	C_7H_8	333–523	370	0,89	6,610

Вязкость газов мало зависит от давления в области до 5 – 6 МПа. При более высоких давлениях она растет и при давлении около 100 МПа увеличивается в 2 – 3 раза по сравнению с вязкостью при нормальном давлении. Для определения вязкости при повышенных давлениях пользуются обычно эмпирическими графиками, приведенными в справочной литературе [54].

3.6. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение – величина, характеризующая состояние поверхности жидкости на границе раздела фаз. Эта величина численно равна работе, которая затрачивается на преодоление сил притяжения молекул, выходящих на поверхность при образовании единицы поверхности.

В результате действия сил поверхностного натяжения жидкость стремится сократить свою поверхность, и когда влияние силы земного притяжения весьма мало, жидкость принимает форму шара, имеющего минимальную поверхность на единицу объема.

Поверхностное натяжение (измеряемое в Н/м) различно для разных групп углеводородов, максимально для ароматических и минимально для насыщенных парафиновых. Растет оно и с увеличением молекулярной массы.

Большинство гетероатомных соединений, обладая полярными свойствами, имеют поверхностное натяжение ниже, чем у углеводородов. Это очень важно, поскольку их наличие играет важную роль в образовании водонефтяных и газонефтяных эмульсий и в последующих процессах разрушения этих эмульсий.

Поверхностное натяжение существенно зависит от температуры и давления, а также от химического состава жидкости и соприкасающейся с ней фазы (газ или вода).

Рис. 3.18. Зависимость поверхностного натяжения от температуры:

1 – этан; *2* – *н*-бутан; *3* – *н*-гексан; *4* – *н*-октан; *5–8* – нефтяные фракции со средней молекулярной массой соответственно 140, 160, 200 и 240

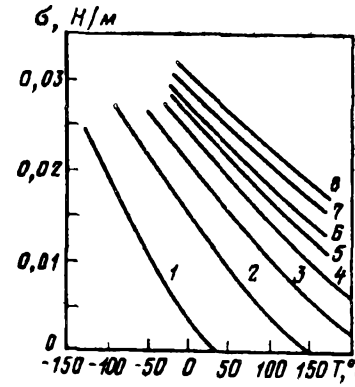
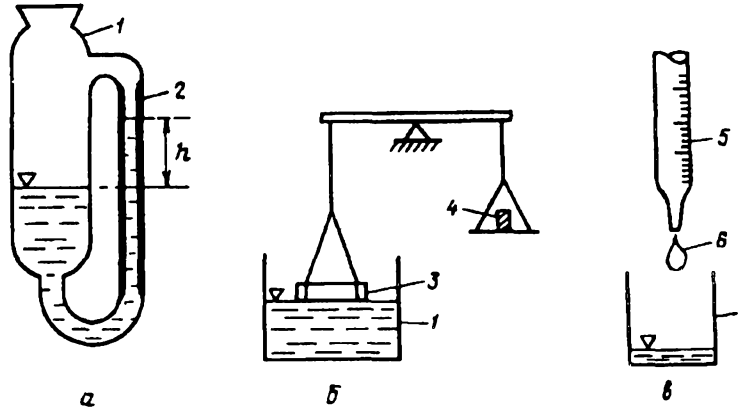


Рис. 3.19. Методы определения поверхностного натяжения – капиллярный (*а*), отрывом кольца (*б*) и по падению капли (*в*):

1 – сосуд; *2* – капилляр; *3* – кольцо; *4* – груз; *5* – бюретка; *6* – капля



Для некоторых легких углеводородов и нефтяных фракций зависимость поверхностного натяжения от температуры показана на рис. 3.18.

С увеличением давления поверхностное натяжение также уменьшается.

Методов экспериментального определения поверхностного натяжения существует достаточно много (рис. 3.19).

Капиллярный метод (рис. 3.19, *а*) основан на поднятии уровня жидкости в капилляре выше, чем в сообщающемся с ним сосуде, на величину h, зависящую от поверхностных свойств капилляра и жидкости.

Метод отрыва кольца (3.19, *б*) основан на прямом измерении усилия, необходимого для отрыва стандартного кольца от поверхности жидкости.

Метод отрыва капли (3.19, *в*) основан на измерении средней массы капли жидкости, оторвавшейся от калиброванно-

го отверстия бюретки. Этот метод является по принципу вариантом капиллярного, но точнее его, так как исключает погрешности, связанные с характером смачивания капилляра жидкостью.

Поверхностное натяжение нефтепродуктов может быть также найдено **расчетным путем** по уравнению

$$\sigma = 10^{-5}(5\rho_{20}^{4} - 1{,}5). \qquad (3.56)$$

Пересчет от одной температуры к другой можно вести по соотношению

$$\sigma_t = \sigma_0 - 10^{-3} K'(T - T_0), \qquad (3.57)$$

где $K' = 0{,}07 \div 0{,}1$.

Применительно к нефтяным фракциям получено [65] также эмпирическое уравнение

$$\sigma = 681{,}3 / K[1 - (T / 13{,}488)^{1{,}7654}(\rho_{15}^{15})^{2{,}125}]^{1{,}2056}, \qquad (3.58)$$

где K – фактор парафинистости; T – температура в К, при которой рассчитывается σ.

Значения поверхностного натяжения при 20 °С (в Н/м) некоторых веществ приведены ниже:

Гексан	0,0184	Нафталин	0,0280 (127 °С)
Октан	0,0219	Этиловый спирт	0,0220
Гексен	0,0249	Бензин автомобильный	0,0216
Циклогексан	0,0280	Лигроин	0,0236
Бензол	0,0288	Керосин	0,0266
Толуол	0,0284	Дизельное топливо	0,0308

3.7. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

К оптическим свойствам нефти и ее фракций относят коэффициент лучепреломления, удельную рефракцию, цвет и оптическую активность. Все эти показатели существенно зависят от химической природы вещества, поэтому оптические свойства нефтепродуктов косвенно могут характеризовать их химический состав.

Коэффициент лучепреломления, иногда называемый показателем преломления, характеризует поворот падающего луча света в слое нефтепродукта относительно угла его падения, т. е.

$$n_D^{20} = \sin\alpha_1 / \sin\alpha_2, \qquad (3.59)$$

где α_1 и α_2 – угол падающего луча и угол луча, проходящего через слой нефтепродукта; n_D^{20} – коэффициент лучепреломления.

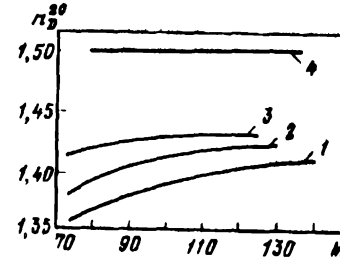


Рис. 3.20. Зависимость коэффициента лучепреломления n_D^{20} от молекулярной массы *M* для парафиновых (*1*), олефиновых (*2*), нафтеновых (*3*) и ароматических (*4*) углеводородов

Поскольку $\alpha_1 > \alpha_2$, то всегда для нефтепродуктов $n_D^{20} > 1$. Показатель преломления зависит от многих факторов, в частности:

он тем меньше, чем больше в углеводородах относительное содержание водорода (H:C), т. е. чем меньше плотность вещества;

при равных значениях H:C он больше для циклических углеводородов и меньше для алифатических, и по этому признаку углеводороды располагаются в ряду: ароматические > нафтеновые > парафиновые (для бензола $n_D^{20} = 1{,}5011$, циклогексана – 1,4262 и гексана – 1,3749);

он изменяется от температуры, учет которой производится по формуле

$$n_D^t = n_D^{20} - 0{,}0004(t - 20); \qquad (3.60)$$

для различных групп углеводородов он в разной степени зависит от молекулярной массы (рис. 3.20).

Связь показателя преломления для нефтяных фракций с их плотностью (т. е. с химическим составом) наглядно иллюстрирует приведенная выше формула БашНИИ НП (3.12), в которой значение n_D^{20} используется как опорная величина для нахождения плотности.

Показатель преломления смеси углеводородов (или нефтяных фракций) вычисляют по правилу аддитивности:

$$n_{D(\text{см})}^{20} = n_{D(1)}^{20} v_1 + n_{D(2)}^{20} v_2 + \ldots + n_{D(m)}^{20} v_m, \qquad (3.61)$$

где v_1, v_2, ... , v_m – содержание в смеси компонентов 1, 2, ... , m в объемных долях ($v_1 + v_2 + \ldots + v_m = 1$); $n_{D(1)}^{20}, n_{D(2)}^{20}, \ldots, n_{D(m)}^{20}$ – показатели преломления соответствующих компонентов смеси.

Показатель преломления, являясь функцией химического состава, широко применяется также при экспериментальном определении группового химического состава нефтепродуктов (в частности, бензиновых фракций) из соотношения

$$x_{\text{Ар}} = (n_{D(0)}^{20} - n_{D(\text{к})}^{20}) / b, \qquad (3.62)$$

где $n_{D(0)}^{20}$ и $n_{D(\text{к})}^{20}$ – показатели преломления до и после удаления ароматических углеводородов из бензина; b –приращение n_D^{20} на 1% содержания ароматиче-

ских углеводородов в бензине; $x_{Ар}$ – содержание ароматических углеводородов.

Экспериментально показатель преломления определяют с помощью рефрактометров: при обычном дневном освещении – на ИРФ-22 или специальным монохроматическим светом – ИРФ-23. Точность этих рефрактометров соответственно $2 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}5 \cdot 10^{-5}$.

Удельная рефракция – это производная величина, связывающая показатель преломления с плотностью:

$$R = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \frac{1}{\rho_4^{20}} = \text{const}, \qquad (3.63)$$

где R – удельная рефракция; ρ_4^{20} – относительная плотность.

Величиной R пользуются при определении структурно-группового химического состава масел.

Произведение удельной рефракции на мольную массу называют *молекулярной рефракцией*, т. е.

$$R_M = [(n_D^{20})^2 - 1]/[(n_D^{20})^2 + 2](M / \rho_4^{20}). \qquad (3.64)$$

Молекулярная рефракция аддитивна для индивидуальных углеводородов, ее значениями удобно пользоваться для анализа химического состава сложных смесей. В частности, установлено, что удлинение молекулы алкана на одну группу CH_2 увеличивает молекулярную рефракцию на 4,6 единицы.

Цвет нефтепродуктов является внешним, визуальным проявлением их химического состава, в частности, содержания в них смол и асфальтенов, обладающих сильными красящими свойствами. Кроме смол и асфальтенов цвет нефтепродуктам (особенно светлым) придают продукты окисления углеводородов и некоторые олефиновые углеводороды. Чем тяжелее по фракционному составу нефтепродукт, тем больше в его составе смол и асфальтенов и тем он темнее по цвету. Поэтому по цвету нефтепродукта судят о степени удаления из него смол и асфальтенов или продуктов окисления, и в тех случаях, когда наличие этих примесей для потребителя недопустимо, цвет является одним из показателей, нормируемых по ГОСТ.

Строгих количественных оценок цветности нет, и для определения цвета нефтепродуктов используют инструментальные методы, основанные на сопоставлении их цвета с эталонами. На метод определения цвета существуют два отечественных стандарта – ГОСТ 2667–82 (для светлых нефтепродуктов на колори-

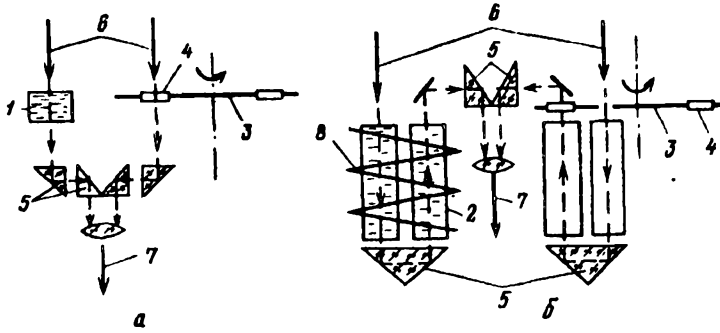


Рис. 3.21 Оптические схемы колориметров КНС-1 (*а*) и КНС-2 (*б*)
1, 2 – кюветы с нефтепродуктом, *3* – диск с набором цветных эталонов (*4*), *5* – призмы, *6* – луч от источника света, *7* – луч в окуляре наблюдателя, *8* – змеевик для термостатирования кюветы

метрах ЦНТ и КНС-1) и ГОСТ 25337–82 (для нефтяных парафинов на колориметре КНС-2).

Оптические схемы этих колориметров приведены на рис. 3.21. Сущность метода, реализуемого на КНС-1 (рис. 3.21, *а*), состоит в том, что в специальную прозрачную кювету заливают испытуемый нефтепродукт (например, дизельное топливо), включают источник света и через систему призм наблюдают в окуляр цвет прошедшего через слой нефтепродукта луча (слева в окуляре). Вращением диска *3*, в котором имеется по кругу 21 светофильтр, устанавливают на пути луча *1* тот из них, который по цвету близок или совпадает с цветом нефтепродукта (справа в окуляре).

Измеренный цвет указывают номером светофильтра КНС-1.

По своему принципу КНС-2 аналогичен КНС-1, но сложнее последнего из-за того, что цвет парафина измеряют в расплавленном состоянии при 75 °С. Используемая при этом кювета представляет собой двухканальный сосуд с оптической призмой внизу для поворота луча света на 180 °, обогреваемый жидкостью из термостата. Цвет подбирают также поворотом диска со светофильтрами до совмещения цветности полей в окуляре (парафина и светофильтра).

Оптическая активность – это свойство нефтепродуктов поворачивать вокруг оси (вращать) плоскость луча поляризованного света (главным образом вправо). Измерение угла вращения производят при помощи поляриметров. Природа этого явления не до конца ясна, однако многие исследователи считают, что оно связано с присутствием в нефтях полициклических нафтенов и аренов. Например, из фракции нигерийской нефти 340 – 550 °С были выделены две фракции с оптической активностью 17,6 ° и

14,5 °, содержащие полициклические углеводороды с числом колец в молекуле до пяти [43]. По оптической активности углеводороды располагаются в ряду (по убыванию): полициклические циклоалканы, циклоалканоарены, полициклические арены, моноциклические арены – алканы.

3.8. ХАРАКТЕРНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Под характерными понимают температуры, характеризующие те или иные физические свойства или фазовые переходы нефтепродуктов. К ним относятся температуры вспышки, воспламенения, самовоспламенения, помутнения, начала кристаллизации, застывания, плавления, размягчения, начала каплепадения, хрупкости, полного растворения в анилине (анилиновая точка). Все эти температуры являются показателями потребительских свойств тех или иных нефтепродуктов и входят в соответствующие стандарты.

3.8.1. Температура вспышки

Температурой вспышки называют ту минимальную температуру, при которой образующиеся над поверхностью нефтепродукта в стандартных условиях пары́ в смеси с воздухом образуют горючую смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени и гаснущую из-за недостатка горючей массы в этой смеси.

Эта температура является характеристикой пожароопасных свойств нефтепродуктов, и на ее основе классифицируют объекты нефтепереработки по категориям пожарной опасности.

Для индивидуальных углеводородов существует определенная количественная связь температуры вспышки и температуры кипения, выражаемая соотношением

$$T_{\text{всп}} = 0{,}736\ T_{\text{кип}}, \qquad (3.65)$$

где $T_{\text{всп}}$ и $T_{\text{кип}}$ в К.

Для нефтепродуктов, выкипающих в широком интервале температур, такую зависимость установить нельзя, но наблюдается зависимость их от испаряемости, являющейся функцией температур выкипания. Чем легче нефтяная фракция (меньше ее температура кипения), тем ниже ее температура вспышки (для бензиновых фракций она составляет, например, минус 40 °С, для керосинов и дизельных топлив 35 – 60 °С, а для масел 130 – 250 °С).

Температура вспышки – параметр очень чувствительный к наличию летучих веществ: небольшие их примеси, например в тяжелых маслах, существенно снижают эту температуру.

Существует **два стандартных метода определения температуры вспышки**: в открытом и закрытом тиглях.

В открытом тигле (ГОСТ 26378–84) эту температуру определяют для различных нефтепродуктов.

Сущность метода (метод Бренкена) заключается в том, что стандартный тигель с залитым в него до определенной метки нефтепродуктом помещают в обогреваемую баню и ведут нагрев с определенной скоростью. Температуру контролируют термометром, помещенным в тигель.

За 10 °С до предполагаемой температуры вспышки по краю тигля на расстоянии 10–15 мм от уровня нефтепродукта медленно проводят зажигательное приспособление с длиной пламени 3 – 4 мм.

Если при этом не произошла вспышка, нагрев продолжают и операцию с поднесением пламени повторяют через каждые 2 °С. Температуру, при которой произойдет вспышка паров в тигле, фиксируют как температуру вспышки.

В закрытом тигле (ГОСТ 6356–75) температуру вспышки определяют в специальном аппарате по ГОСТ 1421 – 79, имеющем тигель с крышкой и систему автоматического поднесения пламени при открывании крышки тигля.

После подготовки этого аппарата (промывки и осушки тигля, защиты от движения воздуха и др.) в тигель до метки заливают нефтепродукт, помещают его в нагревательную ванну с установленным в ней термометром. В процессе нагрева нефтепродукт в тигле перемешивают мешалкой с частотой вращения 90 – 120 об/мин, а нагрев ведут со скоростью 5 – 6 °С в мин.

Определение температуры вспышки начинают за 10 °С до предполагаемой температуры вспышки (если она ниже 50 °С) и за 17 °С – если она выше 50 °С.

Определение проводят через каждый градус, причем в момент определения прекращают перемешивание, включают механизм открывания крышки тигля, который одновременно опускает на 1 с в паровое пространство тигля зажигатель, и следят за вспышкой. Если она произойдет, то температуру фиксируют как искомую, если нет – продолжают нагрев и определение.

Температуры вспышки, полученные двумя этими методами, существенно отличаются друг от друга: в открытом тигле она всегда выше, чем в закрытом, где пары накапливаются быстрее и горючая смесь образуется при более низкой температуре. С повышением температур кипения нефтяной фракции эта разница возрастает.

Все вещества, имеющие температуру вспышки в закрытом тигле ниже 61 °С, относят к легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ), которые в свою очередь подразделяются на осо-

боопасные ($t_{всп}$ ниже минус 18 °С), постоянно опасные ($t_{всп}$ от минус 18 до 23 °С) и опасные при повышенной температуре ($t_{всп}$ от 23 до 61 °С).

Как уже отмечалось, по температуре вспышки судят о пожароопасности нефтепродукта, причем эта температура соответствует минимальной концентрации паров нефтепродукта в воздухе, при которой такая горючая смесь вспыхивает (взрывается).

В этой связи следует сказать и о том, что для каждого горючего вещества существуют *пределы взрываемости его паров с воздухом* – нижний и верхний. *Нижний предел взрываемости* – это та минимальная концентрация паров горючего вещества в воздухе, при которой избыток воздуха, поглощая выделяющееся при загорании горючего тепло, не позволяет развиваться реакции горения.

Верхний предел взрываемости – это та максимальная концентрация паров горючего в воздухе, при которой недостаток кислорода не позволяет развиваться реакции горения.

Пределы взрываемости для углеводородов могут быть вычислены по формулам

$$N_н = 100/[4{,}85(m - 1) + 1]; \quad (3.66)$$

$$N_в = 100/[1{,}21(m + 1)], \quad (3.67)$$

где $N_н$ и $N_в$ – концентрации, соответствующие нижнему и верхнему пределу взрываемости, % (об.); m – число атомов кислорода, необходимое для горения одной молекулы углеводорода.

Значения $N_н$ и $N_в$ для некоторых углеводородов и веществ при нормальных условиях приведены ниже:

	$N_н$	$N_в$		$N_н$	$N_в$
Метан	5	15	Циклогексан	1,2	10,6
Этан	2,9	15	Бензол	1,4	7,1
Пропан	2,1	9,5	Толуол	1,3	6,7
Бутан	1,8	9,1	Оксид углерода	12,5	74,0
Пентан	1,4	7,8	Водород	4,0	75,0
Гексан	1,2	7,5	Этиловый спирт	3,6	19,0

С повышением температуры смеси интервал концентраций взрываемости несколько сужается [так, для пентана при 100 °С он соответственно равен 1,44% (об.) и 4,75% (об.)].

Увеличение давления смеси повышает верхний предел взрываемости (повышается парциальное давление кислорода).

3.8.2. Температура воспламенения

Температурой воспламенения называют минимально допустимую температуру, при которой смесь паров нефтепродукта с воздухом над его поверхностью при поднесении пламени вспыхивает

и не гаснет в течение определенного времени, т. е. концентрация горючих паров такова, что даже при избытке воздуха горение поддерживается.

Определяют температуру воспламенения прибором с открытым тиглем, и по своему значению она на десятки градусов выше температуры вспышки в открытом тигле.

3.8.3. Температура самовоспламенения

Температурой самовоспламенения называют такую температуру, при которой соприкосновение нефтепродукта с воздухом вызывает его воспламенение и устойчивое горение без поднесения источника огня.

Определяют ее по ГОСТ 13920–68 в открытой колбе нагреванием до появления пламени в колбе, и она на сотни градусов выше температур вспышки и воспламенения (бензины 400 – 450 °С, керосины 360 – 380 °С, дизельные топлива 320 – 380 °С, мазуты 280 – 300 °С).

Температура самовоспламенения зависит не от испаряемости, а от химического состава нефтяной фракции. Наибольшей температурой самовоспламенения обладают ароматические углеводороды, наименьшей – парафиновые. Чем выше молекулярная масса углеводородов, тем ниже температура самовоспламенения, так как последняя зависит от окислительной способности. С повышением молекулярной массы углеводородов их окислительная способность возрастает, и они вступают в реакцию окисления (обусловливающую горение) при более низкой температуре.

Температура самовоспламенения характеризует также пожароопасные свойства нефтепродуктов при их внезапном контакте с воздухом (например, при внезапных течах из трубопроводов, задвижек и др.). Так, часто пропуски фланцевых соединений, из которых вытекает горячий нефтепродукт, являются причиной серьезных пожаров и аварий на технологических установках переработки нефти из-за самовоспламенения нефтепродукта.

3.8.4. Температура помутнения

Температурой помутнения считается та максимальная температура, при которой в проходящем свете топливо меняет прозрачность (мутнеет) в сравнении с арбитражным (параллельным) образцом.

Определяют эту температуру стандартным методом (ГОСТ 5066–56) для авиабензинов, авиационных керосинов и дизельных топлив. Для этого в две стандартные пробирки с двойными

стенками во внутренние пробирки заливают образец испытуемого топлива (до метки). На корковой пробке в пробирки вставляют термометры и проволочные мешалки.

Первую пробирку устанавливают в бане с охладительной смесью, а вторую – на штативе для пробирок.

При постоянном перемешивании первую пробирку охлаждают и за 5 °С до ожидаемой температуры помутнения быстро вынимают из бани, опускают в стакан со спиртом и вставляют в штатив рядом с первой контрольной пробиркой. Если в проходящем свете прозрачность топлива в первой пробирке не изменилась, то ее вновь устанавливают в баню и продолжают охлаждение. Дальнейшие контрольные наблюдения ведут через каждый градус, и та температура, при которой появится мутность в первой пробирке по сравнению с контрольной, принимается за температуру помутнения.

Температурой помутнения чаще всего характеризуют низкотемпературные свойства дизельных топлив, для них она составляет от 0 °С до минус 35 °С.

В связи с тем, что эти топлива содержат какое-то количество *н*-алканов и небольшие примеси воды, причиной их помутнения является начало образования по всему объему топлива мелких кристалликов именно этих углеводородов.

3.8.5. Предельная температура фильтруемости

Предельная температура фильтруемости (ПТФ) также характеризует низкотемпературные свойства топлив (главным образом дизельных).

Сущность метода ее определения по ГОСТ 22254-76 состоит в том, что образец испытуемого топлива при постепенном охлаждении и фиксации температуры через 1 °С просасывают под вакуумом (остаточное давление 1,96 кПа) через стандартный фильтр. За ПТФ принимают ту температуру, при которой прохождение топлива через фильтр прекращается. Это связано с тем, что при определенной температуре образуется достаточно много кристаллов парафина, которые, осаждаясь на поверхности фильтра, прочно его забивают.

Обычно ПТФ ниже температуры помутнения на несколько градусов (3 – 8 °С). ПТФ является важной характеристикой, особенно для топлив утяжеленного фракционного состава.

3.8.6. Температура начала кристаллизации

Температура начала кристаллизации является характеристикой низкотемпературных свойств авиационных топлив (бензинов и керосинов), в составе которых практически отсутствуют *н*-алканы и начало кристаллообразования в которых (кристал-

лизуются нафтеноароматические углеводороды) происходит при температурах ниже минус 50 °С.

Сущность метода (тот же ГОСТ 5066–56) в принципе не отличается от описанного выше для температуры помутнения, но охладительная баня выполняется в виде сосуда Дьюара и не используют контрольную пробирку. Наблюдение за появлением первых кристаллов в проходящем свете проводят визуально, и при их появлении фиксируют температуру начала кристаллизации.

Так же как и температура помутнения, температура начала кристаллизации характеризует предельную температуру фильтрации топлива, т. е. нормальную работу фильтров тонкой очистки топлива в системе подачи его в двигатель.

3.8.7. Температура застывания

Температура, при которой нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность, называется *температурой застывания.* Она также является характеристикой низкотемпературных свойств топлив и масел и определяет транспортабельность их при низких температурах и обустройство топливных систем двигателей и других энергоустановок.

Определяют эту температуру стандартным методом (ГОСТ 20287–74), сущность которого состоит в следующем. В стандартную плоскодонную пробирку диаметром 30 мм заливают до метки предварительно нагретый до 3 – 45 °С и профильтрованный нефтепродукт и закрывают пробкой с термометром. Пробирку вставляют в специальную муфту охладительной бани и охлаждают. За 9 – 12 °С до предполагаемой температуры застывания пробирку вынимают из бани и наклоняют. Если уровень подвижен, то охлаждение продолжают и через каждые 3 °С операцию контроля уровня повторяют. Когда же при очередном контроле уровня он остается неподвижным, пробирку кладут в горизонтальное положение и наблюдают за поверхностью нефтепродукта в течение 5 с. Если смещения поверхности за это время не происходит, то соответствующую температуру фиксируют как температуру застывания.

Потеря подвижности нефтепродукта связана с явлениями фазовых переходов вещества и переходом его из области обычной вязкости к структурной.

В продуктах, содержащих парафиновые углеводороды, такой переход вызван возникновением множества кристаллов, образующих по всему объему кристаллический каркас, внутри ячеек которого остается незастывшая часть продукта (нафтеноароматическая). Неподвижность нефтепродукта (застывшее состоя-

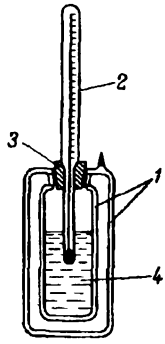
ние) в этом случае определяют прочность и густота образующегося каркаса из кристаллов парафинов и возросшая вязкость иммобилизованной жидкой фазы.

Нефтепродукты, не содержащие парафиновых углеводородов или содержащие их мало, теряют подвижность (застывают) вследствие перехода в коллоидное (*стеклообразное*) состояние, где резко возрастает их вязкость.

3.8.8. Температура плавления

Температура плавления характеризует свойства твердых кристаллических нефтепродуктов – парафинов, церезинов и восков, она также определяет температуру фазового перехода, но из твердого состояния в жидкое.

Температуру плавления определяют по ГОСТ 4255–75 по методу Жукова на приборе его же имени, показанном на рис. 3.22.



Определение выполняется следующим образом Образец испытуемого нефтепродукта расплавляют, тщательно перемешивают и при температуре на 8–10 °С выше предполагаемой температуры плавления заливают в прозрачный сосуд Дьюара прибора Жукова В сосуд вставляют термометр на пробке и выдерживают до тех пор, пока температура не станет выше предполагаемой температуры плавления на 3 – 4 °С После этого прибор встряхивают, тщательно перемешивая содержимое, ставят его на стол и через каждую минуту отсчитывают температуру с погрешностью не более 0,1 °С Скорость падения температуры вначале большая, затем она замедляется и даже прекращается, а после этого снова скорость падения температуры возрастает

Рис 3 22 Прибор Жукова
1 – прозрачный сосуд Дьюара, *2* – термометр, *3* – пробка, *4* – испытуемый образец

За температуру плавления нефтепродукта принимают ту, которая остается постоянной не менее чем на протяжении 3-х отсчетов (в течение 3-х мин).

3.8.9. Температура размягчения

Одной из физических характеристик группы твердых, но коллоидообразных нефтепродуктов (гудроны, битумы, пеки) является *температура размягчения*. Строго говоря, поскольку размягчение – понятие субъективное и не характеризуется фазовым переходом, определяют его условным методом.

Для определения температуры размягчения используют метод кольца и шара (КиШ) по ГОСТ 11506–73. По этому методу расплавленный битум заливают в стандартное медное

кольцо, выдерживают его до полного застывания. Затем поверх битума кладут стальной шарик определенного размера и вместе с термометром кольцо помещают в стакан с водой. Нагревают воду в стакане со скоростью не более 5 °С в минуту и следят за шариком. Температура, при которой шарик под действием собственной силы тяжести пройдет слой битума в кольце и коснется контрольного диска под кольцом, принимается за температуру размягчения.

3.8.10. Температура каплепадения

Температурой каплепадения называют минимальное ее значение, при котором из отверстия стандартной чашечки упадет первая капля или столбик консистентного продукта и, выходя из этого отверстия, коснется дна пробирки.

Прибор для ее определения схематично показан на рис. 3.23.

Образец консистентного нефтепродукта (битума, воска, солидола, вазелина и т п) помещают в чашечку *2* и вставляют последнюю в гильзу *3* термостата *4* Избыток нефтепродукта, вышедший при этом из нижнего отверстия чашечки, срезают ножом Термометр с чашечкой на конце помещают в пробирку *5* на пробке так, чтобы от чашечки до дна пробирки расстояние составляло 25 мм, на дно пробирки помещают кружок бумаги *6* Все это устройство кладут в водяную баню и нагревают ее содержимое со скоростью 1 °С в минуту (начиная с температуры на 20 °С ниже ожидаемой температуры каплепадения) В момент падения первой капли из чашечки или касания дна пробирки столбиком нефтепродукта фиксируют искомую температуру

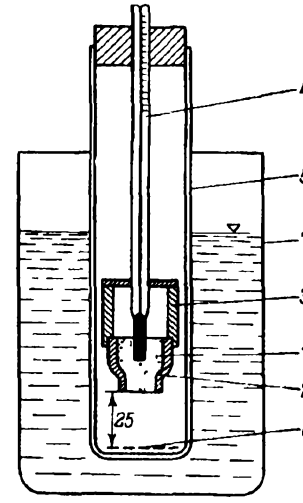


Рис 3 23 Прибор для определения температуры каплепадения

1 – испытуемый образец, *2* – чашка, *3* – гильза термометра, *4* – термометр, *5* – пробирка, *6* – кружок бумаги, *7* – водяная баня (термостат)

Температурой каплепадения характеризуют консистентные или пластичные свойства нефтепродуктов, имеющие значение при их применении (плавление технических консистентных смазок или текучесть битумов).

3.8.11. Температура хрупкости

Температура хрупкости характеризует низкотемпературные свойства гудронов и битумов, т. е. склонность их к растрескиванию и ломке при низких температурах.

Метод определения этой температуры (по ГОСТ 11507–78) состоит в том, что на стандартную пластину (41 × 20 × 0,15 мм) наносят слой расплавленного битума, и после его отвердения пластину помещают в аппарат Фрааса. Этот аппарат включает в себя прозрачный сосуд Дьюара с охлаждающей смесью, в которую погружается пробирка с устройством для изгибания пластин с битумом (две концентрические трубки с захватами, между которыми укрепляется в пазах пластина). Изгиб пластины обеспечивается сближением захватов на 3,5 мм, за счет чего пластина изгибается дугообразно.

Медленно понижают температуру в аппарате со скоростью 1 °С в минуту и за 10 °С до ожидаемой температуры хрупкости равномерным вращением механизма изгиба пластины максимально изгибают пластину и затем обратным вращением выпрямляют (весь цикл совершают за 20 – 24 с). Операцию эту повторяют через каждую минуту и следят за состоянием поверхности битума на пластине. В момент появления первой трещины на пленке битума фиксируют искомую температуру хрупкости.

Для большинства битумов эта температура ниже нуля (минус 10 ÷ минус 30 °С).

3.8.12. Температура полного растворения в анилине ("анилиновая точка")

Анилиновой точкой называют минимальную температуру, при которой равные объемы анилина и испытуемого нефтепродукта полностью растворяются, превращаясь в гомогенный раствор. Известно, что растворимость различных групп углеводородов в анилине различна: в нем хорошо растворяются ароматические углеводороды и плохо – парафиновые. С повышением температуры растворимость растет, но опять же быстрее для ароматических и медленнее для парафиновых, т. е. анилиновая точка для первых ниже, чем для вторых.

Определяя температуру полного растворения какого-либо нефтепродукта (обычно это моторные топлива – бензин, керосин, дизельное топливо), мы характеризуем косвенно его групповой химический состав. Чем выше анилиновая точка, тем более парафинистым является нефтепродукт, и чем ниже эта точка, тем больше в нем ароматических углеводородов.

Стандартный метод определения анилиновой точки (ГОСТ 12329–77) состоит в следующем. В пробирку помещают по 3 мл анилина и испытуемого нефтепродукта. Пробирку закрывают пробкой с термометром и мешалкой и помещают в баню. Нагрев бани ведут со скоростью 1 – 3 °С/мин (перемешивая со-

держимое пробирки) до полной прозрачности содержимого пробирки, после чего охлаждают со скоростью 0,5 – 1,0 °С/мин до появления первых признаков мути. В момент распространения мути на все содержимое пробирки фиксируют температуру анилиновой точки.

Анилиновую точку широко используют для характеристики группового химического состава топлив и расчета по ней других, связанных с химическим составом физико-химических свойств.

Так, по ГОСТ 10245–62 с помощью анилиновой точки определяют содержание ароматических углеводородов в нефтяных парафинах.

3.8.13. Температура точки росы ("точка росы")

Точка росы обычно характеризует влагосодержание природных и других газов. Присутствие влаги в них нежелательно как из-за выпадения ее в процессе сжатия, переработки и транспортировки газа, так и из-за образования гидратных соединений, забивающих транспортные коммуникации и запорную арматуру. Поэтому углеводородные и другие газы почти всегда подвергают осушке, и мерой глубины такой осушки является точка росы – температура, при которой в газе образуется капельная влага.

Для природных углеводородных газов, не содержащих капельных взвесей углеводородов и других веществ, температуру точки росы определяют по ГОСТ 20061–84 с помощью металлического охлаждаемого зеркала: газ пропускают над этим зеркалом при непрерывном его охлаждении (специальным охлаждающим газом с обратной стороны зеркала) со скоростью 1 °С в минуту и следят за зеркалом. При первых признаках запотевания зеркальной поверхности фиксируют температуру точки росы при данном давлении. Давление в приборе обычно устанавливают равным давлению в точке отбора пробы газа.

Для более жирных углеводородных газов (попутные газы, газы с газоперерабатывающих заводов) существуют другие методы определения содержания влаги и точки росы по ГОСТ 20060–83 – конденсационный метод, электролитический и абсорбционный.

3.9. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ

Под электрическими свойствами нефтепродуктов обычно понимают явления, происходящие в них под воздействием электричества.

К важнейшим показателям, характеризующим эти свойства, относятся электропроводимость, электровозбудимость, диэлек-

трическая прочность и тангенс угла диэлектрических потерь. Все они являются показателями качества нефтепродуктов, обусловливающими их применение у потребителей (в трансформаторах, конденсаторах, выключателях высокого напряжения, маслонаполненных кабелях, при перекачках и т. д.).

Электропроводимость – величина, обратная электрическому сопротивлению; для нефтепродуктов это очень малая величина: для чистых и сухих нефтепродуктов лежит в интервале от $2 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-18}$ $(Ом \cdot см)^{-1}$, т. е. нефтепродукты являются хорошими диэлектриками.

Это дает основание применять их в качестве изолирующей среды в самых различных электрических и электронных аппаратах высокого напряжения (трансформаторное и кабельное масла, парафин, битум).

Электропроводимость нефтепродуктов заметно снижается при наличии в них влаги или посторонних примесей. В такой же зависимости она меняется при повышении температуры.

Для определения электропроводимости, как и других электрических свойств, существуют специальные методики, входящие в комплекс методов квалификационной оценки топлив и масел.

Электровозбудимость – свойство нефтепродуктов (как и всех диэлектриков) накапливать и удерживать статический электрический заряд, возникающий от трения при их движении. Величина такого заряда может достигать сотни вольт, и это может стать причиной взрыва или пожара, если от этого заряда возникнет искра в паровоздушной среде.

Предотвращают такую опасность двумя путями – заземлением коммуникаций, по которым перекачивается нефтепродукт, или добавлением к нему антистатических (электропроводящих) присадок в небольших количествах (тысячные доли процента). Обычно это нафтенаты хрома и кобальта, а также хромовые соли синтетических жирных кислот.

Качество нефтепродукта с добавленным антистатиком характеризуют удельной электрической проводимостью. В частности, для реактивных топлив эта величина определяется стандартным методом по ГОСТ 25950–83.

Диэлектрическая прочность, или *пробивное напряжение*, – это то минимальное напряжение электрического тока, при котором между двумя дисками (диаметром 25 мм) электродов, помещенными в нефтепродукт на расстоянии 2,5 мм друг от друга, проскакивает электрическая искра. Этот показатель очень важен для всех электрических аппаратов высокого напряжения, заполненных нефтепродуктом, так как он определяет их безопасную и устойчивую работу.

Величина пробивного напряжения зависит от многих факторов, таких как химический состав нефтепродукта (наличие в нем полярных соединений), содержание влаги, содержание механических примесей (пыль, волокна и т. д.), температура, давление.

Наличие полярных соединений в масле (например, смол) снижает пробивное напряжение. Особенно резко оно снижается от присутствия влаги. Так, если для абсолютно сухого масла оно достигает значения 200 – 210 кВ/см, то при влажности масла 0,002% (мас.) оно снижается почти вдвое (120 кВ/см), а при влажности 0,01% (мас.) достигает 35 – 40 кВ/см и далее (до влажности 0,1%) меняется незначительно.

Влияние температуры нефтепродукта на пробивное напряжение имеет экстремальный характер: до температур 60 – 80 °С оно растет (например, для масла от 80 до 160 кВ/см), а при дальнейшем повышении температуры – медленно снижается (до 100 кВ/см при температуре 150 – 160 °С).

Повышение давления способствует увеличению пробивного напряжения, а под вакуумом оно ниже, чем при атмосферном давлении.

Для масел, используемых в трансформаторах, пробивное напряжение не должно быть ниже 40 кВ/см, а в маслонаполненных кабелях – не ниже 150 кВ/см.

Тангенс угла диэлектрических потерь (ТУДЭП) – показатель изоляционных свойств масел, используемых в трансформаторах, конденсаторах и кабелях высокого напряжения.

Известно, что при прохождении электрического тока по проводнику в среде диэлектрика происходит нагрев последнего за счет электрического поля вокруг проводника тока.

Электрическая энергия, затрачиваемая на нагрев окружающего диэлектрика (изоляции), называется диэлектрическими потерями. Эти потери зависят от электропроводных свойств масел и в частности от наличия в них полярных веществ, на поляризацию молекул которых в основном идут потери электроэнергии. Чем глубже очищено масло от полярных соединений (смол, асфальтенов, высокомолекулярных ароматических гетероатомных веществ), тем меньше диэлектрические потери в масле. Мерой этих потерь является величина ТУДЭП, нормируемая для электроизоляционных масел и зависящая от температуры: она возрастает с ростом последней. Для трансформаторных масел ТУДЭП при 90 °С должен составлять не более 0,5, а для кабельных масел (разных марок) при 100 °С – от 0,01 до 0,003.

3.10. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

Тепловые свойства нефти имеют важное значение в технологии ее переработки, поскольку все технологические процессы связаны с процессами нагревания и охлаждения, а их расчет соответственно базируется на знании тепловых свойств. К ним относятся все известные тепловые физические величины (теплоемкость, теплопроводность, энтальпия и др.), но применительно к нефтяным фракциям, имеющим очень сложный химический состав, определение этих величин носит специфичный характер и требует специального рассмотрения.

3.10.1. Удельная теплоемкость

Удельная теплоемкость для жидких нефтепродуктов определяется как количество тепловой энергии в Дж, затрачиваемой на нагрев 1 кг нефтепродукта на 1 К:

$$C_t = \mathrm{d}q/\mathrm{d}T. \qquad (3.68)$$

Поскольку C_t зависит от температуры, то в действительности ее определяют как среднюю величину в интервале температур T_1 и T_2 [в Дж/(кг · К)]:

$$C_{ср} = q/(T_2 - T_1), \qquad (3.69)$$

где q – количество тепла, затраченное на нагрев 1 кг вещества от T_1 до T_2, Дж.

Удельная теплоемкость углеводородов и нефтяных фракций существенно зависит от их химического строения и состава, и ее точное значение может быть получено только постановкой специального эксперимента.

Однако обобщение большого экспериментального материала позволило к сегодняшнему дню иметь серию графиков и справочных таблиц, которые нашли широкое применение в нефтепереработке. Наиболее полно этот материал собран в [59], куда вошли работы многих ученых-теплофизиков Киевского термодинамического центра, Грозненского нефтяного института и др.

Одними из первых в области **расчетных методов** определения тепловых свойств нефтяных фракций были работы американских ученых Крэга, Итона и др.

В частности, для определения удельной теплоемкости жидких нефтепродуктов широко известна формула Крэга:

$$C = (4{,}187/\sqrt{\rho_{15}^{15}})(0{,}403 + 0{,}00081t), \qquad (3.70)$$

где t – температура, °С; C – удельная теплоемкость, кДж/(кг · К).

Впоследствии им же была получена уточненная зависимость, более полно учитывающая химический состав фракции путем ввода в расчет фактора парафинистости K.

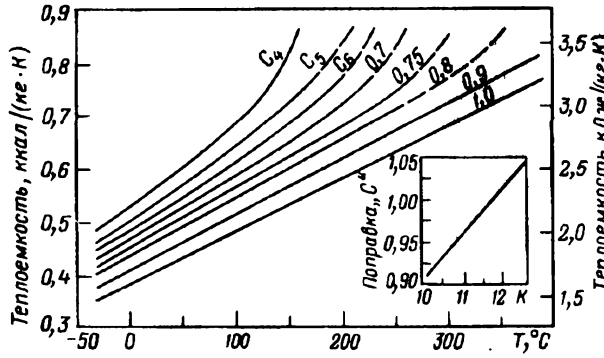


Рис. 3.24. Зависимость теплоемкости жидких углеводородов и нефтяных фракций от температуры (C_4, C_5, C_6 – соответственно *н*-бутан, *н*-пентан и *н*-гексан. Цифры на остальных кривых – относительная плотность фракций ρ_4^{20}; K – фактор парафинистости)

Построенный по этой формуле график показан на рис. 3.24. Теплоемкость определяют при заданной температуре для чистых углеводородов нормального строения (C_4, C_5, C_6) и нефтяных фракций с различными относительными плотностями (цифры на кривых). Найденное значение теплоемкости умножают на поправочный коэффициент, определяемый в зависимости от фактора парафинистости по графику в правом нижнем углу этого рисунка. Основной график построен для $K = 11{,}8$, поэтому при таком значении K поправочный коэффициент равен единице.

Результаты последующих исследований позволили уточнить методы расчета теплоемкостей чистых углеводородов и нефтяных фракций.

Рис. 3.25 [59] позволяет найти удельную теплоемкость углеводорода любого типа, для каждого из которых в центре номограммы имеется самостоятельная шкала. На этих шкалах отложены приведенные температуры. Шкала n соответствует числу атомов углерода в молекуле углеводорода.

Теплоемкость определяют проведением луча через две точки: n и $T/T_{кр}$. Если луч (*а*) попадает на правую шкалу, то по ней отсчитывают теплоемкость (до $C_p = 0{,}74$). Если луч (*б*) выходит за верхний предел этой шкалы, то по верхней шкале находят коэффициент K и теплоемкость рассчитывают по формуле

$$C_p = 0{,}74 + K\,(0{,}02 - 0{,}1). \qquad (3.71)$$

Для нефтяных фракций теплоемкость легко определяется по номограмме, приведенной на рис. 3.26 [59], по относительной плотности и фактору парафинистости (показано на рисунке пунктиром).

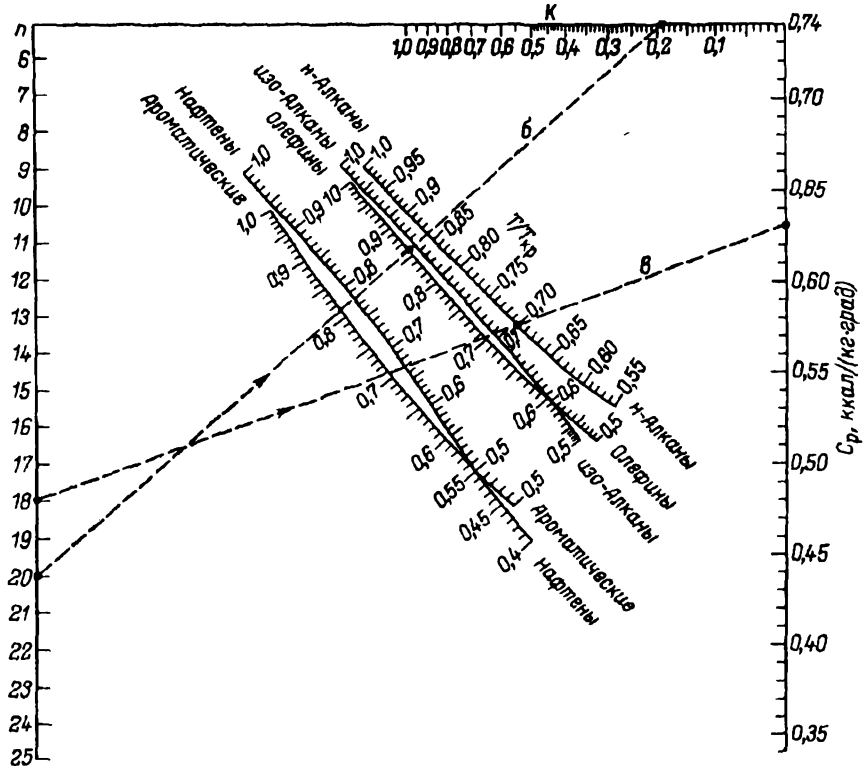


Рис 3 25 Номограмма для определения удельной теплоемкости жидких углеводородов (K – фактор парафинистости, $T/T_{кр}$ – приведенная температура)

Теплоемкость веществ в паровой фазе зависит не только от их химического строения (или состава) и температуры, но и от давления. Кроме того, в этом случае различными по значениям являются теплоемкость при постоянном давлении (C_p) и теплоемкость при постоянном объеме (C_V), причем разность составит

$$C_p - C_V = R, \qquad (3.72)$$

где R – газовая постоянная в кДж/(кг К)

Такое же соотношение справедливо для мольных значений величин, входящих в формулу (3.71).

Изобарную теплоемкость чистых углеводородов в паровой фазе рассчитывают по формуле [59] [в ккал/(кг · град)]:

$$C_p = C_p^0 - \Delta C_p, \qquad (3.73)$$

где C_p^0 – теплоемкость идеального газа, ΔC_p – поправка на давление, определяемая по таблицам, приведенным в [59] Значения ее лежат в пределах от 2 до 20 кДж/(кг К).

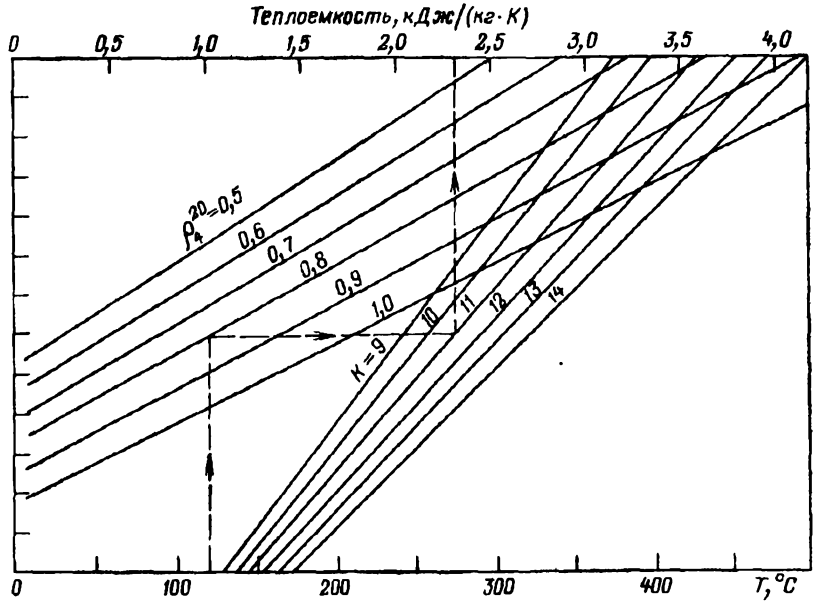


Рис. 3.26. **Номограмма для определения теплоемкости жидких нефтяных фракций**

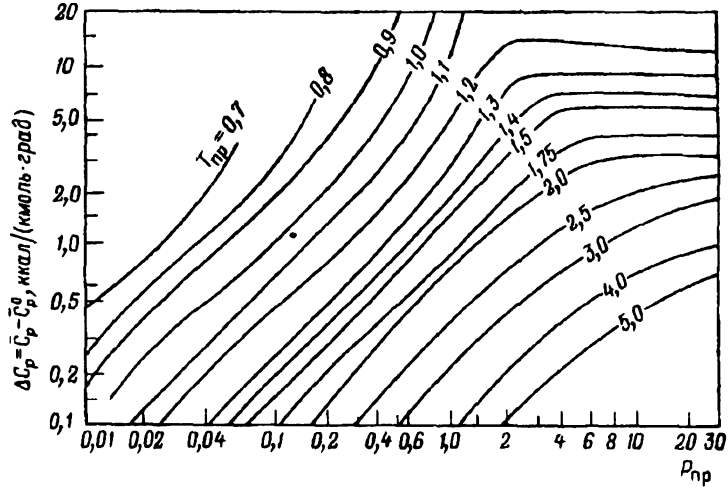


Рис. 3.27. Теплоемкость паров нефтяных фракций ($T_{пр}$ и $P_{пр}$ – приведенные температуры и давление)

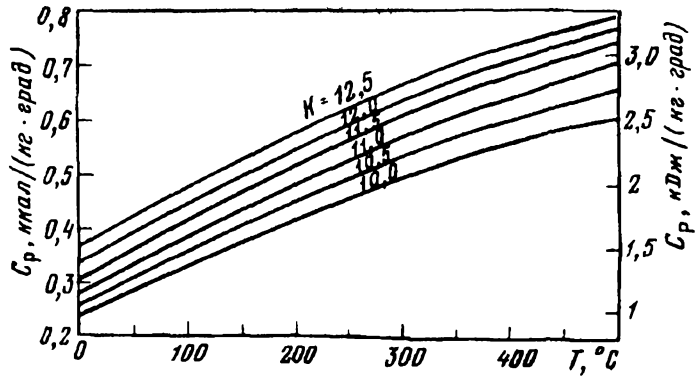


Рис. 3.28. Теплоемкость паров нефтяных фракций при давлениях не более 1,5 МПа

Для нефтяных паров зависимость изобарной мольной теплоемкости от температуры и давления показана на рис. 3.27, где оба этих параметра выражены приведенными значениями (по отношению к критическим).

При относительно небольшом (до 1,5 МПа) давлении массовую теплоемкость можно найти по упрощенному [59] графику (рис. 3.28).

В переработке нефти большая роль принадлежит водороду, который либо выделяется в технологическом процессе как побочный или конечный продукт, либо используется как реагент. По своим тепловым свойствам он существенно отличается от углеводородов, в частности, его теплоемкость в 5 – 6 раз выше, чем у последних.

Значения теплоемкости водорода C_p в интервале температур 0 – 500 °С и давлениях до 5 МПа составляют 13,5 – 15,0 кДж/(кг · К) [против 2,5 – 3,0 кДж/(кг · К) для углеводородов и нефтяных паров]. Точные значения можно найти в справочных таблицах [15].

Теплоемкость – аддитивная физическая величина, т. е. для смесей нефтепродуктов или их паров она может быть вычислена по правилу аддитивности по массовым долям компонентов смеси и их теплоемкостям.

3.10.2. Теплота парообразования

Для чистых углеводородов *теплота парообразования* – это количество энергии, затрачиваемое на превращение единицы их массы из жидкого состояния в парообразное.

Для неполярных веществ, какими являются углеводороды, это количество энергии зависит от температуры и их мольной

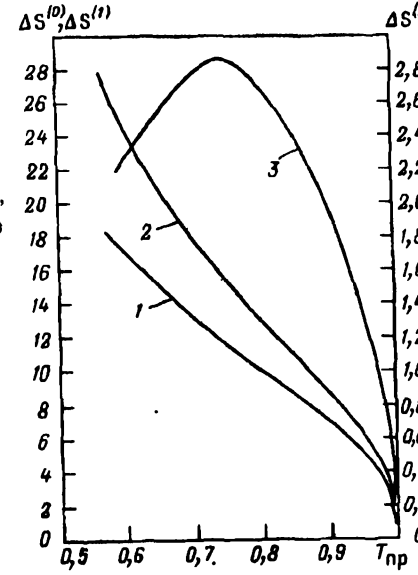


Рис 3.29 График для определения зависимостей $\Delta S^{(0)}$ (*1*), $\Delta S^{(1)}$ (*2*) и $\Delta S^{(2)}$ (*3*) от приведенной температуры $T_{пр}$

массы и может быть вычислено по формуле

$$L = (T / M)[\Delta S^{(0)} + \omega \Delta S^{(1)} + \omega^2 \Delta S^{(2)}], \quad (3.74)$$

где L – теплота парообразования, кДж/кг, T – температура, К, M – мольная масса, кг/кмоль, ω – фактор ацентричности вещества, $\Delta S^{(0)}$ – энергия вещества, имеющего сферически симметричную молекулу, кДж/(кмоль град), $\Delta S^{(1)}$ и $\Delta S^{(2)}$ – поправочные функции

Значения функций ΔS в формуле (3.74) можно определить по графику на рис. 3.29, а фактор ацентричности – из справочных таблиц для углеводородов [59].

Численные значения теплот испарения $L_{исп}$ чистых углеводородов можно взять в справочниках [15], ниже приведены их значения для водорода и нескольких углеводородов различных типов:

	$T_{кип}$, °С	$L_{исп}$, кДж/кг		$T_{кип}$, °С	$L_{исп}$, кДж/кг
Водород	– 252,8	1,84	Циклогексан	69	365,5
Пропан	– 44	410,0	Метилциклогексан	98	317,0
Пентан	36	353,0	Диметилциклогексан	118,5	300,2
Гексан	68	332,4	Бензол	80,5	384,8
Гептан	98	309,8	Толуол	110,5	360,0
Октан	125	297,3	Нафталин	218	391,5

Теплота парообразования углеводородов с ростом температуры и давления в системе снижается и в критической точке становится равной нулю.

Для нефтяных фракций, кипящих не при строго определенной температуре, а выкипающих в некотором интервале температур, теплота парообразования становится понятием не совсем строгим: тепловая энергия затрачивается не только на испарение легких фракций, с которых начинается кипение, но и на разогрев до кипения последующих тяжелых фракций, испарение которых начинается при более высоких температурах. Тем не менее термином "теплота парообразования" пользуются и для

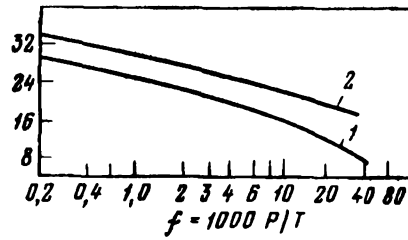


Рис. 3.30. График для нахождения величины *n* к формуле Трутона:
1 – углеводороды; *2* – вода

нефтепродуктов, несмотря на то что она – величина интегральная и зависит, кроме всего прочего, от химического и фракционного состава нефтепродуктов.

Эту теплоту (в кДж/кг) для нефтепродуктов можно вычислить по формуле Трутона:

$$L = n(T/M) \cdot 4{,}187, \qquad (3.75)$$

где T – средняя молекулярная температура кипения нефтепродукта, К; M – мольная масса нефтепродукта; n – коэффициент, значение которого находится в пределах 10 – 30.

Для определения n можно воспользоваться формулой Кистяковского

$$n = 8{,}75 + 4{,}571 \lg T \qquad (3.76)$$

или графиком, приведенным на рис. 3.30, – зависимостью n от функции Гильдебрандта f, выраженной как отношение давления (в атм) к температуре.

Существует также другой способ определения теплоты парообразования нефтепродуктов – по разности энтальпий паровой и жидкой фаз при одинаковой температуре, о котором будет сказано ниже.

Теплота парообразования для легких нефтяных фракций наибольшая (бензины – 290–320 кДж/кг) и с утяжелением фракций она уменьшается (керосины 250 – 270, дизельные топлива 230 – 250 и тяжелые газойли 190 – 230 кДж/кг).

3.10.3. Энтальпия

Для жидких нефтепродуктов под *энтальпией* понимают суммарное количество тепла, которое затрачивается на нагрев единицы массы нефтепродукта от 0 °С (273 К) до данной температуры, т. е. это интегральная величина:

$$q_t^{ж} = \int_0^t C_p \mathrm{d}t, \qquad (3.77)$$

где $q_t^{ж}$ – энтальпия жидкого нефтепродукта при данной температуре, кДж/кг; C_p – изобарная теплоемкость, кДж/кг · К.

Если теплоемкость выразить по формуле Крэга, получим

$$q_t^{ж} = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}(0{,}403t + 0{,}000405t^2). \qquad (3.78)$$

Значения энтальпий, вычисленные по этой формуле, приводятся обычно в справочниках в виде таблиц.

Несомненные удобства в определении энтальпий как жидкостей (нижний пучок кривых), так и паров (верхний пучок кривых) представляет номограмма Нельсона, показанная на рис. 3.31. Она построена для фактора парафинистости K = = 12, и поэтому для значений K, отличных от 12, необходимо вводить поправку по вспомогательному графику (*б*) на том же рисунке. Поправка эта может быть положительной или отрицательной. Для паров предусматривается поправка на давление (рис. 3.31, *г*) по номограмме, приведенной в нижнем правом углу рис. 3.31 (порядок нахождения поправки показан стрелками на пунктирных линиях). Поправку на давление вычитают из значения энтальпии паров, полученного по основному графику.

Энтальпия нефтепродукта в паровой фазе определяется как сумма

$$q_t^{п} = q_{tк}^{ж} + L + q_t^{п\,п}, \qquad (3.79)$$

где $q_t^{п}$ – энтальпия паров при данной температуре; $q_{tк}^{ж}$ – энтальпия жидкости при температуре кипения; L – теплота парообразования; $q_t^{п\,п}$ – количество тепла, затрачиваемое на перегрев паров от температуры кипения до данной температуры.

Для фракции с плотностью $\rho_{15}^{15} = 0{,}8$ составляющие энтальпии при 133 °С показаны на рис. 3.31 отрезками $q_{tк}^{ж}$, L_1 и $q_t^{п\,п}$.

Если при одной и той же температуре для одной и той же фракции взять по кривым на рис. 3.31 разность энтальпий паров и жидкости ($q_t^{п} - q_t^{ж}$), то полученная величина будет равна теплоте парообразования, которая с увеличением температуры заметно уменьшается (сравните L_1 и L_2) и в критической точке становится равной нулю.

Для определения энтальпии нефтяных паров получила также известность эмпирическая формула Б.П. Воинова:

$$q_t^{п} = (50{,}2 + 0{,}109t + 0{,}00014t^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 73{,}8. \qquad (3.80)$$

Формула удобна для использования в компьютерных расчетах технологических процессов.

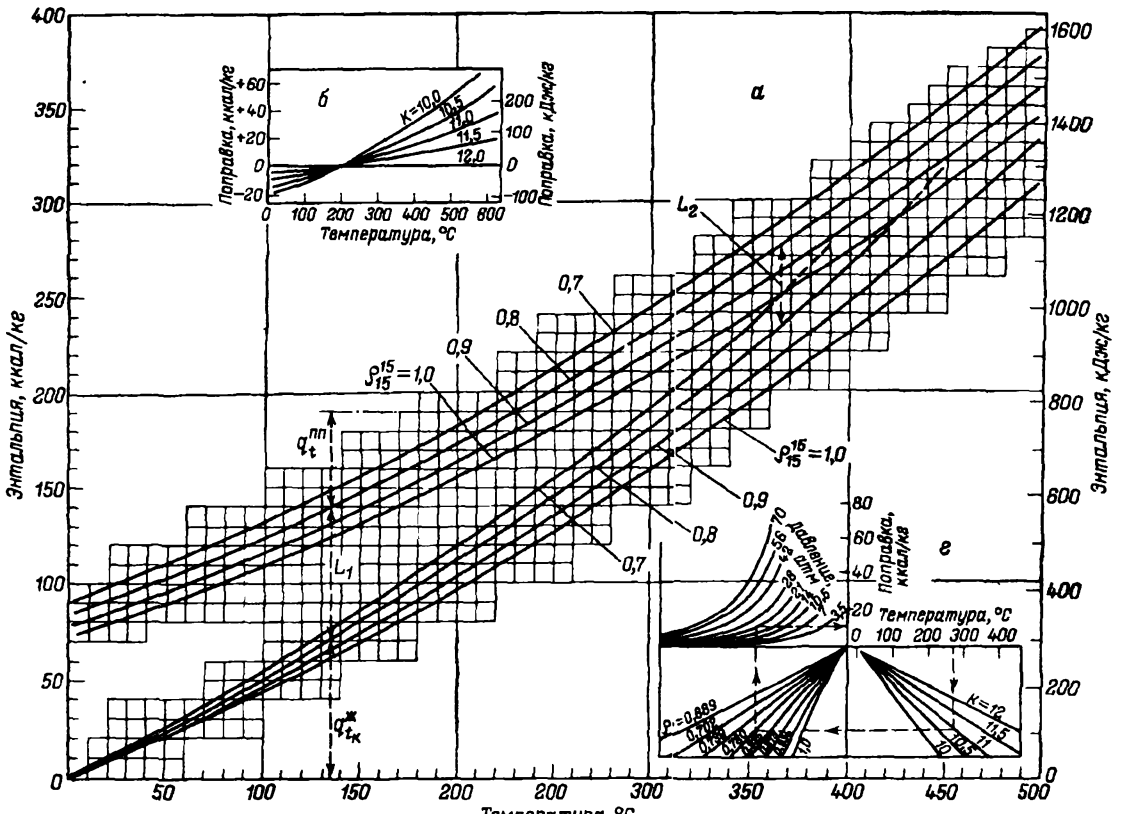


Рис. 3.31. Зависимость энтальпии (*а*) (верхний пучок кривых – для паров, нижний – для жидкого состояния), поправок на фактор парафинистости (*б*) и давления паров (*г*) от температуры

3.10.4. Теплопроводность

Теплопроводностью характеризуют скорость распространения тепла в различных веществах.

По закону Фурье имеем

$$Q = -\lambda \mathrm{grad} t, \qquad (3.81)$$

где Q – тепловой поток, проходящий через единицу поверхности вещества (тела) в единицу времени, кДж/(м^2 ч), grad$t$ – градиент температуры в направлении теплового потока, λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м K)

Из этого закона следует, что *коэффициент теплопроводности* (часто именуемый кратко "*теплопроводность*") это количество тепла, которое проходит в единицу времени через единицу поверхности при разности температур в 1 градус на единицу длины в направлении теплового потока.

Наибольшая теплопроводность у твердых веществ (в том числе твердых нефтепродуктов), жидкие занимают промежуточное положение, и наименьшая – у газов и паров.

Для жидких нефтепродуктов теплопроводность падает с повышением температуры (рис. 3.32) и их относительной плотности и составляет от 0,09 до 0,17 Вт/(м · K).

В противоположность этому для углеводородных газов и нефтяных паров теплопроводность растет с повышением температуры (рис. 3.33) и снижается с увеличением их мольной массы. Водород в отличие от *н*-алканов имеет теплопроводность почти на порядок выше, что видно из приведенных ниже данных (при P = 0,1 МПа):

Температура, °С	0	30	50	100	150	200	300
λ, Вт/(м K)	0,169	0,184	0,193	0,214	0,236	0,256	0,294

Теплопроводность твердых нефтепродуктов (битумов, парафинов, церезинов) изучена значительно меньше, чем жидких и парообразных. Для парафина в интервале температур от нуля до 50 °С (плавление) теплопроводность равна 0,256 Вт/(м · K), для битума – около 0,175 Вт/(м · K).

Часто для нестационарных тепловых процессов представляет интерес не сама теплопроводность, а скорость изменения температуры в веществе.

Величиной, характеризующей скорость изменения температуры, является *коэффициент температуропроводности*, представляющий комплексную величину:

$$a = \lambda / (C_p \rho), \qquad (3.82)$$

где a – коэффициент температуропроводности, м^2/ч, C_p – изобарная теплоемкость, кДж/(кг K), ρ – плотность, кг/м^3, λ – теплопроводность, Вт/(м K)

Чем выше a, тем больше скорость роста (падения) температуры в веществе. На рис. 3.34 показана его зависимость от тем-

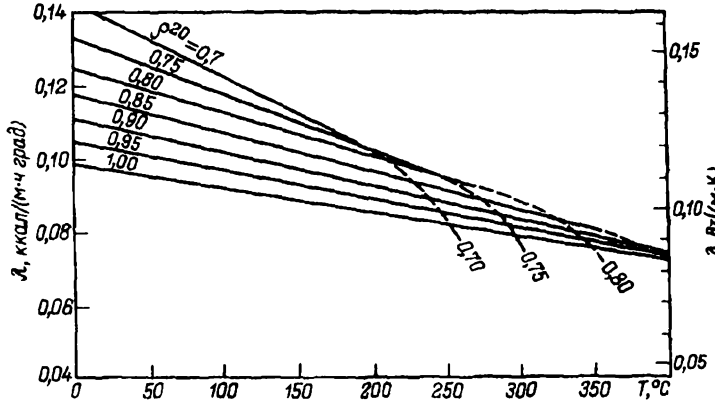


Рис 3 32 Теплопроводность жидких нефтяных фракций при различных температурах

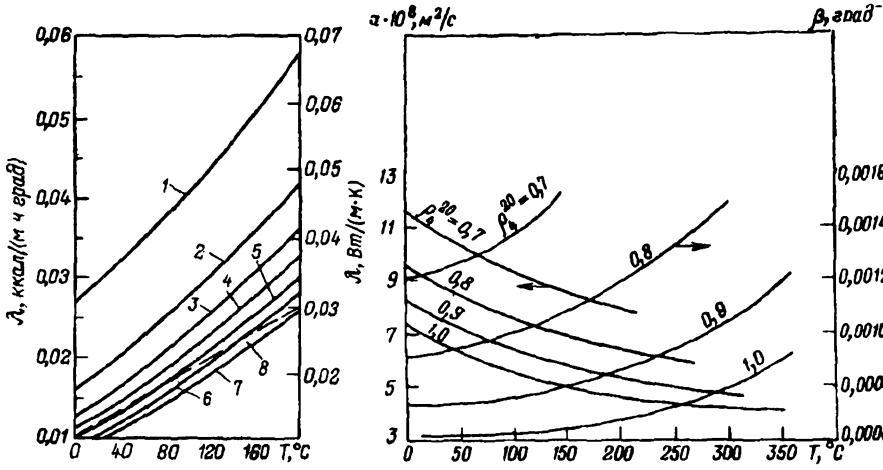


Рис 3 33 Теплопроводность паров углеводородов при нормальном давлении
1–7 – алканы от метана до гептана соответственно, *8* – бензиновая фракция со средней мольной массой 100

Рис 3 34 Зависимость коэффициентов температуропроводности *a* и объемного расширения β нефтепродуктов различной плотности от температуры

пературы и относительной плотности для жидких нефтепродуктов. Там же показаны кривые изменения коэффициента объемного расширения β нефтепродуктов при их нагревании.

3.10.5. Теплота плавления

Одним из фазовых переходов нефтепродуктов является плавление, т. е. переход из твердого состояния в жидкое. Количество тепла, затрачиваемого при этом переходе, называют теплотой плавления.

Строго говоря, теплоту плавления можно рассчитать из уравнения Клаузиуса–Клапейрона, если известна зависимость температуры от давления (обычно они связаны прямой пропорциональностью). Однако для технологических расчетов вполне приемлемой можно считать более простую формулу:

$$l_{пл} = 0{,}415\, T_{пл} / \rho_{t_{пл}}, \qquad (3.83)$$

где $l_{пл}$ – теплота плавления, кДж/кг; $T_{пл}$ – температура плавления, К; $\rho_{t_{пл}}$ – плотность при температуре плавления, т/м^3.

Погрешность вычисления по этой формуле не превышает 5%.

Значения $l_{пл}$ для нескольких образцов парафина приводятся ниже:

Плотность при 70 К	Мольная масса	$T_{пл}$, °С	$l_{пл}$, кДж/кг
0,7735	326	52,2	163
0,7742	389	57,3	170
0,7746	427	60,9	175
0,7750	501	65,4	184

Известно, что некоторые вещества могут переходить из твердого состояния в парообразное, минуя жидкое состояние (явление сублимации). В этом случае теплота сублимации будет равна сумме теплот плавления и испарения. Так, для бензола теплота сублимации равна 590 кДж/кг, а для нафталина – 465 кДж/кг.

3.10.6. Теплоты взаимодействий

Под *теплотами взаимодействий* понимают тепло, выделяемое (или поглощаемое) при взаимодействии веществ в разной фазе: газ–жидкость, газ–твердое тело или жидкость–твердое тело.

При взаимодействии (смешении) углеводородных газов с жидким нефтепродуктом происходит растворение (абсорбция) наиболее тяжелых компонентов газов в жидкости. При этом выделяется тепловая энергия, равная по количеству теплоте конденсации растворенной массы углеводородов. Это количе-

ство тепла, отнесенное к единице массы поглощенных углеводородов, называют *теплотой абсорбции.*

Следует заметить, что в отличие от абсорбции при растворении в жидкостях твердых веществ (например, парафина в нефтепродукте) процесс сопровождается поглощением тепла в количестве 210 – 230 кДж на 1 кг растворенной массы. При взаимодействии углеводородных газов или нефтяных паров с твердыми пористыми поглотителями (адсорбентами) часть углеводородов или паров поглощается порами адсорбента и при этом также выделяется тепло. Количество этого тепла, называемое *теплотой адсорбции*, зависит от природы адсорбируемого вещества, химического состава и структуры адсорбента. Для углеводородов C_6 (гексан и бензол), поглощаемых синтетическими цеолитами типа X, теплота адсорбции составляет 61,5 и 75,4 кДж/моль соответственно.

Аналогичное явление происходит при взаимодействии твердого адсорбента с жидкостью при погружении в нее адсорбента. Часть компонентов жидкости поглощается порами адсорбента и при этом выделяется тепло, называемое *теплотой смачивания.* В зависимости от природы жидкости и пористой структуры адсорбента это количество тепла также различно. Так, при смачивании силикагеля в гексане выделяется 14 кДж/кг тепла, а при смачивании цеолита NaX в гексане это количество тепла составляет 134,8 кДж/кг, поскольку адсорбционная способность цеолита значительно выше, чем силикагеля.

Теплотами адсорбции и смачивания пользуются для оценки адсорбционных свойств различных адсорбентов.

3.10.7. Теплота сгорания

Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании единицы массы нефти или нефтяного топлива, называют *теплотой сгорания.* Эта важнейшая величина характеризует потенциальный запас энергии в топливе и определяет во многом мощность двигателей (или других устройств), в которых топливо используется.

Наиболее точным методом определения этой величины является стандартный по ГОСТ 21261–75, сущность которого заключается в следующем.

Точно взятую навеску топлива (бензина, дизельного, реактивного или котельного топлива) в чашечке помещают в специальный герметично закрывающийся сосуд (калориметрическую бомбу), которую заполняют чистым кислородом до давления 3,0 МПа

Бомбу с образцом устанавливают в специальный калориметрический сосуд (термостат), заполненный определенным количеством дистиллированной воды,

температура которой измеряется термометром Бекмана с ценой деления шкалы 0,01 °С в диапазоне измерения температуры 5 °С.

После стабилизации температуры системы через специальные токовводы, имеющиеся в бомбе, внутрь последней подают ток и навеску топлива сжигают. Начиная с этого момента ведут отсчет температуры воды по термометру через каждые 30 с. По полученным записям температуры системы калориметра с находящейся в ней бомбой и известным массам и другим калорическим свойствам системы вычисляют общее количество выделившегося тепла, т. е. теплоту сгорания топлива.

В качестве контрольного вещества для определения теплоемкости калориметра используют химически чистую бензойную кислоту, теплота сгорания которой точно известна.

Этим методом определяют высшую и низшую теплоту сгорания топлива.

Высшая теплота сгорания получается расчетом на основании результатов измерений в течение опыта, учитывая при этом все тепло, выделившееся в бомбе и отданное в систему калориметра, включая тепло конденсации образующихся при горении водяных паров.

В реальных условиях использования топлив водяные пары, образующиеся от окисления водорода, не конденсируются, и их тепло не используется. Поэтому *низшей теплотой сгорания* считают разницу между высшей теплотой сгорания и теплом конденсации образующихся при горении водяных паров:

$$Q_p^{\text{н}} = Q_p^{\text{в}} - 2500(9H + W), \qquad (3.84)$$

где $Q_p^{\text{н}}$ и $Q_p^{\text{в}}$ – соответственно низшая и высшая теплоты сгорания, кДж/кг; H и W – содержание водорода и растворенной воды в испытуемом топливе, %(мас.).

Экспериментальное определение теплоты сгорания углеводородных газов также проводят с помощью калориметра, но методика опыта в этом случае отличается, и она рекомендована другим стандартом (ГОСТ 10062–75).

Экспериментальное определение теплоты сгорания топлив очень сложно и длительно, а для некоторых видов топлив (например, реактивных) теплота сгорания строго нормируется. Поэтому для оперативного определения теплоты сгорания топлив для реактивных двигателей существует расчетный стандартный метод (ГОСТ 10065–75), по которому низшую теплоту сгорания определяют по формуле

$$Q_p^{\text{н}} = [9940 + (t_{\text{А}} + 17{,}8)K] \cdot 4{,}1868, \qquad (3.85)$$

где $t_{\text{А}}$ – анилиновая точка топлива, °С; K – коэффициент, определяемый по прилагаемой к ГОСТ таблице и значения которого графически приведены на рис. 3.35.

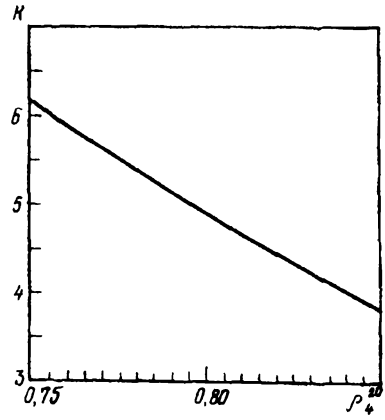


Рис. 3.35. График для определения коэффициента к формуле расчета теплоты сгорания

Если известен элементный химический состав топлива, то его высшую теплоту сгорания легко подсчитать по формуле Д. И. Менделеева:

$$Q_p^в = 33913^•C + 102995^•H - 10885\,(S - O), \qquad (3\,86)$$

где С, Н, S и О – массовые доли в топливе соответственно углерода, водорода, серы и кислорода (цифры перед ними – теплота сгорания этих элементов, кДж/кг).

Для вычисления низшей теплоты сгорания используют и в этом случае соотношение (3.84).

Теплота сгорания – величина аддитивная, поэтому если известен углеводородный состав (например, природного или попутного газа), теплоту сгорания можно найти как сумму теплот сгорания этих углеводородов (берутся по справочным таблицам), умноженных на их объемные доли в смеси. Ниже приведены значения теплот сгорания для наиболее употребляемых видов топлив:

	$Q_p^н$, кДж/кг	$Q_p^н$, кДж/нм³
Метан	52500	(37485)
Природный газ	46000	(35700)
Автомобильные бензины	44000	–
Реактивные топлива	43200	–
Дизельные топлива	42500	–
Котельные топлива	40500	–
Каменный уголь	33600	–

3.11. КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СВОЙСТВА

Учение о дисперсном состоянии веществ берет свое начало от первых трудов (1955 – 58 гг.) акад. П.А.Ребиндера. Нефтяные дисперсные системы (НДС), изучение которых началось с 60-х годов проф. З.И.Сюняевым и сотр., относятся к разбавленным системам (в отличие от таких высококонцентрированных систем, как пасты, порошки, бетоны и др.).

В общей классификации дисперсных систем (табл. 3.2) НДС занимают существенное место и включают по крайней мере 8 типов.

Кроме перечисленных двойных НДС могут существовать также тройные, например газ–твердое тело–жидкость в добываемой из недр нефти или газ–жидкость–твердое тело в добываемом из недр попутном газе.

НДС могут существовать в природных условиях (нефть и газ в пластах) или образовываться в технологических процессах добычи нефти и газа (эмульсии "вода в нефти", "газ в нефти"), при их транспорте и переработке (выпадение кристаллов парафина, кипение, коксование и т. д.). Первыми среди НДС были изучены коллоидно-дисперсные свойства битумов (1923 г.), впервые была показана их коллоидная структура. В дальнейшем

Таблица 3.2. **Типы нефтяных дисперсных систем**

Компоненты НДС		Тип НДС	Примеры
дисперсная фаза	дисперсионная среда		
Жидкость	Газ	Аэрозоли	Капли бензина (или влаги) в попутном или природном газе
Твердое тело	Газ	Аэрозоли	Механические примеси (пылинки) в природном газе; дымовые газы из печей
Газ	Жидкость	Газовая эмульсия	Газонасыщенная нефть из скважин; жидкость, насыщенная газом при барботаже (пены)
Жидкость	Жидкость	Жидкостная эмульсия	Эмульсии "вода в нефти" или "нефть в воде"
Твердое тело	Жидкость	Золи, суспензии, гели	Механические примеси в нефти из скважин; кристаллы углеводородов в топливах; нефтяные остатки, богатые асфальтенами
Газ	Твердое тело	Отвержденные пены	Нефтяной кокс
Жидкость	Твердое тело	Твердые эмульсии	Нефтяной кокс
Твердое тело	Твердое тело	Твердые НДС	Смесь углерода разной структуры (анизотропной и изотропной) в нефтяных коксах

это направление развивалось, и в настоящее время природа различных НДС серьезно изучается в непосредственной взаимосвязи с технологией переработки нефти.

По степени устойчивости все НДС делят на две группы – обратимые и необратимые.

Обратимые НДС – это системы, образующиеся в результате физических превращений (образование кристаллов парафина, пузырьков пара при кипении, ассоциатов смол и асфальтенов), которые путем внешних воздействий (изменением температуры, давления или добавкой растворителя) можно вернуть в первоначальное состояние растворов.

Необратимые НДС – это системы, образующиеся в результате химических превращений с образованием дисперсной фазы, которую внешними воздействиями вернуть в растворенное состояние нельзя (выпадение карбоидов, образование кокса или сажи).

Формирование дисперсной фазы в НДС обусловлено различной склонностью углеводородов к межмолекулярным взаимодействиям.

Все углеводородные и гетероатомные соединения нефти могут находиться в молекулярном и ассоциированном состоянии.

В молекулярном состоянии (истинные растворы) они характеризуются только химическими связями атомов в молекуле, которые зависят от расстояний между атомами в молекуле. Энергия этих связей составляет примерно 330 – 800 кДж/моль для различных типов углеводородов и связей.

В ассоциированном состоянии молекулы подвержены суммарному воздействию химических и физических взаимодействий Природа физических межмолекулярных взаимодействий (ММВ) – это силы Ван-дер-Ваальса, образование комплексов и радикально-молекулярное взаимодействие. Основные из них: силы Ван-дер-Ваальса – взаимодействие между двумя полярными молекулами, т. е. ориентационные силы (энергия такого взаимодействия снижается с ростом температуры), и взаимодействие между дипольной молекулой и другой, в которой диполь наводится первой, т. е. индукционные силы (это взаимодействие не зависит от температуры).

К основным особенностям ММВ можно отнести следующие:

энергия их связей на 2 порядка меньше (3,4 – 4,2 кДж/моль) энергии химической связи из-за разного расстояния между атомами взаимодействующих молекул (330 – 600 пм и 120 – 160 пм соответственно);

энергия химической связи не зависит от молекулярной массы, а энергия физической связи с ростом молекулярной массы

возрастает: при большом числе атомов в молекуле энергия ММВ может превышать энергию химической связи и образующиеся при этом ассоциаты обладают очень высокой прочностью;

энергия притяжения больших молекул (потенциальная) при ММВ в равновесном состоянии уравновешивается силами отталкивания за счет теплового движения (кинетические), поэтому ассоциированное состояние зависит от соотношения этих энергий, что для обратимых НДС имеет решающее значение.

Из сказанного можно заключить, что в создании дисперсной фазы (ассоциатов) решающая роль принадлежит высокомолекулярным соединениям, энергия взаимодействия которых на 1 – 2 порядка выше, чем у низкомолекулярных.

К высокомолекулярным относят обычно парафиновые углеводороды с числом атомов углерода выше 30, способные к образованию ассоциатов (кристаллов) при обычных температурах (0 – 40 °С). Кроме того, к высокомолекулярным относят полициклические, ароматические и нафтеноароматические соединения, смолы и асфальтены.

При концентрациях выше концентраций насыщения высокомолекулярные соединения нефти образуют ассоциаты, являющиеся первой стадией структур, называемых надмолекулярными. Это первичные единицы НДС. Они могут быть упорядоченными (кристаллы парафина) или неупорядоченными (ассоциаты асфальтенов и карбоидов).

Формирование надмолекулярных структур связано с условиями системы. Так, при относительно низких (до 300 °С) температурах формируются физические ассоциаты, как упорядоченные (кристаллические), так и неупорядоченные (пузырьки пара, асфальтеновые ассоциаты).

При температурах 300–450 °С формируются физико-химические ассоциаты, в образовании которых большая роль принадлежит смолам и асфальтенам (физические асфальтеновые ассоциаты, химические ассоциаты типа карбенов и карбоидов).

При температурах выше 450 °С формируются только химические комплексы типа пеков, кокса, сажи.

Изменение внешних условий способно менять степень дисперсности НДС.

Наименьшее количество надмолекулярной структуры, которое при данных условиях способно к самостоятельному существованию, называют зародышем или ядром. Вокруг зародышей всегда существует определенный переходный слой между ними и дисперсионной средой, который называют сольватной оболочкой.

По мере роста зародыша, за счет сил ММВ, формируется единица дисперсной фазы, называемая сложной структурной

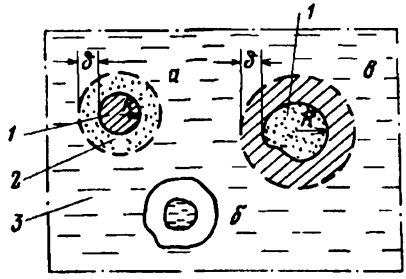


Рис 3.36. Схема моделей ССЕ нефтяных дисперсных систем с ядром из твердых (*а*), жидких (*б*) и газообразных (*в*) веществ

1 – ядро (зародыш) радиусом *R*, *2* – сольватная оболочка толщиной δ; *3* – дисперсионная среда

единицей (ССЕ), модели которой схематично показаны на рис. 3.36. Ядро ССЕ может быть образовано твердым веществом (*а*), нерастворимой жидкостью (*б*) или газом (*в*). Особенностью ССЕ является то, что по мере изменения ММВ среды в них изменяется отношение объемной энергии к поверхностной и соответственно – их диаметр и толщина сольватной оболочки δ.

Формирование ССЕ придает НДС новые свойства, влияющие на технологию добычи и переработки нефти. При добыче нефти нерегулируемые процессы формирования ССЕ (за счет выпадения кристаллов парафина, образования ассоциатов асфальтенов, выделения газовых пузырьков) снижают нефтеотдачу пласта.

При транспорте и хранении нефти те же процессы ведут к выпадению осадков и забивке труб и резервуаров, а при переработке нефти – к расслоениям, отложениям на теплопередающих поверхностях и на катализаторах.

На различных стадиях наполнения нефтяной дисперсной системы сложными структурными единицами могут формироваться золи (свободнодисперсные системы), студни и гели (связнодисперсные системы). В зависимости от типа образовавшейся НДС различна и ее прочность. НДС обладают способностью сопротивляться расслоению под влиянием гравитации, т. е. обладают устойчивостью. Внешние силы их деформируют, а внутренние силы упругости (силы сцепления) стремятся сохранить ее форму, обусловливая их прочность. Структура ССЕ определяет также механические свойства НДС – вязкость, упругость, пластичность, – и потому эти свойства часто называют структурно-механическими свойствами.

Под устойчивостью ССЕ понимают обычно время τ, в течение которого ССЕ проходит определенный путь под действием разности силы тяжести и сопротивления среды. Чем больше время τ, тем более устойчива НДС, т. е. менее склонна к расслоению.

Для определения прочности и устойчивости НДС существует множество методов, из которых наибольшее применение получили методы структурной вискозиметрии.

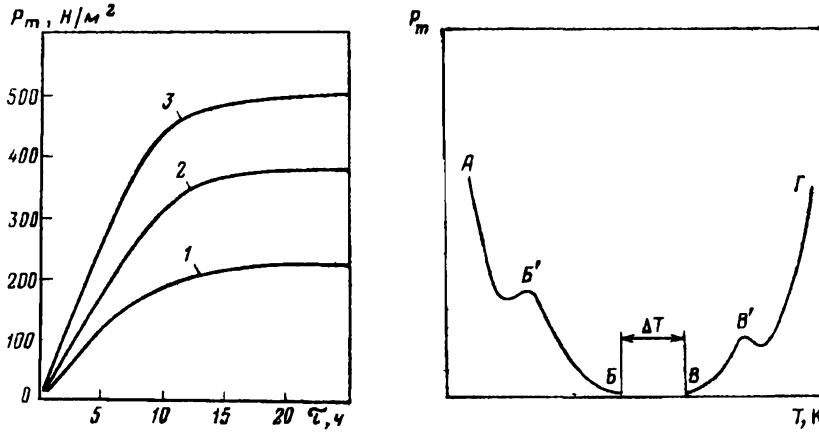


Рис. 3.37. Изменение предельного напряжения сдвига P_m от времени:
1, 2, 3 – соответственно гудроны ромашкинской, арланской и мангышлакской нефтей

Рис. 3.38. Общая зависимость фазовых изменений в НДС от температуры

Так, по методу Вейлера – Ребиндера в испытуемый нефтепродукт помещают специальную рифленую пластинку (гофры расположены по горизонтали), подвешенную на нити, к противоположному концу которой через блок подвешен груз. Под действием этого груза пластинка медленно поднимается из нефтепродукта, и это движение отмечается на микрофотошкале. Система помещена в термостат, и испытание проводится при определенной температуре. Более точные данные по прочности могут быть получены с помощью ротационного вискозиметра (см. разд. 3.5), с помощью которого для структурированных сред (НДС) определяют предельное напряжение сдвига.

В качестве примера на рис. 3.37 показаны зависимости предельного напряжения сдвига P_m для гудронов трех различных нефтей от времени. Кривые показывают, что образование структуры завершается через 8 – 12 ч и далее P_m становится независимым от времени. Для дистиллятных продуктов этот период становления структурированной системы меньше, так как у них ниже вязкость.

Фазовые переходы в нефтяных системах, как уже отмечалось, сопровождают все технологические стадии – от добычи нефти до ее переработки, и поэтому представляет определенный интерес общая схематичная диаграмма фазовых изменений НДС, предложенная проф. З.И.Сюняевым (рис. 3.38). Здесь на участке *А – Б'* существует связнодисперсная система (студень), которая при повышении температуры переходит (участок *Б'–Б*) в сво-

боднодисперсную систему (золь). Вся зона *АБ* – это область низкотемпературных обратимых НДС, где ССЕ представлены кристаллами парафина и ассоциатами асфальтенов.

Область температур ΔT на участке *Б – В* – это существование молекулярного раствора (отсутствие дисперсной фазы). Размер этой области зависит от химического состава нефти, и для высоковязких нефтей и нефтепродуктов с высокой концентрацией асфальтенов и смол (например, битумы и пеки) эта зона может вообще отсутствовать, т. е. $T = 0$.

Участок диаграммы *В–В'* – это также образование свободнодисперсной системы (золя), но уже необратимого типа, где ССЕ представлены твердыми частичками уплотнения, полученными в результате химических реакций. Здесь асфальтены, образуя крупные ассоциаты, насыщают раствор и выпадают в осадок – образуют отдельную фазу (карбены). В конце участка (вблизи точки *В'*) карбены переходят в карбоиды и образуется типично коллоидная система, переходящая далее (участок *В'– Г*) в гелеобразное, т.е. в связнодисперсное состояние. При очень высоких (500 – 550 °С) температурах эта система переходит в сплошную твердую фазу (точка *Г*), так называемую твердую пену (кокс).

Таким образом, знание и учет коллоидно-дисперсных свойств нефтепродуктов и особенно межфазных переходов является очень важным для выбора оптимальных параметров технологии переработки нефти.

3.12. ПЛАСТИЧНЫЕ СВОЙСТВА

Пластичными свойствами характеризуют потребительские показатели качества нефтепродуктов, находящихся в кристаллическом (парафины, церезины, воски) или коллоидном (пластичные смазки, битумы, гудроны, пеки) состоянии.

Кроме уже рассмотренных выше характерных температур размягчения, плавления, каплепадения и хрупкости, а также структурной и условной вязкости к специфичным пластичным свойствам относят глубину проникновения иглы, растяжимость, сцепление с мрамором и песком, содержание водорастворимых соединений и др.

3.12.1. Глубина проникновения иглы

Этот показатель характеризует структурно-прочностные свойства и определяется как для парафинов и церезинов (ГОСТ 25771 –83), так и для битумов (ГОСТ 11501–78)

Сущность методов в каждом из этих стандартов состоит в следующем. Латунные цилиндры определенных размеров (диа-

метр 25, 45 и 60 мм, высота 32 и 50 мм) заполняют испытуемым продуктом на полированных латунных пластинках, чтобы получить гладкую поверхность. Заполненные цилиндры термостатируют при температуре, требуемой по ГОСТ на соответствующий продукт (25 °С или 0 °С), и затем переносят в пенетрометр.

Пенетрометр состоит из горизонтального столика, вертикального штока со стандартной иглой (или конусом) на конце (общей массой 100 г) и системы шкалы и спуска плунжера. Цилиндр с пробой (гладкой поверхностью кверху) устанавливают на столике пенетрометра в малой водяной бане, где поддерживают заданную температуру. Подводят конец иглы до соприкосновения с поверхностью испытуемого продукта и нажатием кнопки "Спуск" отпускают систему, удерживающую шток, и включают секундомер. В таком состоянии отсчитывают время (5 с) и снова фиксируют шток. По шкале определяют высоту, на которую спустился шток (глубина погружения иглы). Каждая 0,1 мм считается за единицу глубины погружения. Для парафинов она обычно составляет от 5 до 50 ед., а для битумов и подобных им продуктов – от 10–20 ед. до 300 ед. Проводят обычно 4 определения в 4-х разных точках образца, отстоящих от стенок цилиндра на 3 – 5 мм.

3.12.2. Растяжимость (дуктильность)

Растяжимость – показатель эластичности битума, т. е. способности его вытягиваться в нить до ее разрыва. Чем больше растяжимость, тем эластичнее битум. Определяют ее стандартным методом (ГОСТ 11505–75) следующим образом (рис. 3.39).

Расплавленный образец битума заливают в стандартную раздвижную форму (рис. 3.39, *а*) дают застыть и выдерживают в водяной бане при 25 °С в течение 1 ч. После этого форму устанавливают и закрепляют в дуктилометре – приборе,

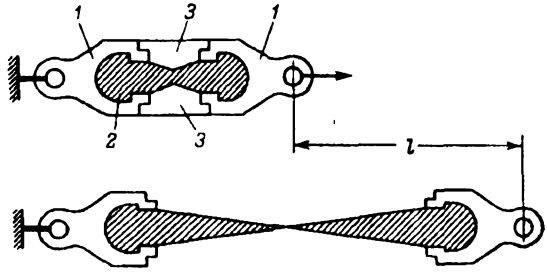


Рис. 3.39. Схема определения растяжимости битумов:
а – исходное положение; *б* – положение в момент разрыва нити битума; *1* – формы для заливки битума; *2* – испытуемый образец; *3* – съемные боковины

на котором обе половинки формы могут раздвигаться со строго постоянной скоростью (5 см/мин) Включают дуктилометр и следят за состоянием образца битума, вытягивающегося между половинками форм В момент, когда вытянутая нить битума разорвется, отмечают по шкале дуктилометра расстояние *l* (в см)(рис 3 39, *б*), которое и является показателем растяжимости битума

Для высокоплавких твердых битумов растяжимость обычно невелика (20 – 50 мм), а для легких она достигает 300 и более миллиметров Чем больше растяжимость у битума, тем выше его эластичные и склеивающие свойства (когезия). *Когезию* определяют как усилие (в Па), необходимое для отрыва двух стандартных пластин, склеенных между собой пленкой битума, друг от друга (при 25 °С). С повышением содержания асфальтенов в битумах вдвое [от 20 до 40%(мас.)] когезия увеличивается в 4 раза (от 0,5 до 2,0 кг/см^2; 4,9 ·10^4 – 19,6 10^{4}Па).

3.12.3. Сцепление битума с мрамором и песком

Этот показатель качества битумов определяют по ГОСТ 11508-74 двумя способами. По первому из них ("пассивное сцепление") навеску фракции мраморной крошки или песка (2 – 5 мм) смешивают с предварительно расплавленным и термостатированным (при 130 – 140 °С) битумом. Смесь выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин и переносят равномерным слоем на металлическую сетку. Последнюю помещают в стакан с водой и кипятят в течение 30 мин, отделяя фильтровальной бумагой всплывший на поверхность битум.

После кипячения образец битумоминеральной смеси сравнивают по внешнему виду с фотографией контрольного образца, приведенной в ГОСТ. Если наблюдается идентичность, то битум считается выдержавшим испытание.

Второй метод ("активное сцепление") заключается в определении способности жидкого или вязкого битума сцепляться с мраморной крошкой или песком в присутствии воды. По этому методу навеску (8 г) указанной выше фракции мраморной крошки смешивают в пробирке с 10 г дистиллированной воды и сверху на эту смесь добавляют 0,32 г испытуемого битума. Пробирку с такой смесью 10 мин выдерживают в водяной бане при температуре 60 или 100 °С. Затем извлекают из бани и встряхивают в течение 1 мин. После этого смесь переносят из пробирки на стеклянную пластину и сравнивают с изображением контрольного образца по ГОСТ.

3.13. МОТОРНЫЕ СВОЙСТВА

Под моторными свойствами нефтяных топлив понимают физические величины, характеризующие особенности их горения внутри соответствующего типа двигателя внутреннего сгорания. В связи с тем, что моторные свойства неразрывно связаны с типом двигателей внутреннего сгорания, необходимо предварительно ознакомиться с некоторыми принципиальными моментами их работы, определяющими характер горения топлива.

3.13.1. Общие сведения о двигателях внутреннего сгорания

На рис. 3.40 – 3.42 показаны принципы работы трех основных типов двигателей внутреннего сгорания (ДВС), применяемых на транспорте. Первые два (рис. 3.40 и 3.41) относятся к группе ДВС с циклической подачей топлива (топливо подается периодически определенной порцией в каждом рабочем цикле), а третий – к ДВС с непрерывной подачей топлива (рис. 3.42).

Группа ДВС с циклической подачей топлива в свою очередь делится на две подгруппы – карбюраторные ДВС и дизельные, различающиеся принципом работы – характером образования топливовоздушной смеси (ТВС), называемой иногда горючей смесью.

У карбюраторных ДВС (рис 3 40) при засасывании поршнем воздуха в цилиндр (стадия *II*) во всасывающем патрубке двигателя с помощью специального устройства – карбюратора – определенная порция топлива распыляется в потоке засасываемого воздуха (*I*), испаряется, и образующаяся ТВС заполняет цилиндр Далее эта горючая смесь сжимается поршнем при движении его вверх (*III*) до давления не более 1,0 МПа Такое ограничение связано с тем, что при большем повышении давления смесь разогревается, и наличие в ней горючего (пары топлива) и окислителя (воздух) могут привести к самопроизвольному ее возгоранию (взрыву)

В конце хода сжатия до указанного выше давления ТВС принудительно зажигается с помощью электрической искры, образуемой между электродами свечи (*IV*), и ТВС начинает гореть При этом начинает быстро расти давление газов над поршнем, и за счет этого они, расширяясь, давят на поршень и совершается рабочий ход последнего вниз (*V*) с отдачей полезной работы на валу ДВС. После этого поршень вновь движется вверх и выталкивает отработанные продукты сгорания топлива (*VI*)

У дизельных ДВС (рис 3 41) в отличие от карбюраторных вначале цилиндр заполняется только окислителем – воздухом (*I*), который сжимается до 6 – 8 МПа (*II*), так как здесь нет других ограничений, кроме прочности цилиндра, и только после этого в сжатый и сильно разогретый воздух дозировочным насосом высокого давления (ДНВД) впрыскивается через форсунку (Ф) мелко распыленная доза топлива (*III*) В этот момент топливо испаряется (образуя ТВС) и сразу же воспламеняется от контакта с сильно разогретым окислителем Далее, как и у карбюраторных ДВС, совершаются рабочий ход поршня (*IV*) и выхлоп отработанных газов (*V*)

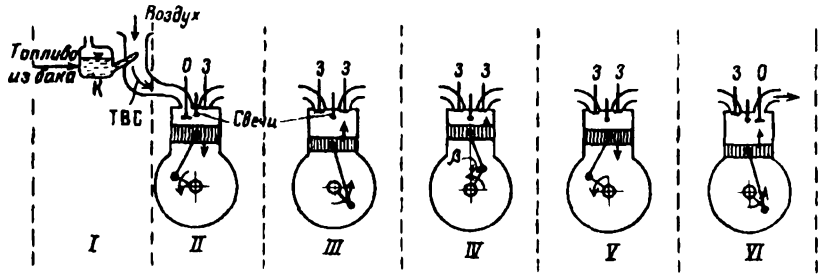


Рис. 3.40. Принцип работы карбюраторных 4-тактных ДВС:

I – распыление топлива в карбюраторе (К) и образование ТВС; *II* – засасывание ТВС в цилиндр поршнем; *III* – сжатие ТВС поршнем до 0,7–1,0 МПа; *IV* – зажигание свечей сжатой ТВС и ее горение; *V* – расширение продуктов горения (рабочий ход поршня); *VI* – выхлоп обработанных продуктов горения в атмосферу; О и З – открытое и закрытое положение всасывающего и выхлопного клапанов

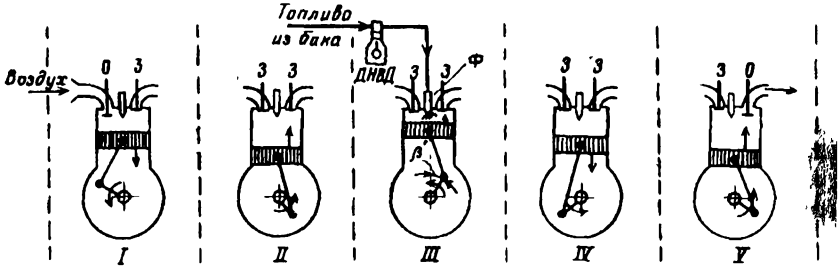


Рис. 3.41. Принцип работы дизельного ДВС (ДНВД – дозировочный топливный насос высокого давления; *I* – всасывание воздуха в цилиндр поршнем; *II* – сжатие воздуха поршнем до 6–80 МПа; *III* – впрыск порции топлива с помощью ДНВД и образование ТВС и ее воспламенение; *IV* – расширение продуктов горения (рабочий ход поршня); *V* – выхлоп отработанных продуктов горения в атмосферу)

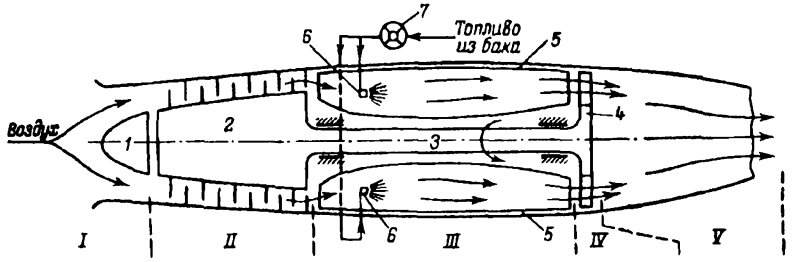


Рис. 3.42. Принцип работы турбокомпрессорного воздушно-реактивного двигателя:

I – всасывание воздуха в компрессор; *II* – сжатие воздуха осевым компрессором до 0,8–1,2 МПа; *III* – непрерывное распыление топлива в поток сжатого воздуха и его горение в камере сгорания; *IV* – вращение газовой турбины энергией газов; *V* – окончательное расширение продуктов горения и создание реактивной тяги; *1* – обтекатель; *2* – осевой компрессор; *3* – вал; *4* – газовая турбина; *5* – камера сгорания; *6* – топливные форсунки; *7* – топливный насос

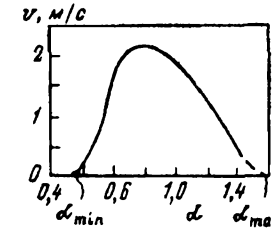


Рис. 3.43. Зависимость скорости горения v бензиновой топливно-воздушной смеси от коэффициента избытка воздуха в ней α ($P = 0{,}1$ МПа; $T = 293$ К)

Работу описанных ДВС с циклической подачей топлива характеризуют следующие параметры.

Качество ТВС, характеризуемое *коэффициентом избытка воздуха*

$$\alpha = L/L_0, \qquad (3.87)$$

где L_0 – теоретическое количество воздуха, необходимое для полного сгорания данного количества топлива, кг/кг; L – фактическое количество воздуха в ТВС, смешанное с данным количеством топлива, кг/кг.

При $\alpha > 1$ ТВС называют бедной (топливом), а при $\alpha < 1$ – богатой. От значения α существенно зависит скорость горения ТВС, иллюстрируемая для паров бензина рис. 3.43. Видно, что максимум скорости соответствует $\alpha = 0{,}9$ и резко падает как при уменьшении α (обогащении смеси), так и при увеличении (обеднении смеси). Значения α при скорости горения, близкой к нулю (на левой и правой ветвях кривой), называют *концентрационными пределами воспламенения* ТВС (α_{min} и α_{max}).

Для нескольких видов горючих веществ их значения приводятся ниже:

	α_{min}	α_{max}
Автомобильный бензин	0,65	1,10
Дизельное топливо	0,82	1,05
Бензол	0,80	1,11
Водород	0,32	8,70

Степень сжатия – это отношение объема цилиндра над поршнем в крайнем нижнем положении (НМТ) последнего к объему цилиндра над поршнем в его крайнем верхнем положении (ВМТ).

Для карбюраторных ДВС эта величина обычно 8 – 12, а для дизельных – 40–60, причем чем выше степень сжатия, тем экономичнее ДВС. Ограничение степени сжатия у карбюраторных двигателей связано, как уже упоминалось, с тем, что сжатию подвергается горючая смесь, разогревающаяся в процессе сжатия, и степень ее разогрева определяет возможность самовозгорания смеси.

У дизельных двигателей сжимается только воздух и степень сжатия ограничивается прочностью стенок цилиндра. По этой причине дизельные ДВС значительно экономичнее, они расходуют на единицу мощности двигателя на 20 – 30% меньше топлива, чем карбюраторные [200 – 250 г/(кВт · ч) против 300 - 400 г/(кВт · ч)].

Угол опережения зажигания – это угол (β на рис. 3.40, *IV*) между осью цилиндра и кривошипом в момент подачи искры свечой. Смесь в цилиндре зажигается не тогда, когда поршень находится в крайнем верхнем положении, а несколько раньше, с тем чтобы начало активного горения ТВС пришлось на верхнее положение поршня. Этот угол определяется качеством ТВС, числом оборотов вала двигателя и др. и является важным параметром в установлении экономичного режима работы ДВС.

У дизельного двигателя начало впрыска топлива также происходит с некоторым углом опережения (β′ на рис. 3.41, *III*).

Третий тип ДВС – с непрерывной подачей топлива – используется в авиации (турбокомпрессорный воздушно-реактивный двигатель – ТК ВРД) или в стационарных газотурбинных установках (ГТУ) для сжатия газов (газотурбокомпрессоры), выработки электроэнергии (газотурбинные электростанции), на транспорте (газотурбовозы).

У этих ДВС цикл работает не во времени, а по длине двигателя, т. е. отдельные стадии передаются в двигателе по его длине и за счет этого обеспечивается непрерывность подачи топлива и достигается значительно бóльшая мощность в единице объема двигателя.

Здесь так же, как у дизельного ДВС, засасывается воздух и осевым компрессором *2* сжимается до 0,8 – 1,2 МПа (Компрессор вращается с частотой 15000 – 30000 об/мин) Сжатый и разогретый воздух поступает в камеры сгорания *5* из жаропрочной стали, расположенные вокруг вала *3* двигателя (6 – 8 шт) По оси этих камер имеются форсунки *6*, в которые подается под большим давлением насосом *7* топливо, оно, мелко распыляясь, горит в потоке сжатого воздуха (при этом обычно $\alpha > 1$) Образовавшиеся продукты сгорания под большим давлением и с температурой 1000 – 1100 К выходят из камер через лопатки газовой турбины *4* и, расширяясь, вращают последнюю. Мощность этой газовой турбины рассчитывается такой, чтобы она была достаточной для вращения компрессора *2* и сжатия воздуха до заданного давления. После газовой турбины продукты сгорания имеют еще высокое давление, расширяясь, они выходят с большой скоростью из сопла двигателя и создают за счет этого реактивную тягу, двигающую самолет

У стационарных ГТУ или вертолетных ТК ВРД, где реактивная тяга не нужна, всю энергию продуктов сгорания срабатывают на газовой турбине (в этом случае она многоступенчатая), причем газовая турбина вращает не только свой воздушный компрессор, но и внешнюю нагрузку (электрогенератор, газовый компрессор, винт вертолета).

Авиационные ТК ВРД могут развивать осевую тягу до 200 – 300 кН (20 – 30 тс) и расходуют при этом топлива от 35 до 75 кг на 1 кН тяги.

Различие принципов работы трех описанных выше типов ДВС, естественно, предопределяет различие используемых в них

топлив и соответственно их моторные свойства. В карбюраторных двигателях, где ТВС образуется вне цилиндра при относительно низких температурах, топливом являются низкокипящие, легко испаряющиеся фракции нефти – бензины, выкипающие в интервале 35 – 190 °С. Свойством бензинов, определяющим характер горения их ТВС, является детонационная стойкость.

Топливом для дизельных двигателей, где оно самовоспламеняется при непосредственном впрыске в цилиндр с сжатым горячим воздухом, является более тяжелая фракция нефти 180 – 360 °С – дизельное топливо. Показателем, определяющим горение такого топлива, является его воспламеняемость от контакта с разогретым воздухом.

Наконец, для ТК ВРД топливом служит керосиновая фракция 130 – 240 °С, но специальных показателей по его горению не предусматривается, поскольку при запуске двигателя ТВС в потоке зажигается принудительно, а при работе двигателя горение топлива устойчиво обеспечивается высокой теплонапряженностью камер сгорания. Моторные свойства авиационного керосина поэтому косвенно характеризуются другими его физическими свойствами (вязкостью, химическим составом, теплотой сгорания).

3.13.2. Детонационная стойкость

Под *детонационной стойкостью* понимают способность топлива сгорать в цилиндре двигателя с принудительным зажиганием без детонации (detono по латыни – "греметь"). Явление детонации – следствие аномального горения ТВС в цилиндре.

Характер горения топлива, пары которого сжаты в смеси с воздухом, определяют три группы факторов:

химический состав топлива (бензина), т. е. соотношение в нем различных групп углеводородов;

испаряемость бензина, т. е. его фракционный состав по точкам выкипания 50% (об.) и 90% (об.);

качество ТВС по величине α.

Нормальным считается горение, когда от точки зажигания (свечи) фронт пламени в цилиндре распространяется по радиусам сферы во все стороны со скоростью порядка 20 – 50 м/с. На рис. 3.44 характер изменения давления в цилиндре при таком горении показан кривой *1*.

Аномальное горение – это горение, когда одновременно с фронтом нормального горения, распространяющимся от свечи, в объеме ТВС, отдаленном от этого фронта, возникают множественные очаги самовозгорания (микровзрывы), от которых ударная волна распространяется со сверхзвуковой скоростью (до

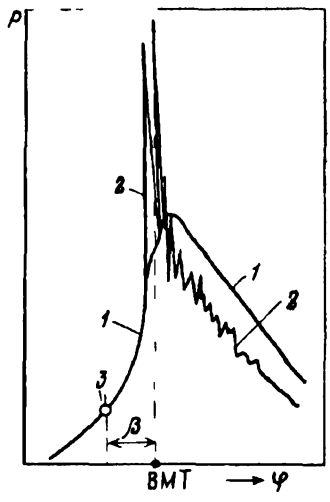


Рис 3 44 Индикаторная диаграмма карбюраторного ДВС (*P* – давление в цилиндре, φ – угол поворота кривошипа, ВМТ – верхняя мертвая точка положения поршня, β – угол опережения зажигания)

1 – нормальное горение *2* – детонационное горение, *3* – момент зажигания смеси

200 м/с) во все стороны по несгоревшей части ТВС и многократно отражается от стенок цилиндра. Ударное действие этих волн проявляется в виде слышимого металлического стука.

Причиной возникновения очагов микровзрывов в несгоревшей части ТВС является следующее. После момента зажигания (точка *3* на рис. 3.44) давление в цилиндре начинает резко расти и соответственно нарастает парциальное давление кислорода в еще не сгоревшей части ТВС. Это способствует интенсивному окислению углеводородов и в том числе образованию пероксидов (ROO–R′ или ROO–H) – неустойчивых соединений, содержащих в составе своих молекул горючие элементы (водород и углерод) и окислитель (кислород). Распадаясь, эти соединения создают множество очагов самовоспламенения по всему объему, что приводит к резкому всплеску давления в цилиндре (кривая *2* на рис. 3.44), колебания которого не затухают (из-за ударных волн) даже после того, как поршень идет вниз от ВМТ.

Благоприятным условием для детонационного горения является богатая ТВС при наддуве двигателя (т. е. всасывании ТВС под избыточным давлением).

С другой стороны, детонационное горение определяет химический состав топлива, т. е. склонность его к образованию пероксидов.

Наиболее детонационно стойкими (т. е. наименее склонными к образованию пероксидов) являются ароматические углеводороды, причем с увеличением длины боковых алкильных цепей у них снижается детонационная стойкость.

К ароматическим по детонационной стойкости приближаются изоалканы, причем чем выше у них степень разветвленности, тем выше эта стойкость.

Нафтеновые углеводороды занимают промежуточное положение, и для них, как и для ароматических, увеличение длины алкильных цепей уменьшает детонационную стойкость, а рост

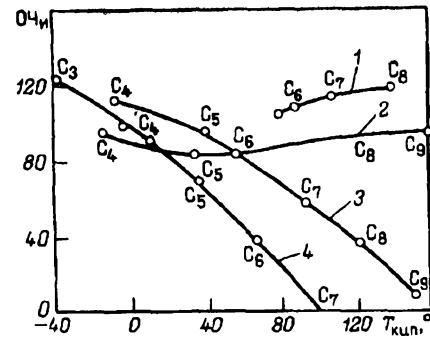


Рис. 3.45. Октановое число исследовательским методом ($ОЧ_и$) различных углеводородов в зависимости от температуры кипения:

1–4 – соответственно ароматические, изопарафиновые, олефиновые и нормальные парафиновые углеводороды

разветвленности этих цепей – увеличивает. Олефины по детонационной стойкости близки к нафтенам. Уменьшение длины цепи увеличивает их стойкость.

Влияет на нее и положение двойной связи: чем ближе она к краю цепи, тем выше стойкость. Наименьшей детонационной стойкостью обладают нормальные алканы, причем увеличение длины цепи ее снижает.

Мерой детонационной стойкости топлива является октановое число (ОЧ) по условно принятой шкале. В этой шкале за 100 единиц принята детонационная стойкость изооктана (2,2,4-триметилпентана) C_8H_{18}, а за нуль принята детонационная стойкость *н*-гептана C_7H_{16}.

Октановым числом испытуемого бензина называют количество изооктана [в %(об.)] в его смеси с *н*-гептаном (эталонная смесь), при котором детонационная стойкость такой смеси эквивалентна детонационной стойкости испытуемого бензина в стандартных условиях испытания.

Зависимость октанового числа различных углеводородов от числа атомов углерода в их молекуле (температуры кипения) иллюстрирует рис. 3.45. Так, для ароматических C_6 – C_8 и изоалканов C_4 – C_8 октановое число мало меняется и является наибольшим. Для олефинов и алканов зависимость более резкая, и уже для углеводородов C_7 – C_9 она близка к нулю, хотя углеводороды C_3 и C_4 по октановому числу близки к ароматическим.

Соответственно октановое число бензинов зависит от соотношения в них групп углеводородов, и изменением этого соотношения подбирают нужное октановое число. С другой стороны, октановое число бензина находится в прямой зависимости от параметров двигателя, определяющих условия, благоприятствующие детонации, – степени сжатия, диаметра цилиндра и угла опережения зажигания. Если исходить из того, что последний параметр регулируем у каждого ДВС и может быть подобрано оптимальное его значение для каждого топлива, то зависимость требуемого для данного ДВС октанового числа бензина

от первых двух выражается, например, следующим соотношением:

$$ОЧ = 125{,}4 - 413/\varepsilon + 0{,}183\ d_{ц}, \qquad (3.88)$$

где ε – степень сжатия; $d_{ц}$ – диаметр цилиндра, мм.

Из него следует, что чем выше степень сжатия (выше температура ТВС и парциальное давление в ней кислорода), тем больше должно быть октановое число бензина, и чем больше диаметр цилиндра (дальше от точки зажигания периферийная часть несгоревшей ТВС, где резко растет давление), тем более высокое октановое число бензина требуется для такого двигателя. Иными словами, если бензин с определенным октановым числом, рассчитанный на применение в двигателе с определенной степенью сжатия и диаметром цилиндра, применить в другом двигателе – с большими значениями ε и $d_{ц}$, то в последнем он будет сгорать с заметной детонацией (и соответственно потерей мощности двигателя).

Как уже отмечалось, изменить (например, повысить) октановое число бензина можно, регулируя в нем соотношение групп углеводородов (например, добавив в него ароматические или изоалкановые углеводороды C_6 – C_8). Такой путь как экологически наиболее предпочтительный принят сейчас во многих странах при получении высокооктановых бензинов. Кроме того, возможны добавки химических веществ, подавляющих образование пероксидных соединений. Такие вещества называют "антидетонационными присадками".

Наибольшее распространение из них в свое время получил тетраэтилсвинец – $Pb(C_2H_5)_4$, механизм действия которого состоит в следующем. При повышенной температуре в условиях цилиндра это соединение, распадаясь, образует радикалы свинца и этильный. Последний является ингибитором пероксидообразования, а радикал свинца в атмосфере кислорода окисляется до диоксида свинца, реагирующего с уже образовавшимися пероксидами углеводородов и восстанавливающего их до оксидов, более стойких к самовозгоранию. В этой реакции образуются молекула воды и оксид свинца, который является нелетучим соединением и может отлагаться внутри цилиндра. Чтобы вынести из цилиндра двигателя с выхлопными газами оксид свинца, вместе с тетраэтилсвинцом в бензин можно вводить соединение-выноситель (например, дибромэтан $C_2H_4Br_2$), образующий с оксидом свинца летучее соединение, выбрасываемое вместе с выхлопными газами.

Смесь тетраэтилсвинца с дибромэтаном называют этиловой жидкостью. При добавлении ее в бензины в количестве от 1,5 до 4,0 мл на 1 кг бензина октановое число бензина в зависимос-

ти от его химического состава может быть увеличено на 5 – 15 единиц.

Разность октановых чисел бензина с добавкой тетраэтилсвинца и без добавки называют приемистостью бензина к тетраэтилсвинцу.

Существует несколько стандартных и нестандартных методов определения детонационной стойкости бензинов.

Стандартных методов четыре.

Исследовательский метод определения октанового числа (ГОСТ 8226–82) состоит в том, что детонационную стойкость испытуемого бензина сравнивают с детонационной стойкостью эталонной смеси подбором соотношения в ней изооктана с гептаном. Сравнительное испытание проводят на стандартной одноцилиндровой установке УИТ-65, позволяющей изменять степень сжатия, а начало детонации фиксировать электронным датчиком. Испытание проводят с частотой вращения вала двигателя 600 ± ± 6 об/мин с постоянным углом опережения зажигания 13 °, при температуре воздуха, поступающего в карбюратор, 52 ± 1 °С. Получаемое исследовательским методом октановое число ($ОЧ_и$) соответствует относительно мягким условиям работы двигателя (городская езда автомобилей с небольшими нагрузками).

Моторный метод определения октанового числа (ГОСТ 511–82) реализуют на той же установке УИТ-65 и так же определяют сравнением детонационных стойкостей бензина с эталонной смесью, состав которой подбирают в процессе испытания; по содержанию в ней изооктана находят искомое октановое число. Однако условия испытания в этом случае жестче: частота вращения вала 900 ± 9 об/мин, угол опережения зажигания переменный (от 26 ° до 15 °), температура воздуха на входе в карбюратор 50±5 °С, а температура ТВС на входе в цилиндр – 149 ± 1 °С.

Полученное этим методом значение октанового числа ($ОЧ_м$) соответствует работе двигателей с повышенной нагрузкой (загородная езда нагруженных автомобилей) и всегда ниже, чем $ОЧ_и$. Разность $ОЧ_и - ОЧ_м$ называют чувствительностью бензина (к методу испытания), в зависимости от химического состава бензинов она составляет от 1 – 2 единиц до 8 – 12 единиц.

Методы детонационных испытаний полноразмерных серийных двигателей **в стендовых и дорожных условиях** по ГОСТ 10373–75. Эти методы значительно сложнее двух описанных на УИТ-65, требуют бóльших трудозатрат и расхода эталонных смесей, поэтому они предназначены для квалификационной оценки серийных двигателей или для определенных исследований параметров их работы.

По результатам этих методов строят серию графиков зависимости октанового числа от важнейших параметров двигателя –

угла опережения зажигания, частоты вращения вала, мощности двигателя и др.

Метод определения сортности на богатой смеси (ГОСТ 3338–68) предназначен только **для авиационных бензинов**. Он заключается в сравнении мощности стандартного ДВС, ограниченной начальной детонацией при работе на испытуемом и эталонном топливах. В качестве эталонного топлива применяют изооктан с добавкой к нему *н*-гептана (для низких мощностей) или тетраэтилсвинца (для повышенных мощностей).

Испытания бензина проводят на стандартной установке ИТ-9-1 с одноцилиндровым карбюраторным ДВС, режим работы которого следующий: частота вращения вала – 1800 об/мин, степень сжатия – 7, угол опережения зажигания – 45 °.

Сущность испытания состоит в том, что определяют индикаторное давление в цилиндре при начальной детонации $P_н$ в зависимости от отношения расхода топлива к расходу воздуха $G_т/G_в$ для 6 – 7 значений последнего (в интервале от 0,08 до 0,12). Такую зависимость снимают для эталонного и испытуемого топлива и для них по этим 6 – 7 точкам строят две кривые в координатах $P_н = f(G_т/G_в)$. Затем по значениям средних индикаторных давлений эталонного и испытуемого топлива при $G_т/G_в = 0{,}112$ находят сортность бензина по таблице, приложенной к ГОСТ. Сортность автомобильных бензинов лежит в пределах 90 – 160 единиц.

Из нестандартных методов определения октанового числа можно выделить следующие два метода.

Косвенный метод, сущность которого состоит в определении окислительной способности паров испытуемого топлива.

Схема одного из таких приборов, основанного на реакции холоднопламенного окисления (РХПО), показана на рис. 3.46.

Через реактор, термостатированный при 300 °С, пропускают поток воздуха, в который периодически краном-дозатором впрыскивается доза (12 мкл) бензина. В образовавшийся ТВС при температуре реактора начинают образовываться оксиды и пероксиды, что проявляется скачком температуры, фиксируемым потенциометром. Потенциометр предварительно градуируют в значениях октанового числа в зависимости от скачка температуры.

Метод дает ошибку в сравнении с моторным не более 1 – 2 ед., если химический состав бензина колеблется в небольших пределах, и поэтому он очень удобен для контроля качества вырабатываемого по определенной технологии бензина непосредственно в потоке.

Расчетные методы определения октанового числа основаны на его зависимости от группового химического состава. Напри-

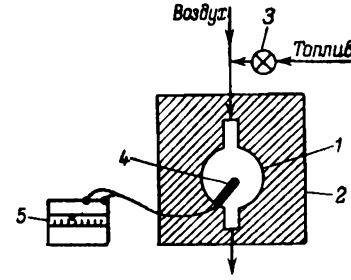


Рис. 3.46. Схема прибора для косвенного определения октанового числа:
1 – реактор; *2* – термостат; *3* – кран-дозатор; *4* – термопара, *5* – потенциометр

мер, для прямогонных бензинов БашНИИ НП предложена формула

$$ОЧ_м = 250{,}9 - 281\rho_4^{20}, \quad (3.89)$$

где ρ_4^{20} – относительная плотность бензина.

Для таких же прямогонных бензинов с концом кипения до 200 °С:

$$ОЧ_м = 100\,А + 70\,Н + 50\,ИП - 12\,НП, \quad (3.90)$$

где А, Н, ИП и НП – массовые доли ароматических, нафтеновых, изопарафиновых и *н*-парафиновых углеводородов в бензине

Существует также расчетный метод ВНИИ НП, основанный на хроматографическом анализе бензина.

Достоинство расчетных методов в том, что они не требуют для анализа больших количеств бензина, что важно при проведении лабораторных исследовательских работ. Недостаток же их в большой погрешности, достигающей иногда 10 и более процентов.

3.13.3. Воспламеняемость

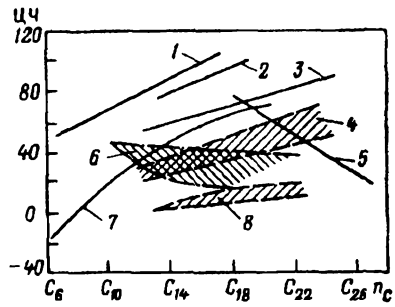
Свойством воспламеняться от контакта с горячим воздухом характеризуются дизельные топлива.

В момент начала распыления дозы топлива в цилиндр двигателя протекают следующие процессы: испарения мельчайших капелек топлива в атмосфере разогретого до 500 – 600 °С воздуха, образования смеси паров топлива с воздухом, интенсивное окисление углеводородов и, наконец, воспламенение смеси.

Чем короче во времени все процессы до воспламенения (задержка воспламенения, или индукционный период), тем лучше моторное свойство дизельного топлива – воспламеняемость.

Воспламеняемость, как и детонационную стойкость, оценивают по условной шкале *цетановым числом*. По этой шкале за эталон воспламеняемости (100 пунктов) принят *н*-гексадекан – $C_{16}H_{34}$ (техническое название – цетан), а за нуль принята воспламеняемость α-метилнафталина – $C_{11}H_{10}$.

По этой шкале цетановым числом дизельного топлива называют количество цетана [в %(об.)] в смеси с α-метилнафталином, при котором воспламеняемость такой эталонной смеси идентична воспламеняемости дизельного топлива.



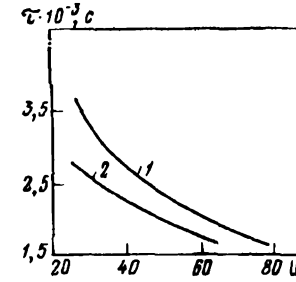


Рис. 3.47 Цетановое число (ЦЧ) различных групп углеводородов:
1 – алканы, *2* – олефины, *3* – моноалкилалканы, *4* – диалкилалканы, *5* – моноцикланы; *6* – декалиновые; *7* – моноалкилбензолы, *8* – нафталиновые

Рис. 3.48 Зависимость задержки воспламенения τ от цетанового числа топлива:
1 – ДВС при степени сжатия ε = 16, частотой вращения вала 900 мин$^{-1}$ и температуре t_0 = 85 °С, *2* – то же при t_0 = 100 °С

Цетановое число (ЦЧ) зависит от соотношения Н : С в молекуле углеводорода (чем оно выше, тем выше цетановое число) и строения молекул углеводородов (рис. 3.47). Наибольшие значения ЦЧ у алканов (*1*), причем с ростом длины их цепи оно растет. Такая же зависимость наблюдается у олефинов *2* и изоалканов *3*, *4*, но, как видно, наличие разветвлений в структуре молекулы снижает ЦЧ. Моно- и бициклические нафтены *5*, *6* имеют обратную зависимость, т. е. рост мольной массы уменьшает ЦЧ. Для моноциклических ароматических углеводородов (*7*) зависимость подобна зависимости для алканов, а у бициклических ЦЧ близко к нулю (α-метилнафталин принят за нуль шкалы).

Влияние ЦЧ на работу дизельного двигателя проявляется в следующем. Чем ниже цетановое число топлива, тем больше задержка его воспламенения (рис. 3.48), причем эта задержка определяется также температурным уровнем в цилиндре, зависящим от температуры охлаждающей цилиндры воды t_0. Так, для t_0 = 85 °С задержка снижается от 0,00035 с при ЦЧ = 25 до 0,00020 при ЦЧ = 60, а при t_0 = 100 – от 0,00028 до 0,00017 с.

Таким образом, при низком цетановом числе топлива возникает большая задержка воспламенения, к моменту воспламенения в цилиндр поступает почти вся доза топлива и ТВС образуется почти по всему объему сжатого воздуха. В результате этого сокращается время на процесс сгорания ТВС, что обусловливает неполное сгорание топлива (и соответственно снижение мощности). Отчасти по этой причине при низком ЦЧ ухудшается запуск двигателя.

Наибольшее влияние на снижение задержки воспламенения оказывает ЦЧ в пределах 45 – 50, и поэтому в нормах на товарное дизельное топливо цетановое число нормируется не ниже 45. При ЦЧ > 50 влияние его на задержку воспламенения невелико, потому что для процесса горения лимитирующим фактором становится не задержка воспламенения, а время, необходимое на испарение и смешение паров топлива с воздухом.

При ЦЧ > 70 вновь наблюдается неполное сгорание с соответствующей потерей мощности из-за того, что, обладая очень малой задержкой, топливо вспыхивает и горит у самого устья форсунки, и продолжающая поступать через форсунку остальная часть топлива попадает не в воздух, а в продукты горения. В результате этого в области форсунки оказываются избыток топлива и малое количество окислителя (в результате неполного сгорания), а в отдаленных зонах цилиндра ТВС топливом обеднена (недоиспользован запас кислорода).

Экспериментально цетановое число определяют стандартным методом (ГОСТ 3122–67), сущность которого состоит в сравнении воспламеняемости испытуемого топлива с воспламеняемостью эталонного топлива, состоящего из цетана и α-метилнафталина. Сравнение ведется при этом методом совпадения вспышек, которые фиксируются специальным электронным индикатором, встроенным в цилиндр. Испытание топлива ведется на установке ИТ-9-3М с одноцилиндровым дизельным ДВС при следующих параметрах его работы: частота вращения вала 900 об/мин, угол опережения впрыска топлива 13 °, давление впрыскиваемого топлива 10,4 МПа, доза впрыскиваемого топлива 0,22 ± 0,08 мл/с. Степень сжатия (переменная) – от 7 до 23.

Во время опыта на испытуемом топливе подбирают такую степень сжатия $\varepsilon_т$, чтобы момент воспламенения происходил при угле опережения зажигания 13 ° (при этом совпадают моменты вспышки неоновых ламп индикаторов впрыска и воспламенения). Затем подбирают два таких состава эталонного топлива, один из которых дает совпадение вспышек при $\varepsilon'_э > \varepsilon_т$, а другой при $\varepsilon''_э < \varepsilon_т$.

Эталонные смеси при этом должны различаться по содержанию цетана не больше, чем на 4%(об.).

В результате трехкратных подобных опытов находят искомое цетановое число.

Сложность и трудоемкость экспериментального определения ЦЧ побудили исследователей искать более простые расчетные способы **оценки воспламеняемости**. В основу всех способов положена зависимость ЦЧ от группового химического состава топ-

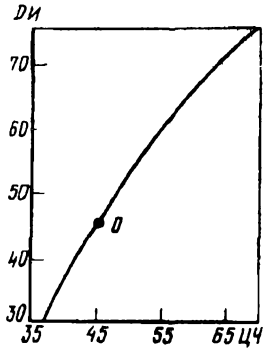


Рис. 3.49 Зависимость между дизельным индексом и цетановым числом (0 – точка совпадения ДИ = ЦЧ)

лива или величин, его выражающих. В частности, для расчета цетанового числа известна формула

$$ЦЧ = 0{,}85П + 0{,}1Н - 0{,}2А, \qquad (3.91)$$

где П, Н и А – содержание парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, % (мас.)

Или более простая формула

$$ЦЧ = t_А - 15{,}5, \qquad (3.92)$$

где $t_А$ – температура анилиновой точки, °С

Воспламеняемость дизельных топлив принято характеризовать также *дизельным индексом* (ДИ), определяемым расчетным путем в зависимости от параметров, отражающих групповой химический состав, например

$$ДИ = (1{,}8t_А + 32[(141{,}5/\rho_{15}^{15}) - 131{,}5]/100\rho_{15}^{15} \qquad (3.93)$$

или

$$ДИ = 2{,}367(t_А + 17{,}8)\{1{,}076/(\rho_4^{20} + 0{,}004) - 1\}. \qquad (3.94)$$

Связь между ДИ и ЦЧ иллюстрирует рис. 3.49: эти значения совпадают при ДИ = ЦЧ = 45, при больших значениях ЦЧ ДИ > ЦЧ, а при меньших – ДИ < ЦЧ.

Нередки случаи, когда химический состав дизельного топлива не обеспечивает нормы по цетановому числу – не менее 45 (недостаточное содержание парафиновых углеводородов или очень высокое – ароматических). В таких случаях цетановое число может быть повышено добавкой горючих присадок [1 – 2% (мас.)] – этилнитрата, тетралинпероксида и др.

3.14. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

3.14.1. Растворимость и растворяющая способность

В общем случае растворение одного вещества (А) в другом (Б) возможно, если силы межмолекулярных взаимодействий между А – А и Б – Б меньше, чем взаимодействий молекул А – Б. В свою очередь межмолекулярные взаимодействия включают две группы сил – неспецифичные и ненасыщенные (ориентационные, индукционные и дисперсионные) и направленные, специфические и насыщенные силы (образование водородных связей и перенос заряда).

Вначале рассмотрим водно-углеводородные среды (малорастворимые друг в друге). Растворимость углеводородов в воде очень низка и составляет для метана и этана 0,05 и 0,09 $м^3/м^3$ при 0 °С и уменьшается до 0,02 $м^3/м^3$ при 100 °С (при атмосферном давлении). Обратное растворение – растворяющая способность воды в углеводородной среде – составляет также ничтожную величину 0,004 – 0,008% (мас.) для бензина и керосина в воде. Оба этих свойства имеют важное значение в технологии нефти. Растворимость воды важна для оценки содержания влаги в нефтепродуктах при контакте их с водяным паром или водой, осушки их путем отстоя и т. д. Растворяющая способность воды важна для оценки потерь растворенных в ней нефтепродуктов и очистки сточных вод.

Другой случай – это взаиморастворяющиеся близкие по химической природе среды. Здесь сложно выделить две группы растворителей.

Первая группа – это растворители, в которых жидкие углеводороды нефти растворяются во всех соотношениях. К ним относятся все неполярные растворители типа низкомолекулярных жидких (или сжиженных) углеводородов парафинового ряда (пропан, бутан, пентан и т. д.), а также соединения, молекулы которых имеют небольшой дипольный момент (тетрахлорид углерода, этиловый эфир и др.).

Ко второй группе растворителей относят полярные органические растворители с высоким дипольным моментом молекул (фенол, фурфурол, алифатические кетоны, диэтиленгликоль, N-метилпирролидон и др.).

Растворимость компонентов или групп углеводородов в таких растворителях подчиняется законам, справедливым для веществ с ограниченной растворимостью, и зависит от температуры, соотношения растворителя и растворяемого вещества, природы растворителя, химического состава нефтепродукта и др. Такие растворители называют поэтому селективными или избирательными растворителями. Так, при постоянной температуре увеличение соотношения растворитель – нефтепродукт влияет следующим образом. Вначале малое количество растворителя полностью растворяется в нефтепродукте, при увеличении количества растворителя образуется двухфазная система, одна из фаз которой – растворитель с частью растворенного в нем нефтепродукта, а другая – нефтепродукт с небольшим количеством растворителя. При значительном избытке растворителя по отношению к нефтепродукту последний полностью в нем растворяется,и система вновь становится однофазной.

При неизменной кратности растворителя к нефтепродукту и повышении температуры нефтепродукт растворяется все больше

и при достижении определенной температуры – полностью. Эта температура называется критической температурой растворения (КТР), и частным ее примером является анилиновая точка (см. разд. 3.8.12).

КТР, конечно, зависит от кратности растворителя и, в частности, для системы фурфурол – нефтяное масло изменяется следующим образом:

Состав смеси, %(мас.):						
фурфурол	10	20	40	60	80	90
масло	90	80	60	40	20	10
КТР, °С	83	120	140	145	138	122

Растворимость (и соответственно КТР) можно изменять, используя смеси растворителей (например, метилэтилкетон – толуол).

Селективное растворение – это основа всей технологии получения нефтяных масел, парафинов и церезинов, более детально физико-химические основы этих технологий рассматриваются в соответствующих курсах.

3.14.2. Фильтруемость

Все топлива современных ДВС перед тем, как поступают в топливную аппаратуру (насосы, форсунки, карбюратор), подвергаются тщательной фильтрации, и стабильная нормальная работа двигателя зависит от того, насколько долго работает фильтрующий элемент фильтра до забивки. В свою очередь, фильтр забивается примесями, имеющимися в топливах (капельная влага, соли органических кислот, частички окалины или катализаторная пыль и т. д.).

Для оценки качества топлива по этому важному свойству стандартным методом (ГОСТ 19006–73) определяют коэффициент его фильтруемости на аппарате, показанном схематично на рис. 3.50.

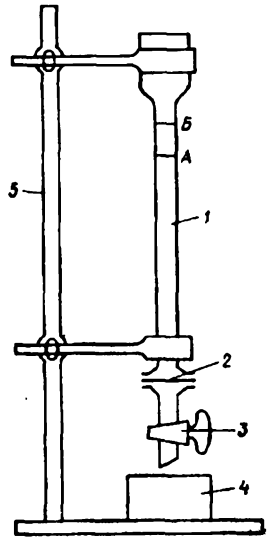


Рис. 3.50. Схема аппарата для определения коэффициента фильтруемости:
1 – бюретка с контрольными метками *А* и *Б*; *2* – стандартный бумажный фильтр; *3* – кран; *4* – приемный стакан

Для этого при закрытом кране *3* в бюретку *1* заливают испытуемое топливо несколько выше метки *Б* и открывают кран. В момент прохождения уровня топлива у метки *Б* включают секундомер и останавливают его в момент прохождения метки *А* (от *Б* до *А* – 2 мл). Затраченное время τ_1 записывают. Затем в бюретку постепенно доливают 45 мл

испытуемого топлива так, чтобы все время его уровень был на 2 – 3 мл выше точки *Б*. Когда все 45 мл будут залиты, вновь фиксируют время τ_2, которое затрачивается при опускании уровня топлива от метки *Б* до метки *А*. Всегда $\tau_2 > \tau_1$, так как стандартный бумажный фильтр *2* диаметром 17 мм в процессе прохождения топлива забивается его примесями.

Коэффициент фильтруемости определяют как отношение

$$K_\Phi = \tau_2 / \tau_1. \qquad (3.95)$$

Значения K_Φ обычно лежат в пределах 1,5 – 3,5, а нормой для большинства дизельных топлив является $K_\Phi < 3$.

3.14.3. Высота некоптящего пламени

Этот показатель нормируется и определяется для авиационных и осветительных керосинов, для которых возникновение нагароотложений имеет существенное потребительское значение. Полное сгорание нефтепродукта без копоти зависит от многих факторов, но один из основных – его химический состав. Чем больше в топливе ароматических углеводородов, склонных больше других к нагарообразованию при горении, тем хуже горение (рис. 3.51).

Высоту некоптящего пламени (ВНП) указанных выше керосинов определяют по ГОСТ 4338–74 с помощью стандартной фитильной лампы, против пламени которой помещена градуированная в миллиметрах шкала. Контрольные измерения проводят на смеси толуол – изооктан, зависимость ВНП для которой известна (см. рис. 3.51).

Для испытуемого топлива ВНП определяют трижды, среднее значение принимают за искомую величину. ВНП для керосинов обычно составляет от 20 до 35 мм.

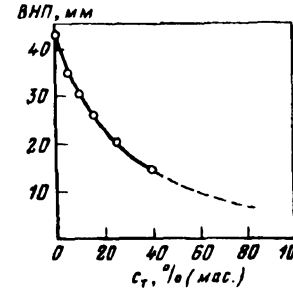


Рис. 3.51. Зависимость высоты некоптящего пламени ВНП от содержания толуола в смеси с изооктаном

3.14.4. Коксуемость

Это важное свойство характеризует коксообразующие (коксогенные) свойства нефтепродуктов (обычно тяжелых газойлей, мазутов и гудронов) в процессе их нагревания без доступа воздуха при высоких температурах (500 – 520 °С). Коксуемость – технологическая характеристика, по которой оценивают возможное коксообразование в процессах термодеструктивных превращений нефтяных продуктов (термокрекинг, коксование) или

коксоотложение на катализаторах (каталитический крекинг, гидрокрекинг).

Определяют коксуемость (по Конрадсону) прокаливанием навески (1 – 10 г) нефтепродукта в стандартном тигле, закрытом крышкой, в муфельной печи при 520 °С (ГОСТ 8852-74 или ГОСТ 19932-74) Образующиеся при этом пары выходят из-под крышки и сгорают, а остаток выдерживается при указанной температуре 30 мин. Количество образовавшегося кокса определяют по разности масс тигля с коксом и исходного тигля до заполнения его навеской, а коксуемость находят как отношение количества кокса к массе исходной навески [в %(мас.)]. Коксуемость составляет от 0,2 – 0,5% (газойли) до 15 – 20% (гудроны).

Для оценки значения коксуемости нефтяной фракции, не прибегая к лабораторному анализу, можно использовать эмпирическое уравнение, полученное как результат обобщения экспериментальных данных по коксуемости более 50 различных по составу образцов нефтепродуктов [66]:

$$C_К = A\exp(B\rho_4^{20}), \qquad (3.96)$$

где $C_К$ – коксуемость по Конрадсону, %(мас), A и B – эмпирические коэффициенты (A = 0,0058, B = 7,8499)

3.14.5. Термическая стабильность

При нагреве топлив до высоких температур 100 – 150 °С (в топливоподающих системах ДВС или в баках самолета при полетах с большими скоростями) за счет окисления и образования при этом смолистых веществ они склонны к образованию твердых нерастворимых осадков. Эти вещества, осаждаясь в фильтрах топливной системы, могут их быстро забить и вывести тем самым ДВС из режима нормальной работы (что для самолетов особо опасно).

Для оценки склонности топлив к образованию таких веществ существуют методы оценки термостабильности топлив в статических (ГОСТ 9144-79) и динамических (ГОСТ 17751-72) условиях.

Сущность статического метода состоит в том, что в два металлических сосуда (бомбочки) заливают по 50 мл топлива и туда же помещают полированные медные пластинки. Бомбочки герметично закрывают крышками, устанавливают в гнезда специального прибора-нагревателя и при 150 °С выдерживают 4 ч, затем снимают, охлаждают и топливо фильтруют через доведенный до постоянной массы обеззоленный бумажный фильтр.

Последний затем высушивают при 105 °С, охлаждают и взвешивают. По приросту массы фильтра (в мг) определяют термическую стабильность:

$$X = 2(m_2 - m_1), \qquad (3.97)$$

где m_1 и m_2 – масса фильтра до и после фильтрования топлива; X – термическая стабильность, мг/100 мл.

Динамическую стабильность определяют прямым способом, т. е. прокачивают топливо с температурой 150 °С в течение 5 ч через фильтр со скоростью 5,6 л/ч и по величине перепада давления на фильтре в конце испытания оценивают термическую стабильность топлива. Такому испытанию обычно подвергают наиболее ответственные топлива, например авиационный керосин для сверхзвуковых самолетов.

3.14.6. Коррозионная активность

Этим свойством обычно характеризуют взаимодействие топлива с цветным металлом (проба на медную пластинку) и на основании этого косвенно судят о наличии в топливе коррозионно-активных веществ (органических кислот и щелочей).

Сущность методов определения коррозионного воздействия на металлы (ГОСТ 18598–73) состоит в том, что в испытуемое топливо (в пробирке или другом сосуде) погружается тщательно отполированная со всех сторон медная пластинка. Пластинка в топливе термостатируется в течение 120 мин (авиационный бензин) или 180 мин (остальные виды топлив и масла) при температуре 50 – 100 °С (для каждого топлива стандарт указывает свою температуру). По истечении этого времени пробу извлекают из термостата, вынимают пластинку, промокают ее фильтровальной бумагой и сравнивают цвет ее поверхности с эталонами по таблице стандарта. Стандарт предусматривает 4 класса степени коррозионной активности – легкое, умеренное и сильное потускнение и коррозия. В каждом из этих классов цвет пластинки оценивается от 2 до 5 баллов.

3.14.7. Кислотность

Это прямой показатель содержания органических кислот в нефтепродуктах, выраженный количеством щелочи, пошедшей на их нейтрализацию.

Методика определения (ГОСТ 5985-79) предусматривает определение кислотности (в мг КОН на 100 мл) для светлых нефтепродуктов и кислотного числа (в мг КОН на 1 г) – для масел и смазок. Содержание органических кислот определяют их

титрованием, раствором гидроксида калия в присутствии цветного индикатора.

Кислотность и кислотное число нормируются, как правило, для всех видов товарных топлив и масел, поскольку определяют их коррозионные свойства при хранении, перекачке и в топливоподающих системах ДВС.

Глава 4

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТИ НА ФРАКЦИИ И ИХ МЕСТО В ТЕХНОЛОГИИ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Под разделением нефти понимают выделение из нее отдельных фракций по температурам кипения, отдельных химических групп углеводородов, а также диспергированных компонентов.

Необходимость такого разделения обусловлена как проведением анализа состава нефти как вещества, так и технологиями ее промышленной переработки. Не вдаваясь в детали каждого из методов разделения (и тем более технологии), представляется целесообразным вкратце ознакомиться со всей системой методов разделения, с тем чтобы иметь представление об их основах и назначении.

Весь комплекс методов разделения нефти или ее фрагментов с некоторой долей условности можно сгруппировать по принципам, которые приведены ниже:

Разделение нефти как истинного раствора			Разделение нефти как дисперсной системы
с изменением агрегатного состояния	без изменения агрегатного состояния		
	физические методы	химико-физические методы	
Перегонка и ректификация Абсорбция Кристаллизация Комплексообразование	Экстракция (селективное растворение) Мембранное разделение Термодиффузия Адсорбция Хроматография	Хемосорбция Ионный обмен	Отделение газа от жидкости Отделение твердых частиц от газа и жидкости Отделение жидкости от газа и жидкости

Условность этой классификации заключается в том, что методы разделения с изменением агрегатного состояния в процессе реализации проходят стадию образования дисперсной фазы (пузырьков пара в жидкости при перегонке и абсорбции, кри-

сталлов парафина в жидкости при кристаллизации). Однако разделение истинных растворов этими методами включает дисперсное состояние как промежуточную стадию, в то время как для четвертой группы методов это состояние исходное. Поэтому, в частности, разделение кристаллизацией и комплексообразование до выделения кристаллических фаз относят к первой группе методов, а на стадии выделения твердой фазы – к четвертой группе.

4.1. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ С ИЗМЕНЕНИЕМ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

4.1.1. Перегонка и ректификация

В основе теории разделения нефти этими методами лежит закон Рауля, устанавливающий, что для идеального жидкого раствора парциальное давление i-го компонента p_i равно произведению давления насыщенных паров того же компонента при заданной температуре P_i на его мольную концентрацию в жидкой фазе x_i':

$$p_i = P_i x_i'. \tag{4.1}$$

С учетом закона Дальтона, согласно которому общее давление системы равно сумме парциальных давлений компонентов, входящих в эту систему, объединенный закон Рауля – Дальтона записывается уравнением

$$y_i' = P_i x_i'/\Pi = P_i x_i'/\sum_{i=1}^{n} P_i x_i = K_i x_i, \tag{4.2}$$

где Π – общее давление в системе, y_i – мольная концентрация i-го компонента в парах, K_i – константа фазового равновесия i-го компонента при данной температуре

Для сложных многокомпонентных систем состав паровой и жидкой фаз в состоянии равновесия при данной температуре определяется системой уравнений (2.7) – (2.10).

Общий принцип перегонки и ректификации (дистилляции) описан в разд. 2.2, а схематически он иллюстрируется рис. 4.1.

Перегонка и ректификация – метод разделения, наиболее широко используемый как в аналитической практике, так и в промышленности при переработке нефти.

Методы определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов путем лабораторной перегонки были описаны в гл. 2.

В промышленной технологии методы ректификационного разделения используются в следующих пяти группах технологических процессов.

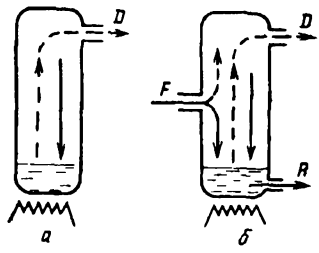


Рис 4 1 Принципы периодической (*а*) и непрерывной (*б*) перегонки и ректификации [*F* - исходное сырье (нефть), *D* - дистиллят, *R* - остаток Потоки жидкости - сплошные линии, паров - пунктирные]

Первичная дистилляция нефти - разделение нефти на фракции топлив и масел с последующим направлением их на облагораживание (очистку от примесей) или термокаталитическую переработку (подробно изложены в гл. 8, 9, 12).

Термокаталитические и термодеструктивные вторичные процессы, в которых продукты реакции подвергаются разделению на газовую головку, фракции топлив или масел и тяжелого остатка.

Процессы получения масел и парафинов селективной очисткой первичных масляных дистиллятов и остатков (гудронов), в которых из рафинатного (очищенного) и экстрактного (остаточного) растворов выделяют селективный растворитель и возвращают его в процесс.

Разделение углеводородных газов четкой ректификацией (газофракционирующие установки) с получением фракций с высокой (85 - 98%) концентрацией отдельных углеводородов или смесей нескольких углеводородов.

Получение высококонцентрированных ароматических углеводородов C_6 - C_8 из продуктов каталитического превращения бензиновых фракций с целью использования их как исходных мономеров в нефтехимическом синтезе.

В каждой из этих групп существует много вариантов ректификационного разделения как по месту их в конкретной технологии, так и по принципу действия (азеотропная или экстрактивная ректификация и др.).

4.1.2. Абсорбция

Абсорбция - процесс избирательного поглощения (растворения) компонентов газовой смеси жидким поглотителем (абсорбентом). Он служит для разделения газовых смесей на легкие и тяжелые компоненты.

Такое разделение возможно осуществить благодаря тому, что процесс абсорбции неразрывно связан с процессом десорбции, т. е. выделением поглощенных компонентов газа из поглотителя и повторным возвращением последнего на абсорбцию.

В отличие от ректификации процесс разделения при абсорбции - десорбции ведется не совмещенно, а в две самостоятель-

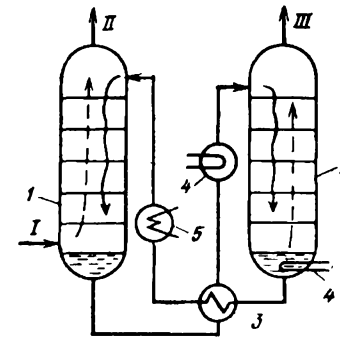


Рис. 4.2. Схема адсорбционно-десорбционной установки:

1 – абсорбер; *2* – десорбер; *3* – теплообменник; *4* – подогреватель; *5* – холодильник; *I* – исходный (жирный) газ; *II, III* – легкие и тяжелые компоненты газа

ные стадии: на стадии абсорбции из газа извлекаются (растворяются в поглотителе) тяжелые компоненты газа, а на стадии десорбции они из поглотителя отгоняются (рис. 4.2).

Условием абсорбционного поглощения является превышение парциального давления извлекаемого компонента в газовой фазе $p_г$ при данной температуре над давлением того же компонента в жидкой фазе $p_ж$, т. е. в абсорбенте. Разность ($p_г - p_ж$) = Δp называют *движущей силой абсорбции.*

На стадии десорбции создаются условия (температура, давление), при которых $\Delta p < 0$, т. е. $p_ж > p_г$ и поглощенные компоненты переходят в паровую фазу.

С учетом того, что парциальные давления компонентов пропорциональны их концентрациям, движущую силу абсорбции (десорбции) можно выразить также через концентрации в газовой и жидкой фазах:

$$\Delta y' = y' - y'^{*}, \tag{4.6}$$

$$\Delta x' = x'^{*} - x', \tag{4.7}$$

где y' и x' – фактические концентрации компонента в газовой и жидкой фазах; y'^{*} и x'^{*} – концентрации компонента, равновесные с жидкой (паровой) фазами.

Важными параметрами абсорбции являются *фактор абсорбции A* и *кратность абсорбента l*:

$$A_i = L_i / (K_i G_i); \tag{4.8}$$

$$l = L_0 / G_0, \tag{4.9}$$

где L_0 и L_i – количество абсорбента на входе в абсорбер и на i-й ступени контакта; G_0 и G_i – количество газа на входе в абсорбер и на i-й ступени контакта; K_i – константа фазового равновесия.

Чем выше фактор абсорбции и кратность абсорбента, тем меньше будет количество извлекаемого компонента на выходе газа из абсорбера, т. е. выше глубина его извлечения из газа. Последняя растет также при снижении концентрации извлекаемого компонента в свежем (регенерированном) абсорбенте.

Процесс абсорбции широко используется в технологических процессах очистки и разделения газа, таких как:

очистка природного газа от сероводорода и углекислоты; осушка природного газа от влаги диэтиленгликолем (абсорбент);

извлечение углеводородов от пропана и выше из природных и попутных газов абсорбцией их керосиновой фракцией нефти;

извлечение пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций из газа каталитического крекинга.

Абсорбционное разделение используется и в случаях очистки технологических инертных газов от углеводородных или других примесей, попадающих в них в основном технологическом процессе.

4.1.3. Кристаллизация

Кристаллизационное разделение – это процесс разделения растворов, при котором в определенных условиях (температура, концентрация растворенного вещества) один из компонентов раствора выпадает в осадок, образуя твердую (кристаллическую) фазу, с последующим отделением последней из суспензии. При этом кристаллы обычно представляют собой твердые химически однородные тела, т. е. кристаллизационное разделение позволяет получить один из компонентов смеси в достаточно чистом виде.

Кристаллизация – процесс, обратный растворению твердых веществ, подчиняющийся, так же как и растворение, законам фазового равновесия.

Если записать правило Дюринга для растворения, то

$$(t_1 - t_1')/(t_2 - t_2') = K, \qquad (4.10)$$

где $t_1 - t_1'$ – разность температур при двух молярных растворимостях данного вещества; $t_2 - t_2'$ – разность температур при тех же молярных растворимостях стандартного вещества; K – постоянная величина

Уравнение (4.10) позволяет вычислять растворимость вещества при любой температуре t_1, если известна растворимость стандартного вещества при температуре t_2.

Раствор, который при данной температуре содержит максимально возможное количество растворенного вещества, называется насыщенным. При незначительном уменьшении температуры в таком растворе начинается процесс кристаллизации.

Механизм начала кристаллизации, т. е. образования центров кристаллов, теоретически недостаточно изучен. Считается, что при снижении температуры насыщенного раствора ниже температуры насыщения в таком растворе образуется большое число микроско-

пических ядер – центров образования кристаллов. На число таких ядер влияют скорость охлаждения раствора и его чистота.

Наличие в растворе даже микроскопических примесей нерастворенных частиц (пылинки, пузырьки газа и др.) обычно провоцирует кристаллизацию, а эти частицы служат своего рода зародышами образования центров кристаллизации.

Дальнейший рост кристалла на центре кристаллизации связан с доставкой молекул кристаллизующегося вещества к поверхности растущего кристалла.

Если раствор неподвижен, то у поверхности кристалла образуется оболочка, где концентрация кристаллизующегося вещества понижена, и наступает равновесие на поверхности кристалл – раствор. Для того чтобы рост кристалла продолжался, из общей массы раствора кристаллизующееся вещество должно доставляться через указанную оболочку к поверхности кристалла. Если раствор неподвижен, это реализуется за счет диффузии (диффузионный рост кристаллов), при перемешивании раствора –за счет конвективных или турбулентных потоков, выравнивающих концентрации по всему объему.

Все существующие методы кристаллизации можно отнести к двум группам – кристаллизация с удалением части растворителя и без такого удаления. В первом случае по мере увеличения доли кристаллической фазы в растворе поддерживается близкая к исходной концентрация кристаллизующегося вещества (за счет выпаривания части растворителя), во втором случае эта концентрация в растворе непрерывно снижается, и скорость кристаллообразования также падает.

В каждой из этих групп существуют варианты процессов – периодические и непрерывные, с перемешиванием массы раствора и без перемешивания, различающиеся по способам отделения кристаллической фазы и т. д. Соответственно существует множество типов кристаллизаторов:

вакуумные выпарные кристаллизаторы;

башенные распылительные кристаллизаторы;

трубчатые скребковые кристаллизаторы (рис. 4.3);

кристаллизаторы смешения (с подачей в маточный раствор охлажденного растворителя);

чаны-кристаллизаторы.

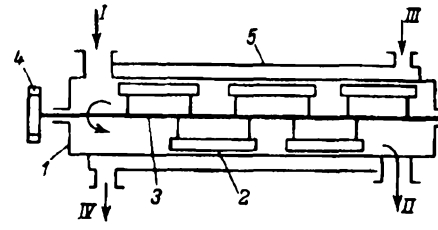


Рис. 4.3. Схема устройства ячейки трубчатого скребкового кристаллизатора:

1 – корпус ячейки; *2* – скребки; *3* – вал; *4* – привод вала; *5* – кожух; *I* – вход исходной смеси; *II* – выход суспензии кристаллов; *III, IV* – вход и выход хладагента

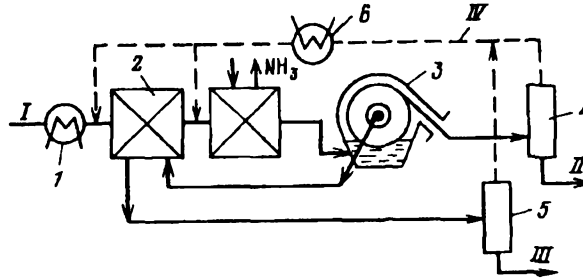


Рис 4.4. Принципиальная схема получения твердого парафина·
1 – предварительный холодильник, *2* – кристаллизаторы, *3* – барабанный вакуумный фильтр, *4, 5* – блоки отгонки растворителя от суспензии парафина и фильтрата, *6* – доохладитель растворителя, *I* – газ, *II* – парафин, *III* – фильтрат, *IV* – растворитель

Для выделения кристаллической фазы из раствора используют обычно фильтры (вакуумные или под давлением), центрифуги или отстойники.

В технологии переработки нефти кристаллизация нашла широкое применение в следующих процессах.

Депарафинизация масел – удаление из масляных фракций нефти, кипящих выше 350 °С, высокоплавких парафиновых углеводородов с целью снижения температуры застывания масел. Процесс основан на охлаждении раствора масла в растворителе (смесь метилэтилкетона с толуолом) до температуры от минус 30 до минус 60 °С. Выпавшие при этом кристаллы (парафиновые углеводороды нормального и частично изостроения от $C_{20}H_{42}$ до $C_{50}H_{102}$) отделяются от суспензии на матерчатых барабанных вакуумных фильтрах в виде твердой лепешки (концентрат парафина – гач, в смеси с небольшим количеством растворителя), а отфильтрованный раствор масла идет на разделение масла от растворителя. Лепешка гача после отделения подогревается (расплавляется), и от нее также отгоняется растворитель.

Обезмасливание гача, полученного при депарафинизации масел (рис. 4.4). Процесс предназначен для отделения более высокоплавких нормальных алканов от алканов изостроения путем их кристаллизации в смеси метилэтилкетон – толуол при умеренных температурах – от минус 10 до плюс 5 °С. Кристаллы твердого парафина отделяют на аналогичных барабанных фильтрах.

Разделение ксилолов. Три изомера ксилолов (*пара-*, *орто-* и *мета-*) и этилбензол имеют очень близкие температуры кипения (соответственно 138,4, 144,4, 139,1 и 136,2 °С), но существенно различающиеся температуры кристаллизации (+13,3, -25,2, -47,9 и -95,0 °С).

В связи с этим для разделения этих изомеров непригодна ректификация и более выгодна технология кристаллизационного разделения.

Процесс ведут при низких температурах (–50 ÷ –65 °С) в трубчатых кристаллизаторах с последующим отделением кристаллической фазы на тканевых фильтрах.

4.1.4. Комплексообразование

Явление комплексообразования в нефтепереработке используется главным образом для выделения *н*-алканов от C_8H_{18} до $C_{20}H_{42}$. Сущность такого избирательного разделения (выделения) состоит в том, что карбамид ($H_2N–CO–NH_2$) образует с *н*-алканами твердое комплексное соединение, выпадающее в осадок (см. свойства *н*-алканов в разд. 2.4.1) и отделяемое затем от раствора.

Чистый карбамид в обычных условиях – кристаллическое вещество, кристаллическая ячейка которого состоит из четырех молекул, не образующих между собой свободного пространства (тетрагональная структура). При смешении с нефтепродуктом, содержащим *н*-алканы, переходит перестройка кристалла карбамида из тетрагональной в гексагональную. В этом случае кристаллическую ячейку карбамида образуют шесть молекул, расположенных по спирали и повернутых друг относительно друга на 120 °, т. е. в такой спиралевидной ячейке образуется свободное пространство – канал диаметром 0,49 нм*(4,9 Å) в узкой части и 0,6 нм – в широкой. В этот канал могут войти молекулы другого вещества, размеры поперечника молекулы которого не превышают 0,49 нм, например *н*-алканы, имеющие этот размер в поперечнике (0,38 × 0,42 нм).

Следовательно, для образования комплекса с карбамидом важна не химическая природа вещества, а конфигурация и размеры его молекулы.

В процессе образования комплекса, как и в химических реакциях, устанавливается равновесное состояние (хотя химических превращений при этом не происходит).

Величину отношения *m* числа молей карбамида к числу молей *н*-алкана, вступившего в комплекс, можно вычислить из соотношения

$$m = 0{,}65n + 1{,}51, \qquad (4.11)$$

где *n* – число атомов углерода в молекуле *н*-алкана.

---

* 1 Å = 0,1 нм; 1 нм = 10 Å.

Константа равновесия $K_р$ процесса комплексообразования выражается соотношением

$$K_р = a_{км}/(a_{кб}^m a_{на}), \qquad (4.12)$$

где $a_{км}$, $a_{кб}$ и $a_{на}$ – активности комплекса, карбамида и *н*-алкана.

Константа равновесия существенно зависит от m (а значит, и n), а также от температуры (рис. 4.5).

Для наиболее типичной температуры процесса комплексообразования (25 °С) получено уравнение

$$\lg K_р = 2{,}2 - 0{,}404m, \qquad (4.13)$$

удобное для применения на практике.

Образование комплекса сопровождается выделением тепла (6,7 кДж на один атом углерода в молекуле *н*-алкана, вступившего в комплекс), количество которого (тепловой эффект) можно вычислить (при 25 °С) из уравнения

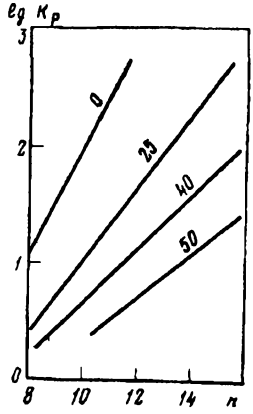
$$\Delta q_к = 27{,}2 + 9{,}93m. \qquad (4.14)$$

Для того чтобы улучшить массоперенос в процессе комплексообразования, обычно процесс ведут в среде растворителя с добавкой активаторов, снижающих вязкость среды. В качестве растворителей используют метиленхлорид или спирты. Карбамид в систему вводится либо в водном растворе, либо в кристаллическом виде.

Метод комплексообразования нашел широкое применение для избирательного извлечения *н*-алканов (депарафинизации) в лабораторной практике при количественном анализе содержания *н*-алканов в средних фракциях нефти (200 – 400 °С). Образующийся при этом комплекс (белый пастообразный осадок) отделяют от нефтепродукта в фильтрующей вакуумной воронке, промывают чистым растворителем и сушат. После этого просушенный комплекс разлагают нагреванием до 80 – 90 °С (горячей водой), в результате чего образуются слой парафина и карбамидный раствор. Чистота слоя парафина по сумме алканов составляет обычно 95 – 97% (мас.).

В промышленности процесс карбамидной депарафинизации дизельных топлив раствором карбамида (рис. 4.6) получил ограниченное применение из-за предпочтительности адсорбционного выделения жидкого парафина более высокой чистоты

В реакторе *I* происходит смешение всех компонентов (исходного топлива *I*, растворителя *II* и водного раствора карбамида *III*) и при непрерывном перемешивании в течение 30–40 мин при 25 °С идет формирование комплекса Избыточное тепло из реактора отводится отсосом 7 и за счет конденсации паров растворителя *8* Последующие операции (отфильтровывание комплекса, его разложение, упаривание раствора карбамида и отгон растворителя) были описаны выше



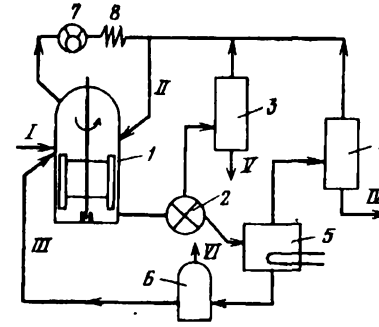


Рис. 4.5. Константы равновесия комплексообразования *н*-алканов от C_8 до C_{16} (*n* – число атомов углерода; цифры на кривых – температура, °С)

Рис 4 6 Схема депарафинизации дизельных топлив карбамидом:
1 – реактор с мешалкой; *2* – фильтр, *3,4* – колонны регенерации растворителя из фильтрата и раствора парафина, *5* – блок разложения комплекса, *6* – колонна упаривания раствора карбамида; *7* – отсасывающий компрессор, *8* – конденсатор-холодильник, *I* – дизельное топливо; *II* – растворитель, *III* – насыщенный раствор карбамида, *IV* – жидкий парафин, *V* – депарафинированное дизельное топливо, *VI* – пары воды

Кроме карбамида комплексные соединения с *н*-алканами образует также вода, но в этом случае в комплекс вступают только легкие алканы – метан, этан и пропан (см. также свойства *н*-алканов в разд. 2.4.1).

4.2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

4.2.1. Экстракция

Экстракцией называют процесс извлечения из какой-либо жидкости (раствора) или твердого тела веществ растворителем, избирательно растворяющим эти вещества. Поэтому такой процесс часто называют также селективной очисткой, а растворители называют избирательными (селективными).

Экстракция подчиняется известному закону распределения Нернста, согласно которому отношение концентраций растворенного вещества в двух соприкасающихся средах (*A* и *B*) постоянно, т. е.:

$$C_A / C_B = K, \qquad (4.15)$$

где C_A и C_B – концентрации вещества в средах *A* и *B*; *K*; – коэффициент распределения.

Этот же закон распределения можно записать в виде

$$y = Kx, \tag{4.16}$$

где x – концентрация вещества в смеси, из которой вещество экстрагируется, y – равновесная концентрация вещества в растворителе

Переход вещества из экстрагируемой среды в растворитель описывается уравнением (для неподвижной среды)

$$\mathrm{d}G = -D\mathrm{d}F\,(\mathrm{d}C/\mathrm{d}x)\mathrm{d}\tau, \tag{4.17}$$

где G – количество экстрагированного вещества, D – коэффициент диффузии, F – поверхность контакта сред, $\mathrm{d}C/\mathrm{d}x$ – градиент концентраций в направлении, нормальном к поверхности, τ – время

Из этого уравнения следует, что интенсификации экстракции способствуют следующие параметры:

увеличение поверхности контакта сред;

увеличение градиента концентрации, определяющего движущую силу процесса;

рост времени контакта сред.

При экстрактивном разделении такой сложной углеводородной смеси, как нефтяные фракции, используемые селективные растворители проявляют практически весь комплекс межмолекулярных взаимодействий – ориентационные, индукционные, дисперсионные, водородные связи и взаимодействия с переносом заряда. Внешние условия могут лишь изменять соотношения в действиях этих сил

По способности селективно растворять углеводороды растворители относят, как уже отмечалось, к двум группам (см. разд. 3.14.1). Первая – это неограниченно растворяющие углеводороды. Ко второй группе отнесены растворители, являющиеся полярными органическими соединениями с высоким дипольным моментом. Растворимость углеводородов в них зависит от соотношения растворитель – углеводород и от температуры. Именно эта группа растворителей может быть отнесена к селективным растворителям.

Иллюстрацией зависимости КТР такого растворителя от состава раствора для системы масло парафинистой нефти – фурфурол служит рис. 4.7.

На экстракционные свойства растворителей этой группы существенное влияние оказывает их природа (химическое строение). При оценке влияния этого фактора растворители характеризуют растворяющей способностью и избирательностью.

Растворяющая способность – это способность наиболее полно растворять компоненты сырья (нефтяной фракции), подлежащие извлечению.

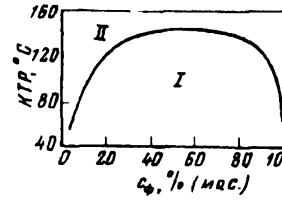


Рис. 4.7. Зависимость КТР от состава смеси фурфурол–масло ($c_ф$ – содержание фурфурола в смеси):

I – область существования двухфазной системы; *II* – область полной взаимной растворимости (однофазной системы)

Избирательность растворителя – его способность четко отделять одни компоненты от других.

При использовании растворителей для разделения нефтепродуктов на группы углеводородов или их соединений часто оказывается, что сочетание их растворяющей способности и избирательности не обеспечивает требований разделения (большая растворяющая способность при малой избирательности, и наоборот). В этом случае к растворителю добавляют другой, улучшающий то или иное свойство, а иногда и третий компонент – антирастворитель, частично подавляющий одно из свойств. Например, часто для снижения высокой растворяющей способности добавляют к растворителю воду (1 – 8%). Для повышения растворяющей способности полярных растворителей к ним добавляют неполярные вещества (бензол или толуол).

Влияние добавок воды иллюстрируют следующие данные:

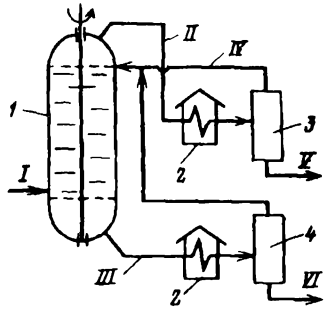
Содержание воды в фурфуроле, %(мас.)	0	1	3	6
Растворяется углеводородов в 100 %(об.) фурфурола, %(об.)	20	20	16	12

Об изменении растворяющей способности ацетона и метилэтилкетона (МЭК) при добавлении к ним толуола можно судить по КТР ароматических (АрУ) и нафтеновых (НфУ) углеводородов при кратности растворителя 3 : 1:

	АрУ			НфУ		
Содержание толуола в смеси, %(об.)	0	25	75	0	25	75
КТР, °С:						
ацетона	43	12	–16	50	45	–21
МЭК	–15	–24	–40	23	–10	–35

Экстракционное разделение в нефтепереработке – основной процесс, используемый при очистке нефтепродуктов и при извлечении ароматических углеводородов для нефтехимии. Это разделение используется в следующих технологиях.

Деасфальтизация гудронов – растворение углеводородной части гудронов жидким пропаном (или изобутаном) и отделение от раствора нерастворимых асфальтенов и части смолистых веществ. В последнее время в этих же целях в качестве раствори-



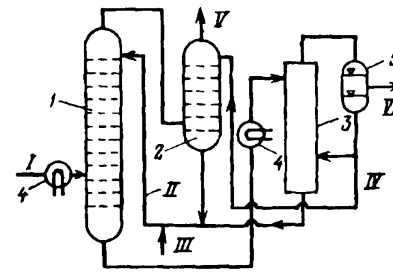


Рис. 4.8. Принципиальная схема селективной очистки масел:
1 – роторный дисковой контактор (экстрактор); *2* – печи; *3,4* – блоки отгонки растворителя; *I* – исходный масляный дистиллят, *II, III* – рафинатный и экстрактный растворы; *IV* – регенерированный растворитель; *V* – очищенный масляный дистиллят; *VI* – экстракт

Рис. 4.9. Принципиальная схема экстракционного выделения ароматических углеводородов C_6–C_8:
1 – экстракционная колонна; *2* – колонна реэкстракции (отмывки) диэтиленгликоля от рафината; *3* – колонна регенерации диэтиленгликоля; *4* – теплообменник; *5* – отстойник; *I* – исходное сырье; *II, III* – регенерированный и свежий диэтиленгликоль; *IV* – вода, *V* – рафинат; *VI* – концентрат ароматических углеводородов

телей стали использовать изопропиловый и бутиловый спирты. Очищенный от асфальтосмолистых веществ продукт (деасфальтизат) используют затем для производства высоковязких масел.

Селективная очистка масел – процесс экстракционного извлечения из масляных дистиллятов (350 – 500 °С) и деасфальтизатов гудрона смол и высокомолекулярных ароматических углеводородов (рис. 4.8).

Рафинатный раствор *II* сверху экстрактора нагревается и от него отделяется растворитель (фенол, фурфурол или N-метилпирролидон), возвращаемый после обезвоживания в экстрактор. Очищенное масло *V* с повышенным индексом вязкости направляется на депарафинизацию. Экстракт *VI* после отгона растворителя – концентрат смол и "тяжелой ароматики"- используют для приготовления битумов, получения кокса или как компонент тяжелого металлургического топлива.

Выделение ароматических углеводородов C_6–C_8 – основной процесс производства бензола, толуола и ксилолов из нефти (рис. 4.9).

Сырьем *I* такого процесса служит каталитически ароматизованная бензиновая фракция, от которой в тарельчатом экстракторе *1* водным раствором диэтиленгликоля (ДЭГ) экстрагируются ароматические соединения C_6 – C_8. Раствор экстракта подвергают регенерации с отделением сверху колонны *3* ароматических углеводородов *VI*, а рафинатный (деароматизованный) раствор отмывают от ДЭГ водой в реэкстракторе *2*.

Экстракционное разделение используют также для деароматизации ряда специальных нефтепродуктов (жидкие парафины, керосины для ПАВ и др.), а также для обезвоживания нефтепродуктов.

4.2.2. Мембранное разделение

Разделение с помощью мембран относится к новейшему и перспективному направлению химической технологии. Такое разделение отличается относительной простотой, проведением процесса при обычных температурах, достаточно высокой четкостью разделения и малыми энергозатратами.

Основной элемент этого метода – мембрана, т. е. технологическая перегородка, обеспечивающая за счет своей селективной проницаемости разделение веществ без их химических превращений.

Мембранное разделение следует четко отличать от фильтрационного разделения (рис. 4.10). При фильтрации по крайней мере один из компонентов смеси задерживается (осаждается) на фильтрующей поверхности, и поэтому ее фильтрующая способность во времени падает. Мембрана пропускает через себя один из компонентов смеси, обогащая оставшуюся часть исходной смеси не прошедшими через мембрану компонентами, т. е. мембрана работает непрерывно, как самоочищающийся фильтр, и в этом смысле больше схожа с ситом.

Для разделения смесей газов применяют обычно пористые мембраны или сплошные мембраны из полимеров, стекол или металлокерамических сплавов. Движущей силой процесса в этом случае является перепад давлений на мембране. Используют процесс для отделения водорода от примесей (метана, диоксида углерода и др.), обогащения воздуха кислородом, разделения изотопов и т. д.

Мембранная технология нашла также широкое распространение для разделения жидких смесей.

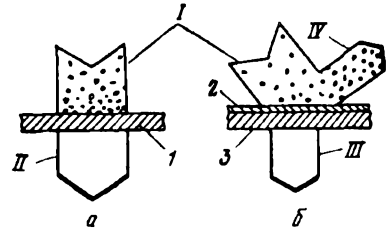


Рис. 4.10. Схема фильтрации (*а*) и мембранного разделения (*б*) смесей:
I – фильтр; *2* – мембрана, *3* – пористая подложка, *I* – исходная смесь, *II* – фильтрат; *III* – прошедший через мембрану продукт, *IV* – концентрированный остаток смеси

Так, существуют технологии разделения смесей растворенных веществ, молекулы которых существенно различаются размерами. Подбором пористых мембран можно осуществить разделение так, чтобы сквозь мембрану прошли молекулы малых размеров (например, растворителя) и не проходили (концентрировались) макромолекулы. Такой процесс получил в научной литературе название "ультрафильтрация", хотя в прямом смысле фильтрацией не является.

Следует также упомянуть еще один распространенный вариант мембранного разделения – диализ.

Диализом называют мембранный процесс, с помощью которого из коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений удаляются примеси низкомолекулярных веществ. Движущей силой в таком процессе является разность концентраций.

В основе всех процессов разделения через мембраны лежит диффузия молекул. Согласно феноменологической теории диффузии скорость переноса диффундирующего вещества через единицу площади сечения прямо пропорциональна градиенту концентраций в направлении, нормальном плоскости сечения. Математически эта зависимость описывается законами Фика. Так, для одномерной диффузии

$$J_i = - D_i \, (\mathrm{d}c_i / \mathrm{d}x) \tag{4.18}$$

или для нестационарного процесса, для того же случая

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left(D_i \frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}x} \right), \tag{4.19}$$

где J_i – поток диффундирующего вещества; c_i – концентрация того же вещества; D – коэффициент диффузии; x – линейный размер; τ – время.

Величину J_i можно вычислить, если для данного процесса мембранного разделения известны концентрации диффундирующего вещества у поверхности мембраны (c_i^{II} и c_i^{I}) и коэффициент проницаемости мембраны P_i, зависящий от материала мембраны и внешних условий. Тогда имеем

$$J_i = P_i S (c_i^{\mathrm{II}} - c_i^{\mathrm{I}})/l, \tag{4.20}$$

где S и l – площадь и толщина мембраны.

Существует множество мембран, различающихся как по технологии их изготовления, так и по конкретным областям применения. Аппараты мембранного разделения могут быть нескольких типов – с трубчатыми элементами, рулонного типа и пластинчатые.

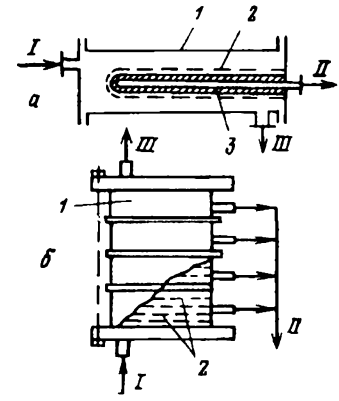


Рис. 4.11 Мембранный трубчатый элемент (*а*) и 4-секционный аппарат с плоскими параллельными пакетами мембран (*б*)

1 – корпус, *2* – мембрана, *3* – пористая подложка, *I–III* – см рис 4 10

В трубчатых элементах (рис. 4.11, *а*) мембрана в виде рукава уложена на простую подложку, внутрь которой проходит пропускаемый мембраной компонент смеси. Из таких элементов набирается батарея аппарата.

В рулонном аппарате мембраны в несколько слоев свернуты в рулон и помещены в общий кожух.

В пластинчатых аппаратах (рис. 4.11, *б*) мембранные элементы (мембрана, подложка и отводящий канал) в виде дисков или прямоугольников укладывают в пакеты (секции) и образуют многосекционный мембранный разделитель.

В технологии переработки нефти мембранное разделение находит применение в следующих областях.

Обогащение водородсодержащего газа (ВСГ) в гидрогенизационных процессах (гидроочистка, гидрокрекинг, гидроизомеризация). Циркулирующий в этих процессах ВСГ загрязняется легкими углеводородами – метаном, этаном и пропаном, концентрация водорода в нем снижается до 76 – 78% (об.) и соответственно снижается его реакционная способность. Если часть ВСГ пропустить через мембранный разделитель, то средняя концентрация водорода в системе циркуляции возрастает до 90 – 93% (об.) [70].

Отделение растворителей (МЭК – толуол) из раствора их с маслом в процессах селективной депарафинизации масел и обезмасливания гача.

Очистка сточных вод от примесей высокомолекулярных углеводородов и неорганических солей (в производстве катализаторов).

4.2.3. Термодиффузия

Термодиффузия – один из эффективных приемов разделения сложных углеводородных смесей на гомологические группы углеводородов (точнее – их концентраты), в том числе таких трудноразделимых, как изоалканы и цикланы. В сочетании с последующим хроматографическим разделением термодиффузионных концентратов этот метод особенно незаменим при изучении химического состава нефтяных фракций.

Основная движущая сила процесса термодиффузии – градиент температуры, создаваемый в тонком слое нефтепродукта, для чего нефтепродукт помещают в кольцевой зазор толщиной 0,3 – 1,0 мм между двумя коаксиальными цилиндрами, один из которых нагревается до 120 – 180 °С, а другой охлаждается до 20 – 40 °С.

На четкость термодиффузионного разделения оказывают влияние молекулярная масса разделяемых веществ, их молекулярный объем, поверхность молекул и температура кипения. В соответствии с этим при термодиффузии по высоте колонны (зазора) углеводороды располагаются в следующей последовательности (от верха к низу): легкие *н*-алканы, тяжелые *н*-алканы, изоалканы, моноцикланы, бицикланы, полицикланы.

Разделения ароматических и нафтеновых углеводородов при термодиффузии практически не происходит. Интенсивность разделения по времени существенно зависит от вязкости, и тем она выше, чем ниже вязкость.

Разделяющая способность термодиффузионной колонны обратно пропорциональна ширине рабочего зазора в четвертой степени и прямо пропорциональна высоте колонны.

Эффективность термодиффузионной колонны (степень извлечения одного вещества из его смеси с другим) оценивают обычно по эталонным смесям (цетан – декалин, цетан – α-метилнафталин, изопропилбензол – индан и др.), но ее можно определить и расчетом по формуле [8]:

$$S = [(\Delta n_D^t)_р/(\Delta n_D^t)_э] \cdot 100, \qquad (4.21)$$

где S – эффективность разделения, %, $(\Delta n_D^t)_р$ и $(\Delta n_D^t)_э$ – соответственно разность коэффициентов лучепреломления верхней и нижней фракции, полученных в колонке, и чистых эталонных веществ, входящих в разделяющую смесь

Устройство термодиффузионной колонны периодического действия схематично показано на рис. 4 12 (обычно число колонн в установке от одной до пяти).

Рабочая полость колонки *3* заполняется через патрубок *5* при непосредственном отсосе воздуха через патрубок *6* Затем включают электронагрев *7*, подают воду во внутренний цилиндр и в установившемся режиме в течение 5–10 ч проводят разделение Пробы разделенного вещества отбирают через боковые штуцеры *4*

Для ускорения процесса разделения и повышения его эффективности в рабочий зазор помещают спираль с шагом 70 – 100 мм из проволоки диаметром, равным ширине зазора. Такая колонна впервые была предложена Г.Мельпольдером в 1962 г. и является одной из удачных конструкций.

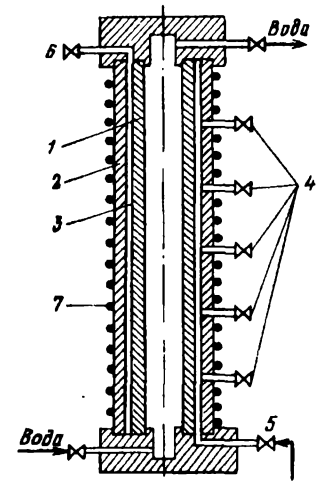


Рис. 4.12. Схема устройства термодиффузионной колонны:

1, 2 – внутренний и наружный цилиндры; *3* – рабочий зазор, заполненный испытуемым образцом; *4* – патрубки для отбора проб; *5* – патрубок для заполнения рабочего зазора; *6* – отсос (сброс) воздуха; *7* – электрообогрев

Многоколонная термодиффузионная установка может работать и по непрерывной схеме.

Термодиффузионное разделение нефтяных фракций нашло сейчас широкое применение в исследовательских работах по детализированному анализу химического состава нефтей, особенно их тяжелых фракций, кипящих от 350 – 400 °С и выше (до 600 °С).

4.2.4. Адсорбция

Адсорбцией называют процесс поглощения компонентов газа или жидкости поверхностью твердых тел. Этот процесс является также эффективным средством разделения углеводородных газов и жидкостей, содержащих молекулы разных структурных групп.

Твердое тело, на поверхности пор которого концентрируется поглощаемое вещество, называют адсорбентом, а само поглощенное вещество – адсорбатом.

Различают физическую адсорбцию, когда молекулы адсорбата и адсорбента не вступают в химические взаимодействия, и хемосорбцию, когда они вступают в химические взаимодействия.

Процесс физической адсорбции по своему принципу несколько похож на процесс фильтрации: при адсорбции адсорбат накапливается в порах адсорбента до их полного заполнения и после этого процесс адсорбции прекращается. Если слой адсорбента достаточно большой, то насыщение адсорбента идет послойно, по ходу движения исходной разделяемой смеси, и адсорбция прекращается, когда поры всего слоя адсорбента будут заполнены адсорбатом.

Адсорбционное разделение непосредственно связано с *адсорбционной активностью* веществ (их *адсорбируемостью*), которая зависит от природы веществ, строения молекул, полярности, температуры, а также от природы и структуры адсорбента (размеров микропор, удельной поверхности и т. п.).

Так, парафиновые и нафтеновые углеводороды адсорбируются в меньшей степени, чем ароматические. У последних адсорбируемость возрастает с увеличением числа циклов в молекуле.

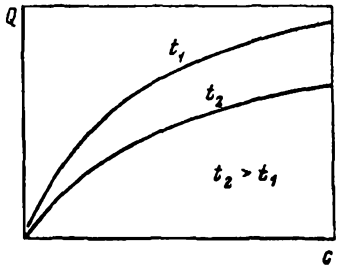


Рис. 4.13. Характер изотерм адсорбции при разных температурах

Большинство гетероатомных соединений обладают большей адсорбируемостью, чем углеводороды.

В качестве адсорбентов наибольшее применение в переработке нефти получили синтетические цеолиты типа А, Х и Y, а также силикагели. Первые имеют размер пор входного окна от 0,3 до 0,9 нм, объем пор 0,20 – 0,24 $см^3/г$ и удельную поверхность до 900 $м^2/г$, а силикагели соответственно 0,5 – 1,0 нм и 0,3 – 0,9 $см^3/г$, удельную поверхность 200 – 500 $м^2/г$.

Массу адсорбированного вещества на единицу массы адсорбента в состоянии равновесия называют *емкостью адсорбента*, или его *активностью*:

$$a = g_a / G_a , \qquad (4.22)$$

где a – активность; g_a и G_a – соответственно массы адсорбата и адсорбента.

При постоянной температуре равновесное состояние адсорбции характеризуется *изотермой адсорбции* – зависимостью активности от концентрации (или парциального давления) компонента в разделяемой смеси. Типичные изотермы адсорбции показаны на рис. 4.13 и описываются они уравнением Лэнгмюра:

$$a = Abc/(1 + bc), \qquad (4.23)$$

где A и b – коэффициенты, зависящие от природы адсорбента, адсорбата и температуры; c – концентрация (или парциальное давление) адсорбируемого компонента

Неотъемлемой частью процесса адсорбционного разделения является стадия десорбции, т. е. извлечение адсорбата из пор адсорбента и восстановление емкости последнего (регенерация). Десорбцию можно осуществить следующими способами:

вытеснением адсорбата веществом, обладающим более высокой адсорбируемостью;

испарением адсорбата нагревом адсорбента;

понижением давления (вакуумная десорбция);

окислительной регенерацией (выжиганием адсорбата).

Все, кроме последнего, способы адсорбционного разделения реализованы в промышленности.

Стадия десорбции обычно динамичнее адсорбции, т. е. на нее затрачивается меньше времени.

Учитывая периодичность процесса адсорбционного разделения (адсорбция с последующей десорбцией, затем снова адсорб-

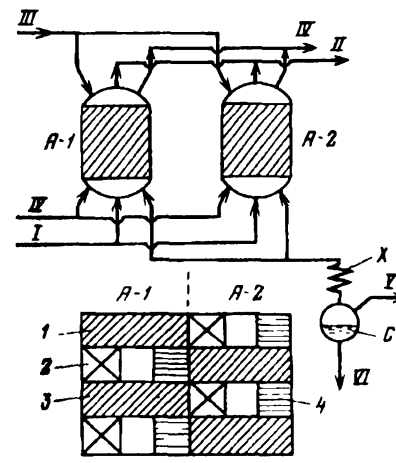


Рис. 4.14. Схема двухадсорберной установки и циклограмма работы адсорберов:

А-1 и А-2 – адсорберы; С – сепаратор; *I* – исходная смесь; *II* – очищенный продукт; *III* – десорбент, *IV* – воздух для осушки и охлаждения адсорбента, *V* – адсорбент после адсорбции, *VI* – вода; стадии цикла работы: *1* – адсорбция, *2* – десорбция, *3* и *4* – сушка и охлаждение адсорбента

ция), на практике число аппаратов, заполненных адсорбентом, должно быть не менее 2-х (обычно 3 – 4), переключение их с одной стадии на другую создает эффект псевдонепрерывности процесса разделения.

На рис. 4.14 показаны упрощенная схема 2-адсорберного блока разделения и циклограмма работы этих адсорберов.

Каждый адсорбер имеет ввод 3-х потоков – исходного сырья *I*, десорбента *III* и осушающего промежуточного газа *IV*. Вытесненный при десорбции поток десорбента в смеси с адсорбатом охлаждается и разделяется в сепараторе. Цикл переключения потоков организован так, чтобы по времени стадия адсорбции (например, 1 ч) была равна сумме времен всех остальных 3-х стадий – десорбции, сушки и охлаждения адсорбента (например, по 20 мин).

В нефтепереработке адсорбционное разделение применяется очень широко для решения самых разных задач, основные из которых будут рассмотрены ниже.

Очистка природного газа от примесей – диоксида углерода, сероводорода и влаги. Из огромной массы газа в этом случае отделяют (поглощают) адсорбентом небольшие количества перечисленных примесей, с тем чтобы повысить качество газа по его теплоте сгорания (удаление CO_2), по содержанию ядовитых компонентов (H_2S) и точке росы (удаление влаги).

Очистка водорода от примесей (CO, CO_2 и легких углеводородов) с целью повышения его реакционных свойств. С помощью адсорбентов его удается очистить очень глубоко и получить водород чистотой 99,9% (об.).

Выделение *н*-алканов из дизельных топлив – основной процесс производства жидких парафинов (смесь *н*-алканов от C_{10} до C_{18}) чистотой (по сумме *н*-алканов) 98 – 99%. Процесс осуществляется с помощью цеолитов типа А с получением 12 – 15% (мас.) жидкого парафина и 85 – 87% (мас.) низкозастывающего (–45 ÷ –55 °С) дизельного топлива. Жидкий парафин указанной чисто-

ты направляется на производство моющих средств и другие нефтехимические производства.

Выделение *н*-алканов из бензиновой фракции с целью концентрации в ней изоалканов и повышения за счет этого октанового числа. Процесс такого адсорбционного разделения используют главным образом на потоке рафината каталитического риформинга (фр. 62 – 140 °С), из которого экстракцией удалены практически полностью ароматические углеводороды, а в составе рафината остались алканы C_5 – C_8 нормального и изостроения.

Разделение масляных фракций нефти (выше 350 °С) на силикагеле в лабораторных условиях на парафинонафтеновую часть и несколько групп высокомолекулярных ароматических углеводородов с целью определения потенциального содержания базовых масел в нефти.

4.2.5. Хроматография

Хроматографическое разделение [18], начало которого было положено в работах русского ботаника М.С.Цвета (1903 г.), предназначено для аналитических исследований и в промышленных масштабах не используется. В основе хроматографического разделения лежат процессы адсорбции – десорбции, совмещенные в одной колонке большой длины. При этом неподвижная фаза (адсорбент) непрерывно адсорбирует активные к ней компоненты, движущиеся в общем потоке газового или жидкого носителя, и со сдвигом по времени десорбирует их в этот же поток. Таким образом, хроматографией называют процесс, основанный на перемещении адсорбционной дискретной зоны вещества вдоль слоя адсорбента в потоке подвижной фазы и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов в направлении движения подвижной фазы.

Существует две группы хроматографических методов разделения – на твердой неподвижной фазе и на жидкой неподвижной фазе.

В первую группу входят:

газоадсорбционная хроматография в колонке, заполненной адсорбентом, через который непрерывно движется газ-носитель и в поток которого периодически вводится проба анализируемого вещества;

жидкостно-адсорбционная хроматография в колонке с твердым адсорбентом, где в качестве носителя используется жидкость (растворитель), в поток которой вводится порция анализируемого вещества;

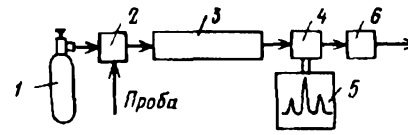


Рис 4 15. Блок-схема хроматографа
1 – источник газа-носителя, *2* – дозатор анализируемого вещества, *3* – хроматографическая колонна, *4* – детектор, *5* – регистратор сигналов детектора (потенциометр), *6* – измеритель расхода газа

тонкослойная хроматография, она отличается от предыдущей тем, что колонка с адсорбентом заменена пластиной, на которую нанесен адсорбент.

В группу хроматографических методов на жидкой неподвижной фазе входят:

распределительная газожидкостная хроматография в колонке, заполненной инертным твердым веществом с нанесенным на него жидким абсорбентом и газом-носителем, в поток которого вводится проба разделяемого вещества (колонка может быть и без инертной насадки, но малого диаметра с абсорбентом, нанесенным на ее внутренние стенки, – капиллярная хроматография);

жидкостно-жидкостная хроматография, основанная на разной растворимости неподвижной фазы (жидкости) и носителя с пробой исследуемого вещества;

гельпроникающая хроматография, основанная на проникании компонентов исследуемой пробы в зерна геля с непрерывным переносом этого акта вдоль слоя геля

В состав хроматографа с газовым носителем (рис. 4.15) обычно входят: источник непрерывной подачи носителя (подвижной фазы); узел точного дозирования анализируемой пробы (обычно это кран-дозатор); хроматографическая колонка; детектор, генерирующий сигналы о выходе из колонки компонентов разделяемого вещества; регистратор этих сигналов и измеритель расхода носителя на выходе из колонки.

Для наиболее широко распространенной газожидкостной хроматографии источником газа-носителя является баллон со сжатым газом (гелием, водородом).

Хроматографическая колонка – это обычно стальная или стеклянная трубка внутренним диаметром от 1 мм до 5 мм, длиной от 1 м до 20 м, свернутая в спираль и помещенная в термостат с программированным регулированием температуры. Внутри колонки (на ее стенке или на поверхности заполняющей ее инертной насадки) нанесен слой жидкого поглотителя (высокомолекулярные силиконовые масла).

На выходной части колонки устанавливают детектирующее устройство. Принцип действия такого устройства может быть различным, но наибольшее распространение получили катарометры – устройства, чувствительная ячейка которых показана на

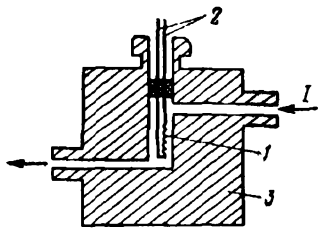


Рис. 4.16 Устройство ячейки катарометра:
1 – чувствительный элемент (нить накаливания), *2* – выводы к потенциометру, *3* – корпус ячейки, *I* – поток газа-носителя из хроматографической колонки

рис. 4.16. Действие его основано на том, что нагретое тело (на рис. 4.16 – спиралевидная нить *1* из вольфрама или платины) теряет тепло со скоростью, зависящей от теплопроводности окружающего газа. Таким образом, если газ-носитель и вытесняемые из колонки поочередно адсорбируемые компоненты смеси будут сильно различаться по теплопроводности, то присутствие последних в газе-носителе отразится на температуре нити *1* и ее электрическом сопротивлении, которое можно измерить с помощью электромостовой схемы, в одно из плеч которой включена нить. Эти сигналы-импульсы как по величине, так и по длительности будут пропорциональны количеству детектируемого компонента и его физическим свойствам. На ленте потенциометра они фиксируются в виде системы пиков (см. *5* на рис. 4.15), площади которых корреспондируют с количеством компонента. Линия, относительно которой выписываются пики, называется нулевой, она соответствует прохождению через ячейку катарометра чистого газа-носителя (на рис. не показана). Содержание какого-либо компонента анализируемой смеси определяют из соотношения

$$x_i = S_i / \sum_{i=1}^{n} S_i, \qquad (4.24)$$

где S_i – площадь i-го пика хроматограммы; $\sum_{i=1}^{n} S_i$ – суммарная площадь всех i-х пиков хроматограммы, x_i – концентрация i-го компонента в смеси

Хроматография в ее различных вариантах очень широко используется в нефтепереработке и нефтехимии как аналитический метод и как контрольный метод в промышленной технологии для контроля качества продуктов. Все многообразие областей использования хроматографии перечислить невозможно, но основные из них следующие:

анализ состава природного газа и вторичных углеводородных газов, получаемых в процессе переработки нефти или в нефтехимических процессах;

детализированный анализ углеводородного состава нефти до C_{25} – C_{30} – один из главных методов при изучении генезиса нефти и в геохимических исследованиях;

определение углеводородного состава некоторых важных нефтехимических продуктов, таких как концентраты ароматических углеводородов, мономеры для производства пластмасс и каучуков, жидкие парафины и др.;

имитированная дистилляция нефти и ее фракций с целью получения кривых ИТК путем пересчета хроматограмм в температурную зависимость (см. разд. 2.2.4).

4.3. ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

4.3.1. Хемосорбция

Под термином "хемосорбция" в широком смысле понимается селективное поглощение какого-либо компонента из смеси с образованием химического соединения, легко распадающегося на исходные составляющие при изменении внешних условий (температуры, давления и др.).

Существует три варианта хемосорбционных процессов – хемоадсорбция, хемоабсорбция и хемоэкстракция.

Хемоадсорбция – это адсорбционный процесс, в котором между поглощаемым компонентом и поверхностью твердого адсорбента действуют силы химического взаимодействия (в отличие от физической адсорбции, где действуют дисперсионные силы межмолекулярного взаимодействия).

Образующееся между адсорбентом и адсорбатом комплексное химическое соединение разрушается на стадии десорбции за счет повышения температуры. Хемосорбцию отличает от физической адсорбции величина теплоты адсорбции. Теплота хемоадсорбции достигает сотен килоджоулей на моль вещества, в то время как при физической адсорбции она равна 80–120 кДж/моль, т.е. соизмерима с теплотой конденсации.

В нефтегазопереработке хемоадсорбция нашла ограниченное применение.

Хемоабсорбция – процесс, в котором компонент газовой смеси поглощается жидким абсорбентом, образуя с ним комплексное химическое соединение, которое легко разлагается при повышении температуры (десорбции) с выделением поглощенного компонента. Это один из широко распространенных в нефтепереработке процессов селективного извлечения нежелательных примесей (H_2S, CO_2) из углеводородных газов.

В качестве хемоабсорбентов в этих процессах используют моноэтаноламин (МЭА) – $C_2H_4OHNH_2$, диэтаноламин (ДЭА) – $(C_2H_4OH)_2NH$, дигликольамин (ДГА) – $C_2H_4OH{-}O{-}C_2H_4NH_2$ и раствор поташа – K_2CO_3.

Водный раствор МЭА с сероводородом и диоксидом углерода образует при 35 – 40 °С следующие химические комплексные соединения:

$$2C_2H_4OHNH_2 + H_2S \rightleftarrows (C_2H_4OHNH_3)_2S;$$

$$2C_2H_4OHNH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (C_2H_4OHNH_3)_2CO_3,$$

которые разлагаются при нагревании до 120 – 130 °С.

Раствор поташа с этими веществами также образует химические соединения, разлагающиеся при десорбции на исходные компоненты:

$$K_2CO_3 + H_2S \rightleftarrows KHCO_3 + KHS;$$

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2KHCO_3.$$

На этом основана практически вся промышленная технология очистки природных и заводских углеводородных газов от примесей сероводорода, используемого затем в производстве серы и серной кислоты, а также диоксида углерода.

Хемоэкстракция – это процесс извлечения каких-либо жидких компонентов жидкостью, образующей с этими компонентами химические соединения (в отличие от обычной экстракции, когда происходит лишь селективное растворение извлекаемых компонентов в растворителе).

Хемоэкстракция поэтому значительно эффективней экстракции и позволяет весьма четко выделить извлекаемые компоненты из смеси. Образующиеся при этом соединения, как и в предыдущих случаях, должны быть непрочными, и поэтому в отличие от обычных химических соединений их называют комплексными соединениями, или ассоциатами.

В остальном же (технология, аппаратура) хемоэкстракционные процессы аналогичны экстракционным.

Примером хемоэкстракционного разделения может служить очистка некоторых фракций нефти жидким SO_2, который легко вступает в химические взаимодействия с высокомолекулярными ароматическими углеводородами (сульфирование) и удаляет их.

Жидким диоксидом серы выделяют также диеновые углеводороды C_4 и C_5 из их смесей с другими углеводородами. При этом SO_2 образует с ними моносульфоны (CH_3–CH=CH–CH(CH_3)–SO_2), легко разлагающиеся при 120 – 130 °С на исходные вещества.

Хемоэкстракцией выделяют также изобутилен из смеси углеводородов C_4 с помощью "крепкого" водного раствора серной кислоты. Последняя нашла в нефтепереработке широкое применение как хемосорбент, в частности для выделения металлпорфириновых комплексов из высококипящей части нефти.

4.3.2. Ионный обмен

Процесс ионного обмена относят к разделительным процессам потому, что в результате ионного взаимодействия (реакции) между ионообменниками (обычно твердым телом) и водным раствором ионогенного вещества происходит разделение состава последнего.

Ионообменники обычно представляют собой матрицу с боковыми группами, содержащими способные к обмену катионы или анионы.

В общем виде ионный обмен на примере обмена катиона может быть записан в виде

$$nA_{к}H + M^{n+} \underset{\text{Регенерация}}{\overset{\text{Обмен}}{\rightleftharpoons}} (A_{к})_{n}M + nH^{+}, \qquad (4.25)$$

где $A_{к}$ – боковая группа – носитель катионов, способных к обмену; M – обменивающийся катион из раствора.

Типичный пример ионного обмена – технология приготовления цеолитов, когда после стадии кристаллизации ионы натрия заменяются катионами других металлов (лития, серебра, цезия, лантана), повышающими кислотные свойства активных центров цеолита и увеличивающими их каталитическую активность.

Степень ионного обмена (разделения) можно определить по концентрации (титрованием) выделенных при этом ионов H^{+} или OH^{-} (поскольку ионный обмен – реакция стехиометрическая).

4.4. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ НЕФТИ

4.4.1. Отделение газовой фазы от жидкой

Отделение газовой фазы (пузырьков газа) от жидкой – наиболее частый случай в технологии как добычи, так и переработки нефти. Газонефтяная эмульсия образуется уже в нефтяной скважине и при выходе нефти на поверхность, и одной из первых технологических операций является отделение газа от нефти.

Газопаровая фаза образуется на многих стадиях переработки нефти, поэтому почти всегда встает задача четкого отделения этой фазы от жидкой.

Аппараты, в которых происходит такое разделение, называют газосепараторами, а чаще – просто сепараторами. Отделение газовой фазы от жидкой в них осуществляется в две стадии. На первой – при входе потока в сепаратор за счет большой разницы плотностей основная масса газовой фазы отделяется от жидкой,

и в последней остается небольшая часть эмульгированных пузырьков газа. Второй стадией является отделение этих мелких пузырьков, которое происходит под действием разности подъемной силы (по закону Архимеда) и силы тяжести пузырька, а также силы сопротивления среды (жидкости) всплытию пузырька.

Из баланса этих сил можно найти скорость всплытия пузырьков газа $w_{вс}$:

$$w_{вс} = \sqrt{(4/3)d_п(\rho_ж - \rho_п)g/(\rho_ж \xi)}, \qquad (4.26)$$

где $d_п$ – диаметр пузырька; $\rho_п$, $\rho_ж$ – плотности пара (газа) в пузырьке и жидкости; g – ускорение силы тяжести; ξ – коэффициент сопротивления жидкости, зависящий от ее вязкости.

Значение $w_{вс}$ определяет объем отстойной зоны сепаратора, или время отстоя для отделения газа.

4.4.2. Отделение твердых частиц от газа и жидкости

Дисперсные системы "газ–твердое тело (пыль)" довольно часто встречаются в нефтепереработке. Так, природный газ содержит мелкие частички горных пород, дымовые газы из регенераторов каталитического крекинга и других процессов содержат мелкую (5 – 30 мкм) катализаторную пыль, а также часто выносят катализаторную пыль пары из реакторных устройств.

Применяют следующие **методы отделения мелких твердых частиц от газа** (разделения дисперсных систем "газ–твердое тело").

Простое отстаивание в больших емкостях, основанное на тех же принципах, что и отделение газовых пузырьков от жидкости.

По аналогии с формулой (4.26) скорость осаждения твердой частицы в газе описывается уравнением

$$w_{ос} = \sqrt{(4/3)d_т(\rho_т - \rho_г)g/(\rho_г \xi)}, \qquad (4.27)$$

где $\rho_т$, $\rho_г$ – плотности частицы и газа; $d_т$ – диаметр твердой частицы; $\xi_г$ – коэффициент сопротивления газа.

Такой метод малопроизводителен и поэтому нашел ограниченное применение.

Центробежное отстаивание. Если простое отстаивание осуществляется под действием сил гравитации, то использование центробежной силы, действующей на частицу в газе, позволяет существенно ускорить ее отделение от газа.

Наиболее распространенным аппаратом для центробежного разделения запыленного газа является циклон (рис. 4.17).

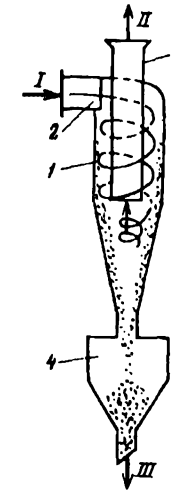


Рис. 4.17. Схема работы циклона:
1 – корпус; *2, 3* – входной и выходной патрубки; *4* – сборник; *I* – запыленный газ; *II* – очищенный газ; *III* – пыль

В циклоне поступающий в него со скоростью 20 – 25 м/с газ закручивается в корпусе, и под действием центробежной силы частицы пыли, имеющие плотность на два порядка выше, чем газ, отбрасываются к стенке корпуса и, накапливаясь, сползают вниз по корпусу в бункер *4*. Очищенный газ из центра этого вихря по трубе *3* выводится из циклона.

Степень очистки газа (отношение количества уловленной пыли к количеству пыли, поступающей с газом на входе в циклон) зависит от диаметра циклона, диаметра частиц пыли и скорости газа. Зависимость степени очистки пыли от размера ее частиц и диаметра циклона иллюстрируют следующие цифры:

Диаметр частиц пыли, мкм	Степень очистки, %, при диаметре циклона, м		
	0,8	0,9	1,0
5	65	50	30
10	90	85	70
20	98	97	96

Для повышения степени улавливания применяют либо циклоны малого диаметра (0,1 – 0,2 м), объединяя их в одну общую батарею, где они по газу работают параллельно, либо циклоны обычного диаметра 0,6 – 0,8 м ставят в 2 или 3 ступени последовательно по газу. Последний из приемов реализуется, в частности, в реакторах и регенераторах установок каталитического крекинга. Батарейные циклоны используют для очистки природных углеводородных газов, а также дымовых газов.

Улавливание пыли в поле высокого напряжения в электрофильтрах (рис. 4.18).

Полость корпуса электрофильтра пластинами *1* разделена на ряд параллельных каналов, в которых рядами висят натянутые нижним грузом коронирующие провода с шагом 0,1 – 0,2 м. Высокое напряжение постоянного тока на этих проводах обусловливает возникновение коронного разряда, ионизирующего окружающий газ, благодаря чему создается поток отрицательно заряженных ионов от провода к положительно заряженным пластинам. Ионы передают свой отрицательный заряд находящимся в газе пылинкам, которые стремятся осесть на пластинках, нейтрализуя при этом свой заряд. Накапливающийся на пластинах слой пыли постепенно утолщается и время от времени сползает в бункер. Иногда для сбрасывания слоя пыли пластины периодически встряхивают с помощью специального механизма. Скорость газа между пластинами обычно 0,5 – 1,0 м/с. Расход электроэнергии небольшой – 0,5–0,8 кВт · ч на 1000 нм^3 газа. Существенное достоинство электрофильтров – малое гидравлическое сопротивление – 0,05 – 0,20 кПа (у циклонов 30 – 80 кПа) и высокая

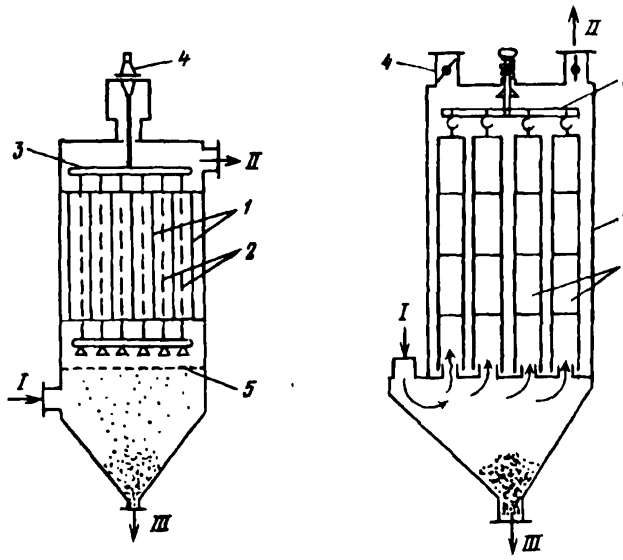


Рис 4 18. Схема электрофильтра:
1 – пылеосадительные электроды (пластины); *2* – коронирующие электроды; *3* – подвеска для электродов; *4* – проходной высоковольтный изолятор; *5* – газораспределительная решетка (обозначения потоков – см. рис. 4.17)

Рис. 4.19. Схема рукавного фильтра:
1 – корпус; *2* – фильтрующие рукава; *3* – подвеска; *4* – патрубок обратной продувки (обозначения потоков – см рис 4 17)

степень очистки – 95 – 100%. Недостаток их – громоздкость и сложность обслуживания.

Электрофильтры нашли широкое применение для очистки дымовых газов из регенераторов установок каталитического крекинга.

Фильтрование газов через матерчатые рукава в рукавных фильтрах (рис. 4.19).

Принцип действия фильтров аналогичен домашнему пылесосу и ясен из рисунка. По мере накопления внутри рукавов уловленной пыли производят их очистку обратной продувкой. Для этого перекрывают поток входящего газа (направляемого в другой параллельно работающий фильтр) и заслонку на выходе газа *II*. Через патрубок *4* продувочным газом создают обратный поток, и пыль сбрасывается в бункер.

Существует и метод очистки рукавов встряхиванием без прекращения подачи газа *I*.

Рукавные фильтры нашли применение в производстве технического углерода (сажи) из нефтяного сырья – для улавливания частиц сажи из потока продуктов сгорания.

Кроме описанных выше четырех сухих методов очистки запыленных газов существует два мокрых способа – скрубберный и пенный.

Скрубберная очистка газа производится в вертикальных аппаратах (скрубберах), сверху которых через оросители (распылительные форсунки) навстречу потоку газа подают улавливающую жидкость (воду), которую затем направляют в отстойники для отделения уловленной пыли. Таким образом, отделение пыли от газа в этом случае осуществляется в две ступени: жидкостью в скруббере, а затем образовавшуюся новую дисперсную систему жидкость–твердое тело разделяют в отстойниках, возвращая очищенную жидкость в скруббер. Уловленная пыль в этом случае удаляется из отстойника в виде шлама, т. е. в пастообразном состоянии.

Пенная очистка газа осуществляется в аппаратах барботажного типа, где запыленный газ проходит через 4–5 ситчатых тарелок, по которым стекает улавливающая жидкость. Последняя затем, как и в случае скрубберной очистки, направляется на отстаивание.

Скрубберная и пенная очистки позволяют достичь высокой (до 100%) степени очистки газа от пыли, однако наличие в них промежуточной жидкости и необходимость повторного разделения новой дисперсной системы делает такую очистку сложной и неудобной. Поэтому мокрые способы очистки применяют тогда, когда непременным условием является полная очистка газа, а улавливаемая пыль вредна по своим свойствам для окружающей среды или должна быть использована повторно.

Разделение дисперсных систем жидкость–твердое тело во многом аналогично разделению систем газ–твердое тело, различие обусловлено лишь тем, что дисперсной средой служит жидкость, а не газ. В основном и в этом случае используют естественный отстой, отстой под действием центробежных сил и фильтрование.

При естественном отстое скорость осаждения определяется уравнением (4.27), где плотность газа $\rho_г$ необходимо заменить плотностью жидкости. При ламинарном режиме движения (что очень часто имеет место в жидкостных отстойниках) для определения скорости осаждения можно пользоваться уравнением Стокса:

$$w_{oc} = d_т^2(\rho_т - \rho_ж)g/18\eta, \qquad (4.28)$$

где η – коэффициент динамической вязкости жидкости, Па с.

Жидкостные отстойники нашли более широкое применение в технологических процессах как при добыче нефти, так и при

ее переработке (например, в мокрых способах пылеочистки газа).

Для разделения систем жидкость–твердое тело под действием центробежных сил используют гидроциклоны и центрифуги.

Гидроциклоны по принципу действия аналогичны газовым циклонам и отличаются от них лишь конструктивно (меньше диаметры – до 0,1 м, массивнее стенки) и параметрами режима (высокое давление – до нескольких мегапаскалей).

Центрифуги – общеизвестные аппараты для разделения суспензий и для отделения твердых частиц от жидкости – могут быть осадительными и фильтрующими. В промышленных условиях центрифуга использовалась, например, для отделения комплекса карбамида от углеводородной части дизельного топлива.

Фильтрование – один из широко распространенных приемов разделения систем жидкость–твердое тело, как при проведении аналитических работ, так и в промышленной технологии.

В процессе фильтрования жидкость (фильтрат) проходит сквозь фильтрующую перегородку (бумагу, ткань, сетку, керамику), а твердые частицы задерживаются на этой перегородке в виде осадка, толщина которого нарастает во времени. Соответственно будет снижаться во времени пропускная способность фильтра и скорость фильтрации

$$w_{\Phi} = \mathrm{d}V/F\mathrm{d}\tau = \Delta P/R, \qquad (4.29)$$

где V – объем фильтрата, м^3/с, F – поверхность фильтра, м^2, τ – время, с, ΔP – перепад давления на фильтре, Па, R – сопротивление фильтрующей перегородки с осадком, Па с/м, w_{Φ} – скорость фильтрования

В промышленности используют фильтрование в 2-х режимах – при постоянном перепаде давлений и при постоянной скорости фильтрования.

Фильтрование с постоянным перепадом давлений (вакуумные фильтры и фильтры с постоянным давлением над фильтрующей перегородкой) работают с переменной скоростью фильтрации и периодической или непрерывной выгрузкой осадка.

Простейшим примером первого является нутч-фильтр (рис. 4.20) с постоянным уровнем суспензии над фильтрующей перегородкой и отсосом через нее фильтрата с помощью вакуума По мере накопления осадка и падения скорости фильтрации почти до нуля подачу суспензии прекращают, осадок на перегородке отсасывают до сухости и выгружают. Затем операции повторяют вновь. Этот метод особенно широко используют в лабораторной технике для отделения комплекса карбамида, кри-

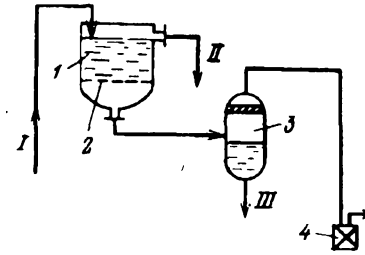


Рис. 4.20. Схема работы нутч-фильтра:
1 – сосуд постоянного уровня; *2* – фильтрующая перегородка; *3* – приемный вакуумный сосуд для фильтрата; *4* – вакуумный насос; *I* – исходная суспензия; *II* – избыток суспензии; *III* – фильтрат

сталлов парафина, цеолита или катализатора от суспензии и т. д.

Схема вакуумного барабанного фильтра приведена на рис. 4.21.

Барабан с фильтрующей тканью на его внешней поверхности вращается (0,5 – 1,5 об/мин) в герметичном кожухе, внизу которого поддерживается определенный уровень суспензии. Между фильтрующей тканью и поверхностью барабана имеется кольцевая полость, которая разделена продольными перегородками *3* на 30 секций, не соединенных между собой и функции которых меняются в зависимости от того, где находится в данный момент секция. При прохождении секций через слой суспензии происходит фильтрование (отсос фильтрата через ткань и патрубки *4*). При выходе из слоя суспензии слой осадка на ткани промывается холодным растворителем от остатка фильтрата *5*, а затем подачей под ткань азота под небольшим избыточным (30 – 50 кПа) давлением лепешка отслаивается от ткани и срезается пластиной ("ножом") *6* в шнек *7*. Переключение операций происходит с помощью специальной распределительной головки *8* на валу барабана.

Такие фильтры широко используют для отделения кристаллов парафина и церезина при депарафинизации нефтяных фракций, при карбамидной депарафинизации топлив, а также в производстве катализаторов и цеолитов для разделения водных суспензий.

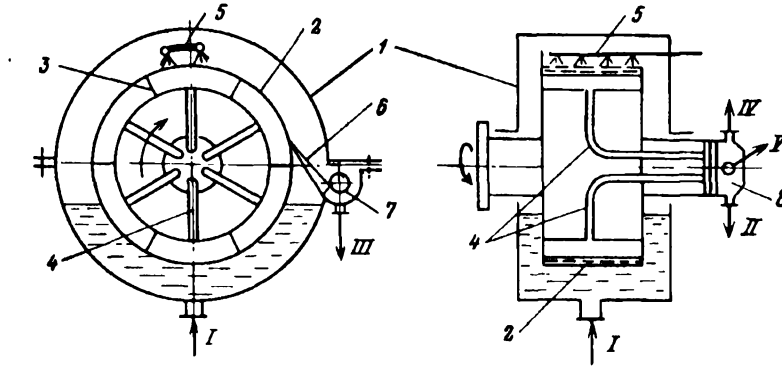


Рис. 4.21. Схема барабанного вакуум-фильтра:
1 – корпус; *2* – сетчатый барабан с фильтрующей тканью; *3* – перегородки секций барабана; *4* – отводные трубы из секций; *5* – коллектор подачи промывной жидкости; *6* – нож для съема твердой лепешки парафина с ткани; *7* – шнек; *8* – распределительная головка; *I* – исходная суспензия, *II* – фильтрат; *III* – осадок (парафин); *IV* – промывная жидкость; *V* – отсос к вакуум-насосу

Фильтры, работающие в режиме постоянной скорости фильтрования (при непрерывно повышающемся давлении над фильтрующей перегородкой), используют в нефтепереработке реже. Примером может являться фильтр-пресс – пакет из нескольких десятков рам (1 × 1 м) с фильтрующими перегородками на них, собранный в единый аппарат. Суспензия параллельно поступает на каждый такой элемент (раму) фильтра и фильтруется. По мере роста слоя осадка давление на входе в пресс вначале быстро растет, а затем меняется незначительно. Через определенное время фильтр-пресс разбирают и осадок выгружают с каждой рамы.

4.4.3. Отделение капель жидкости от газа и жидкости

Разделение дисперсной системы газ–жидкость, в которой дисперсной фазой являются капли жидкости, называют каплеулавливанием, а соответствующие устройства – каплеуловителями.

Принципы каплеулавливания состоят в том, чтобы на пути потока газа были созданы условия для столкновения капель с твердой поверхностью, на которой они бы осаждались. Чем больше такая поверхность в единице объема, тем выше степень очистки газа от капельной жидкости. Поэтому для улавливания капель обычно используют пакеты из плотно уложенной тонкой сетки петлевой ("чулочной") вязки из проволоки диаметром 0,1 – 0,2 мм. Такие пакеты толщиной 100 – 200 мм имеют большую удельную поверхность и способны на 98 – 99% отделить капли жидкости от газа.

Варианты исполнения таких каплеуловителей приводятся в гл. 12 на рис. 12.15. Отличие их в том, что в случае "А" уловленная жидкость стекает навстречу потоку газа, а в других случаях – организованно собирается в сборных желобах и, минуя контакт с газом, отводится. Такие системы каплеулавливания используются почти во всех сепараторах, где отделяется газ от жидкости и в ректификационных колоннах над вводом сырья для того, чтобы предотвратить занос капель жидкой фазы сырья на укрепляющие тарелки колонны.

Дисперсные системы жидкость–жидкость образуются в случае несмешивающихся жидкостей (эмульсии вода в нефти, кислота в углеводородной жидкости и др.) и их разделение является часто важнейшим элементом технологии (подробно см. гл. 7).

Разделение систем жидкость–жидкость также основано на явлениях отстаивания (гравитационного или центробежного) с наложением внешних условий, способствующих интенсифика-

ции разделения (добавка деэмульгаторов, наложение переменного электрического поля и др.).

При естественном отстое для таких систем справедливы приведенные ранее уравнения (4.27, 4.28) с соответствующей заменой плотностей. Обычно отстойники гравитационного типа используют для нестойких водных эмульсий (например, бензин – вода), отстой воды из которых занимает немного времени (5 – 10 мин). Для дисперсных же систем, образующих стойкие эмульсии (см. разд. 3.11) и частицы воды которых не превышают 100 мкм, отстой воды интенсифицируется следующими факторами:

повышение температуры эмульсии до 140 – 160 °С, с тем чтобы снизить вязкость нефти и ее плотность. При этом скорость осаждения [см. уравнение (4.28)] существенно растет. Для того чтобы при такой температуре не вскипала вода, давление поддерживают не ниже 0,8 МПа;

добавка в эмульсию деэмульгатора (в количестве 10–100 г/т) – поверхностно-активного вещества, разрушающего сольватную оболочку вокруг капель воды и создающего, таким образом, благоприятные условия для слияния и укрупнения капель при их столкновении. Скорость осаждения капель зависит от квадрата их диаметра;

прохождение эмульсии через зону электрического поля переменного высокого напряжения (2 – 3 кВ/см), создающего динамические колебания капель воды между электродами с частотой 50 $с^{-1}$ и интенсифицирующего взаимные соударения и слияния (укрупнения) капель.

Под действием этих факторов удается за короткий промежуток времени настолько укрупнить диспергированные капли, что дальнейшее гравитационное их осаждение также не занимает много времени.

Разделение эмульсий нефть – вода возможно также с помощью насадочных фильтров, заполненных материалами с избирательной смачиваемостью водой (песок, древесная стружка и др.).

Глава 5

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ И ХАРАКТЕРИСТИКА ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

5.1. СИСТЕМЫ КЛАССИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ

К природным энергоносителям относят вещества, добываемые из недр Земли или с ее поверхности и состоящие в основном из двух горючих элементов – углерода и водорода.

Общий их перечень очень разнообразен – от природного газа до каменных углей – и характеризуется следующими усредненными показателями:

Физическое состояние	Наименование	Содержание, %(мас.)			Соотношение H : C в горючей массе	Теплота сгорания, МДж/кг
		горючая масса	примеси	зола		
Газообразное	Природный газ	99,5	0,5	–	0,3	45
Жидкое	Газовый конденсат	99,0	1,0	–	0,17	42,5
	Нефть легкая	98,9	1,0	0,1	0,16	42,0
	Нефть средняя	97,35	2,5	0,15	0,15	41,5
	Нефть тяжелая	95,8	4,0	0,2	0,15	41,0
Полутвердое	Нефть сверхтяжелая	93,6	6,0	0,4	0,14	40,0
Твердое	Природные нефтебитумы	91,0	8,0	1,0	0,13	39,0
	Сланцы	13	17	70	0,12	32
	Торф	48	11	41	0,10	24
	Бурый уголь	37	28	35	0,07	28
	Антрацит	81	4	15	0,02	35

На XI Международном нефтяном конгрессе была предложена единая классификация всех видов природных энергоносителей по трем признакам – агрегатное состояние, плотность и вязкость. По этой классификации все нефти делят на 4 категории – легкие, средние, тяжелые и сверхтяжелые, плотность которых соответственно составляет 870, 870 ÷ 920, 920 ÷ 1000 и выше 1000 кг/м^3, а вязкость не превышает при нормальных условиях 10 Па · с.

К природным нефтебитумам отнесены органические вещества с вязкостью горючей массы более 10 Па · с.

Если легкие, средние и тяжелые нефти считаются традиционными энергоносителями, технология очистки и переработки которых общеприняты, то сверхтяжелые (высоковязкие) и природные нефтебитумы как при их добыче, так и при переработке требуют особых, нетрадиционных методов, о чем будет сказано далее в главах 7 и 10.

Попытки оценивать все многообразие добываемых человеком нефтей какой-то единой системой критериев были предприняты еще в 1907 г. Гефером. За истекшее время было предложено множество таких систем, однако ни одна из них пока не обладает признаками универсальности.

Все эти системы по основополагающим признакам классификации относят [35, 1] к трем группам – химические, геохимические и технологические.

Химические классификации основываются на различиях химического состава нефтей или их определенных фракций.

По одной из таких классификаций за основу взято число атомов углерода, приходящихся в усредненной молекуле на алифатические радикалы, нафтеновые и ароматические циклы, и по этому признаку нефти делятся на 7 групп. Кроме того, по содержанию в них серы, смол, асфальтенов, парафина и легких фракций предусматривается 12 подгрупп.

По другой классификации в качестве определяющих признаков приняты: плотность нефти, содержание в ней серы и отношение содержания алканов и ароматических углеводородов к циклоалканам. По плотности нефти разделены на 4 группы (легкие, средние, тяжелые и очень тяжелые), а по содержанию серы – на 3 (малосернистые, сернистые и высокосернистые). В каждой из этих групп химический состав учитывается упомянутыми выше соотношениями количеств групп углеводородов.

В США была разработана классификация, базирующаяся также на взаимосвязи их плотности и углеводородного состава. Поскольку последний для нефти в целом определить невозможно, в качестве базовых были взяты две средние фракции нефти: одна, кипящая при атмосферном давлении в пределах 250 – 275 °С, а другая – более тяжелая, кипящая в интервале 275 – 300 °С, но при остаточном давлении 40 мм рт. ст. (5,3 кПа).

По этой классификации, если плотность фракции 250–275 °С равна или ниже 0,825, нефть относят к парафиновой, если 0,860 и более – к нафтеновой. Между этими значениями – промежуточные нефти. Для фракции 275 – 300 °С границами плотностей парафиновых и нафтеновых нефтей приняты 0,876 и ниже и 0,934 и выше. Всего по этой классификации определено 7 типов нефтей: парафиновая; парафиново-промежуточная; промежуточно-парафиновая; промежуточная; промежуточно-нафтеновая; нафтеново-промежуточная; нафтеновая.

Примерно в таком же направлении, но более полная (и значительно более сложная) классификация была предложена в [61, 62]. Авторы [62] сочетают две подклассификации: одну – по физико-химическим характеристикам, другую – по углеводородному составу.

В качестве физико-химических параметров классификации приняты:

плотность: очень легкие нефти ($\rho_4^{20} \leq 0{,}8$); легкие (0,8–0,84); средние (0,84 – 0,88); тяжелые (0,88 – 0,92) и очень тяжелые (> 0,92);

содержание светлых фракций, выкипающих до 360 °С: с низким содержанием [до 25% (мас.)], средним (25 – 50%), высоким (50 – 75%) и весьма высоким (75 – 100%);

содержание серы: малосернистые [содержание серы 0,05% (мас.)]; средней сернистости (0,5 – 1,0%); сернистые (1 – 3%) и высокосернистые (> 3%);

содержание смолисто-асфальтеновых веществ: малосмолистые [до 10% (мас.) асфальтосмолистых]; смолистые (10 – 20%) и высокосмолистые (20 – 35%);

содержание твердого парафина: малопарафинистые [до 5% (мас.) парафина]; парафинистые (5 – 10%) и высокопарафинистые (более 10%).

В классификации по углеводородному составу нефти разделены на 16 классов:

Класс нефти	Содержание, %(мас.)		
	алканы	циклоалканы	арены
Ароматическая	0 – 25	0 – 25	50 – 75
Существенно-ароматическая			75 – 100
Ароматически-нафтеновая		25 – 50	25 – 50
Нафтено-ароматическая			50 – 75
Нафтеновая		50 – 75	0 – 25
Ароматически-нафтеновая			25 – 50
Существенно-нафтеновая		75 – 100	0 – 25
Ароматически-метановая	25 – 50	0 – 25	25 – 50
Метано-ароматическая			50 – 75
Нафтено-метановая		25 – 50	0 – 25
Ароматически-нафтено-метановая			25 – 50
Метано-нафтеновая		50 – 75	0 – 25
Метановая	50 – 75	0 – 25	0 – 25
Ароматически-метановая			25 – 50
Нафтено-метановая		25 – 50	0 – 25
Существенно-метановая	75 – 100	0 – 25	0 – 25

Геохимические классификации имеют в своей основе теории нефтеобразования. Формирование нефти как химического вещества в недрах Земли связано, с одной стороны, с природой (химическим составом) материнского вещества, из которого началось нефтеобразование, а с другой стороны – с воздействиями внешних факторов (температура, давление, присутствие химически активных горных пород и др.).

Однако в вопросах нефтеобразования до настоящего времени нет единой точки зрения, и поэтому появление геохимических классификаций нефтей часто является следствием систематизации определенных признаков в рамках одной из теорий происхождения нефтей.

По одной из таких классификаций, предложенной А.Ф. Добрянским, определяющими факторами деления нефтей служат геохимические условия преобразования исходного нефтематеринского вещества, причем считается, что вначале образуется нефть нафтенового основания, а под влиянием термокаталитических процессов в окружающих породах она превращается в нефти парафинового основания, т. е. идут их облегчение и метанизация.

По другой системе геохимической классификации, предложенной Г.П.Курбским и др., определяющими химический состав нефти факторами считаются процессы адсорбции, выветривания, осернения и окисления.

Наиболее законченной можно считать сейчас геохимическую классификацию по А.А.Петрову. В ней исходными позициями является содержание в нефти реликтовых углеводородов, т. е. соединений, общих по своему химическому строению с органическим нефтематеринским веществом. Они считаются в этом случае как бы биологическими метками нефти. В частности, в качестве таких реликтовых углеводородов приняты изопреноидные алканы от $C_{14}H_{30}$ до $C_{25}H_{52}$, а деление нефтей по группам ведется на основе их соотношений с алканами нормального строения.

Для количественной оценки типов нефтей введены следующие критерии:

$$K_i = i/П; \tag{5.1}$$

$$П_ф = П/N_ф; \tag{5.2}$$

$$i_ф = i/N_ф, \tag{5.3}$$

где i – сумма высот пиков пристана (тетраметилпентадекана – $C_{19}H_{40}$) и фитана (тетраметилгексадекана – $C_{20}H_{42}$) по хроматограмме нефти; $П$ – сумма высот пиков нормального гептадекана ($C_{17}H_{36}$) и нормального октадекана ($C_{18}H_{38}$) по той же хроматограмме; $N_ф$ – циклоалкановый фон хроматограммы, т. е. "горб" неразделенных углеводородов, на котором проявляются пики i и $П$.

Деление нефтей по А.А.Петрову на 4 типа соответствует следующим значениям критериев классификации (в скобках указаны наиболее предпочтительные значения):

Тип нефти	K_i	$t_ф$	$П_ф$
$А^1$	0,95 – 2,5	0,2 – 20	4 – 70
	(0,2 – 1,0)	(3 – 10)	(6 – 15)
$А^2$	2,5 – 100	3 – 20	0,1 – 6,0
	(5 – 50)	(5 – 10)	(0,5 – 4,0)
$Б^1$	–	–	–
$Б^2$	–	0,1 – 15	–
		(0,5 – 8,0)	

Технологические классификации обычно преследуют прикладные цели и часто носят (как и геохимические) ведомственный характер. В основу их положены признаки, имеющие значения для технологии переработки нефти или получения того или иного ассортимента продуктов.

Не останавливаясь на многообразии таких классификаций за рубежом, рассмотрим принятую в России технологическую классификацию (с 1967 г. по 1980 г. – ГОСТ 912–66, а с 1980 г – ОСТ 38.1197–80). По этой классификации приняты 5 классификационных признаков деления нефтей:

содержание серы (класс нефти);

содержание светлых фракций до 350 °С (тип нефти);

потенциальное содержание базовых масел (группа нефти);

качество масел по индексу вязкости (подгруппа нефти);

содержание твердых парафинов (вид нефти).

По этим признакам регламентированы следующие классификационные нормы:

Класс нефти	Содержание серы, %(мас)			
	нефть	бензин (н к – 180 °С)	авиационный керосин (120–240 °С)	дизельное топливо (240–350 °С)
1 (малосернистая)	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,2
2 (сернистая)	0,51 – 2,0	≤ 0,1	≤ 0,25	≤ 1,0
3 (высокосернистая)	> 2,0	> 0,1	> 0,25	>1,0

Тип нефти	Содержание фракций до 350 °С, %(мас)
1 (легкая)	≥ 55,0
2 (средняя)	45 – 54,9
3 (тяжелая)	< 45

Группа нефти	Потенциальное содержание базовых масел, %(мас)	
	на нефть	на мазут (фр 350 °С)
1	> 25	> 45
2	15 – 24,9	45
3	15 – 24,9	30 – 44,9
4	< 15	< 30

Подгруппа нефти	Индекс вязкости масел
1	> 95
2	90 – 95
3	85 – 90
4	< 85

Вид нефти	Содержание парафина, %(мас.)	Требования по депарафинизации	
		не требуется	требуется
1 (малопарафинистая)	≤ 1,5	Для получения реактивного и дизельного топлив и дистиллятных базовых масел	–
2 (парафинистая)	1,51 – 6,0	Для получения реактивного и летнего дизельного топлив	Для получения зимнего дизельного топлива и дистиллятных базовых масел
3 (высокопарафинистая)	> 6,0	–	Для получения реактивного и дизельного топлив и дистиллятных базовых масел

Как видно из этих норм по содержанию серы и парафина, требования касаются не только нефти, но и качества наиболее употребительных топлив (и базовых масел), причем определяющим для отнесения нефти к тому или иному классу или виду являются требования по дистиллятам. Например, если нефть содержит 0,48% (мас.) серы, а во фракции 120 – 240 °С серы содержится 0,15%, то нефть относится ко второму классу. И наоборот, если, например, в нефти содержание серы составляет 0,6%, а во всех дистиллятах оно укладывается в нормы первого класса, то нефть относят к первому классу.

Как уже отмечалось, такая классификация нефтей существует и успешно используется в отечественной нефтеперерабатывающей промышленности более 20 лет.

Шифр нефти по этой классификации записывается пятизначным числом с точками. Например, 1.2.2.1.3 – малосернистая нефть, со средним содержанием светлых дистиллятов, с достаточно высоким содержанием высокоиндексных масел и высоким содержанием парафина; 3.2.3.4.1 – высокосернистая нефть, со средним содержанием светлых дистиллятов, с низким содержанием низкокачественных масел и малым содержанием парафина.

Шифр нефти является как бы ее технологическим паспортом, определяющим направление ее переработки (на топлива или

масла), набор технологических процессов (сероочистка, депарафинизация) и ассортимент конечных продуктов.

Описанная технологическая классификация базируется на массиве данных, получаемых в результате исследования нефтей. Эти исследования по принятой ранее в нашей стране системе вели несколько отраслевых и академических НИИ, за которыми были закреплены определенные нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие регионы страны. При этом исследовались новые образцы нефтей из разведочных скважин, товарные нефти определенного месторождения, товарные нефтесмеси, поступающие на переработку на новые нефтеперерабатывающие заводы или действующие, если состав нефтесмеси изменялся. В настоящее время эта система разрушена и исследования ведутся по контрактам с каждым НИИ отдельно.

Для того чтобы результаты исследований методически были едины, их ведут по унифицированным программам (№ 1 и № 2) исследования нефтей. По программе № 1, наиболее обширной (около 1000 анализов), исследуют новые нефти, имеющие большое промышленное значение или уникальные по составу, а по программе № 2 (сокращенной) – нефти разведочных скважин. Каждые 5 лет эти программы уточняются на отраслевых конференциях и вновь утверждаются с внесением в них необходимых дополнений или изменений [16, 63].

К примеру, программа № 1 включает:

определение физико-химических характеристик нефти;

перегонку нефти на узкие 10-градусные фракции и определение физико-химических характеристик этих узких фракций;

перегонку нефти на узкие 10– 20-градусные фракции, компаундирование из них различных нефтепродуктов (бензины: сырье для риформинга, керосины различного назначения, дизельные топлива, сырье крекинга, масляные дистилляты и остаточные продукты) и определение физико-химических характеристик всех этих нефтепродуктов;

определение суммарного потенциального содержания светлых нефтепродуктов;

физико-химическую характеристику остатков разной глубины отбора от нефти;

определение выхода кокса при коксовании остатков;

установление возможности получения битума;

установление потенциального содержания и физико-химических свойств базовых масел в остатке нефти выше 350 °С;

определение шифра нефти.

Из всех перечисленных разделов программы остановимся на двух вопросах, имеющих важное технологическое зна-

чение, – определение потенциальных содержаний светлых нефтепродуктов и масел.

Потенциальное содержание светлых нефтепродуктов. При перегонке нефти в стандартных условиях на АРН-2 мы получаем кривую ИТК (состав по ИТК), по которой можно установить выход любых фракций (бензиновых, керосиновых, дизельных и др.). Этот выход [в %(мас.)] принято называть потенциальным содержанием данной фракции в нефти, а суммарный выход фракций до 350 °С – *потенциальным содержанием суммы светлых фракций* в нефти $П_{св}^{ф}$.

На практике при переработке нефти имеет значение не то, сколько светлых фракций выкипает в нефти при ее перегонке на АРН-2, а то, сколько светлых нефтепродуктов товарного качества можно получить из нефти при перегонке ее в промышленных условиях. В этом случае характеристикой нефти является *потенциальное количество суммы светлых нефтепродуктов*, которое можно получить из данной нефти $П_{св}^{нп}$.

Величина $П_{св}^{нп}$ зависит не только от качества нефти (в частности, типа нефти), но и от того, какой ассортимент светлых нефтепродуктов реально получают из нефти. Типичными являются следующие ассортименты:

бензин – авиационный керосин – дизельное топливо (летнее)– мазут;

бензин–дизельное топливо (зимнее) – дизельное топливо (летнее) – мазут;

бензин–дизельное топливо (летнее) – мазут.

Существуют методики определения $П_{св}^{нп}$, разработанные ВНИИ НП, БашНИИ и ГрозНИИ (описание их см. гл. 8), первый этап которых включает несколько перегонок нефти на АРН-2, накопление узких 10 – 20-градусных фракций и затем компаундирование из них раздельно бензина, авиационного керосина и дизельных топлив (летнего и зимнего), удовлетворяющих по своему качеству трем–четырем основным требованиям по ГОСТ на эти топлива.

Потенциальное содержание масел. Оно является классификационным признаком нефти и его определение производят следующим образом.

Навеску нефти подвергают деасфальтизации, после чего ее вводят в колонку, заполненную силикагелем. Затем подают в эту же колонку алифатический растворитель – легкую бензиновую фракцию 40 – 70 °С (петролейный эфир) – и вытесняют из нее

парафинонафтеновую группу углеводородов. Затем в ту же колонку подают определенное количество бензола и вытесняют адсорбированные на силикагеле легкие и средние ароматические углеводороды, отбирая их снизу колонки в виде 10 – 20 фракций по объему. После этого в колонку вводят третий вытеснитель – спиртобензольную смесь – и вытесняют адсорбированные на силикагеле тяжелые ароматические углеводороды и смолы (также 10 – 20 фракций). Из всех фракций отпаривают растворители и затем их комбинируют с парафинонафтеновой фракцией так, чтобы получить (по коэффициенту лучепреломления) химический состав масла, отвечающий требованиям норм. Максимальный выход такого масла принимается за потенциальное содержание.

5.2. НЕФТЯНЫЕ ТОПЛИВА

Известно, что основное использование нефти – это производство топлив и масел (700 – 800 кг из каждой тонны нефти), что в первую очередь обусловлено огромными преимуществами нефтяных топлив перед другими их видами. К этим преимуществам относятся высокая теплота сгорания (40–43,5 МДж/кг), малая зольность (сотые доли процента), простота транспортировки, заправки (погрузки) и хранения, легкость регулирования расхода и процесса горения, и др.

Основное общее требование к нефтяным топливам заключается в том, что их физико-химические свойства должны соответствовать параметрам потребителя (ДВС, печные устройства и т. д.), климатическим условиям эксплуатации и минимальному загрязнению окружающей среды, что отражается в соответствующих стандартах на топлива.

Эти требования обеспечиваются главным образом природным химическим составом нефти и технологией получения из нее топлива, а также вводом соответствующих присадок.

Природный химический состав нефти определяет требуемые стандартами физико-химические свойства только реактивного топлива ТС-1, осветительных керосинов и некоторых нефтяных растворителей; для всех остальных товарных топлив он лишь частично влияет на основные показатели качества.

Технология получения товарных топлив играет существенную роль в обеспечении вышеупомянутых требований к ним. Речь идет о технологических процессах, направленно изменяющих химический состав соответствующих топливных фракций (см. гл. 9), – о каталитическом риформинге, гидроочистке, депарафинизации, каталитическом крекинге и др. Важной стадией техно-

логии получения топлив является заключительная – компаундирование, т. е. смешение нескольких компонентов с целью подбора требуемых стандартом на данное топливо показателей, таких как плотность, фракционный состав, групповой химический состав, вязкость, содержание серы, температуры застывания и вспышки, кислотность и др.

Ввод присадок – это окончательная доводка свойств топлива, которые не могут быть обеспечены предыдущими стадиями.

Присадки – это специальные химические вещества, добавка которых в очень малых количествах позволяет изменить одно или несколько эксплуатационных свойств топлив при их применении у потребителя.

В соответствии с предложенной в [115] классификацией все присадки делят на две группы – стабилизаторы и модификаторы.

Стабилизаторы – это присадки, позволяющие сохранить (стабилизировать) физико-химические свойства топлив, приобретенные ими в результате первых двух стадий, упомянутых выше.

Модификаторы – это присадки, ввод которых позволяет изменить (модифицировать) топлива или придать им новые свойства и довести последние до требований стандарта. По механизму действия модификаторы разделяют на присадки радикального и коллоидно-химического действия.

Ниже перечислены основные из присадок этих групп с указанием (в скобках) диапазона возможных концентраций их в топливах [в %(мас.)]:

стабилизаторы:	антиокислительные (0,002 – 0,100); деактиваторы металлов (0,003 – 0,005); биоцидные (0,0001 – 0,010);
модификаторы радикального действия:	антидетонаторы (0,05 – 0,30); повышающие цетановое число (0,25 – 2,0); противодымные (0,25 – 0,50); противонагарные (0,003 – 0,020);
коллоидно-химического действия:	противоизносные (0,001 – 0,050); противокоррозионные и защитные (0,0008 – 0,0050); моющие и диспергирующие (0,001 – 0,100); депрессорные (0,01 – 1,50); антистатические (0,0001 – 0,0100); противообледенительные (0,05 – 0,5).

В каждый вид нефтяного топлива добавляют свой набор (от одной до пяти) присадок, о чем будет упомянуто ниже при характеристике топлив.

К основным топливам, получаемым из нефти, относятся:

углеводородные газовые топлива – природный газ (C_1 – C_2) или сжиженный газ (C_3 – C_4);

бензины (фр. 30 – 180 или 30 – 195 °С) – авиационные и автомобильные;

авиационные керосины (фр. 140 – 230 или 190 – 315 °С);

тракторный керосин (фр. 100 – 300 °С);

дизельные топлива (150 – 320 или 180 – 360 °С);

газотурбинные топлива для стационарных и транспортных ГТУ;

печные бытовые топлива – для бытовых коммунальных печей;

котельные топлива – для топок и печей энергоустановок, металлургии, химической промышленности и др.;

нефтяной кокс (если он используется в энергоустановках).

Существует Международная классификация нефтяных топлив (стандарт ISO 8216–86), по которой весь этот класс топлив обозначают буквой F (Fuel), а далее по видам – соответствующей буквой:

G – газообразные топлива (C_1 – C_2);

L – сжиженные газы (C_3 – C_4), используемые как топлива;

D – дистиллятные топлива (от бензина до газотурбинных топлив);

R – остаточные топлива (котельные);

C – нефтяной кокс, используемый как топливо.

По области применения все топлива маркируют следующим образом: S – топлива для стационарных и M – для морских двигателей.

В соответствии с этим стандартом топливо может быть обозначено, например, как ISO-F-DMT-3 (последняя буква и цифры после нее обозначают уровень качества топлива).

5.2.1. Углеводородные газовые топлива

Сырьем для получения углеводородных газовых топлив являются природный газ или сжиженные нефтяные газы.

Природный газ после очистки и осушки на промыслах направляют потребителям по магистральным газопроводам и используют как печное или моторное топливо.

В первом случае они применяются главным образом как коммунальный бытовой газ (ГОСТ 5542–50) в газовых бытовых плитах, в технологических печах (хлебопечение, сушка молока и фруктов и т. д.), а также как промышленный топочный газ в теплоэнергетике, металлургии и т. д.

Как моторное топливо природный газ используют в сжатом до 20 МПа состоянии. Для этого обустраивают специальные компрессорные газозаправочные станции.

Сжатый природный газ (СПГ) заправляют в 10 – 12 специальных баллонов, имеющихся в автомобиле (автобусе), он имеет неплохие моторные свойства: $ОЧ_м = 100 \div 105$, теплота сгорания $Q_p^н = 35 \div 36$ МДж/нм^3 (около 45 МДж/кг).

Недостатки при применении его в качестве моторного топлива – большая масса баллонов на автомобиле, снижение мощности двигателя на 10–12% из-за меньшей массы засасываемого в цилиндр горючего вещества и обеднение за счет этого топливовоздушной смеси.

Сжиженный нефтяной газ – пропан-бутановая фракция, ее получают при фракционировании попутных нефтяных газов или заводских вторичных углеводородных газов. При обычной температуре в сжиженном состоянии этот газ находится под давлением 1,0 – 1,4 МПа.

СНГ используют как печное и моторное топливо.

Существует три марки сжиженного газа как моторного топлива (ГОСТ 20448–75) – смесь пропан-бутан техническая (зимняя и летняя) и бутан технический, состав которых см. табл. 6.6 (гл. 6).

Сжиженный нефтяной газ имеет также высокое октановое число (95 – 102) и теплоту сгорания 45 – 47 МДж/нм^3. Как и сжатый природный газ, он является экологически относительно чистым топливом и применяется как резервное топливо на конвертируемых ДВС. При переходе с бензина на сжиженный газ у этих двигателей по тем же причинам снижается на 6 – 8% мощность и соответственно увеличивается на 10 – 12% удельный расход топлива.

5.2.2. Бензины

Товарные бензины не являются фракцией, выделенной непосредственно из нефти (рис. 5.1). Они являются смесью компонентов (фракций), полученных непосредственно из нефти на АВТ путем термокаталитических превращений нефтяных дистиллятов, с тем чтобы обеспечить требуемые химический состав, октановое число, а также другие показатели качества определенной марки бензина. Ниже приведен примерный групповой углеводородный состав бензиновых компонентов, получаемых этими (см. рис. 5.1) процессами [в %(мас.)]:

Группы углеводородов	ПДН	КНО	КК	КР
Ароматические	3 – 10	12 – 26	20 – 25	30 – 50
Нафтеновые	12 – 30	5 – 10	15 – 20	5 – 10
Парафиновые	60 – 70	40 – 50	40 – 50	20 – 40
Олефиновые	< 1	20 – 30	20 – 25	< 1

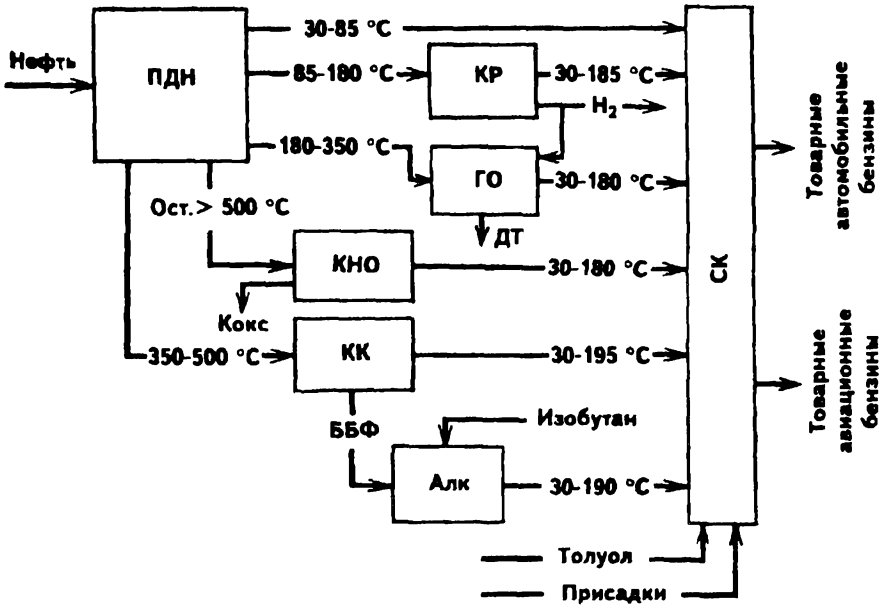


Рис 5 1 Упрощенная схема получения товарных бензинов

ПДН – первичная дистилляция нефти (АВТ), КР – каталитический риформинг (ароматизация), ГО – гидроочистка, КНО – коксование нефтяных остатков, КК – каталитический крекинг, Алк – алкилирование изобутана бутиленами, СК – станция компаундирования, ДТ – гидроочищенное дизельное топливо, ББФ – бутан-бутиленовая фракция (цифры на линиях – пределы кипения фракций)

Все они имеют разные октановые числа – от 65 – 70 (для бензиновой фракции ПДН) до 90 – 95 (для бензина КР). При приготовлении товарных бензинов берут базовый компонент (бензиновую фракцию каталитического крекинга или каталитического риформинга с октановыми числами примерно 79 и 75 моторным методом), к нему добавляют одну или несколько высокооктановых неароматических добавок (например, изопентан или алкилат – концентрат изооктанов с октановым числом 89 моторным методом), а также ароматические углеводороды (например, толуол, имеющий октановое число 100). Варьированием доли этих компонентов в смеси достигают требуемого октанового числа товарного бензина и его фракционного состава. В полученную смесь вводят также присадки – антиокислительные и антидетонационные. За рубежом в авиабензины добавляют также антистатические и противообледенительные присадки.

Бензины вырабатываются для наземного и воздушного транспорта – автомобильные и авиационные.

Таблица 5.1. **Показатели качества бензинов**

Показатель	Автомобильные				Авиационные	
	А-76		Аи-93		Б-91	Б-70
	лето	зима	лето	зима	115	
Октановое число, не менее:						
моторным методом	76	76	85	85	91	70
исследовательским методом	–	–	93	93	95	–
Содержание свинца, г/л	0,24	0,24	0,5	0,5	2,5*	–
Фракционный состав, °С:						
начало кипения, не ниже	35	–	35	–	40	40
10%(об.) выкипает, не выше	70	55	70	55	82	88
50%(об.), "	115	100	115	100	105	105
90%(об.), "	180	160	180	160	145	145
конец кипения	195	185	195	185	180	180
Давление насыщенного пара, кПа, не менее	66,7	66,7–93	66,7	66,7–93	29,3	–
Кислотность, мг КОН/100 л, не более	3	3	3	3	1	1
Содержание смол, мг/100 мл, не более	5	5	5	5	–	–
Содержание серы, %(мас.), не более	0,1	0,1	0,1	0,1	0,05	0,05
Теплота сгорания, МДж/кг, не менее	–	–	–	–	43,16	–

*Содержание ТЭС, г/кг.

Автомобильные бензины вырабатываются четырех марок – А-72, А-76, Аи-93 и Аи-98, где цифра соответствует октановому числу моторным методом (72 и 76) или исследовательским методом (93 и 98) о чем свидетельствует буква "и" в обозначении марки.

Основные нормируемые стандартом показатели качества для двух наиболее употребительных марок этих бензинов приведены в табл. 5.1.

Автомобильные бензины выпускают различными по фракционному составу для летнего периода (с 01.04 по 01.10) и зимнего (с 01.10 по 01.04), с тем чтобы их испаряемость соответствовала уровню температуры внешней среды. Соответственно различно и давление насыщенного пара (оно повышено для зимних сортов). В бензины вводят до 0,5 г/кг ТЭС для повышения октанового числа, однако сейчас принят курс на исключение ТЭС из бензинов (по экологическим мотивам) и замена его высокооктановыми добавками (в их качестве применяют алкилбензин с ОЧ = 94÷96, толуол, метил-*трет*-бутиловый эфир с ОЧ=100÷117 и др.).

Авиационные бензины (см. табл. 5.1) используют для малых винтовых самолетов и вертолетов. Их выпускают также четырех марок – Б-100/130, Б-95/130, Б-91/115 и Б-70, где первая цифра – октановое число моторным методом, а вторая – сортность (в %). Эти бензины не имеют сортов по сезонам, так как температура среды (в полете) мало изменяется в течение года. К ним добавляют значительно большее количество ТЭС (от 2,5 до 3,3 г/кг), для них более жесткие нормы по кислотности, содержанию смол и серы.

5.2.3. Реактивные топлива (авиационные керосины)

Это основной вид топлива в современной реактивной авиации, вырабатываемый сравнительно недавно (с 50-х годов). Используют их для ТК ВРД самолетов и мощных вертолетов (см. разд. 3.13.1), поэтому к ним предъявляются очень жесткие требования по качеству. В частности, они должны устойчиво гореть без нагароотложений в быстро движущемся потоке воздуха при больших избытках последнего ($\alpha = 1{,}4 \div 1{,}5$), обеспечивать надежный запуск двигателя в любых условиях, иметь максимально возможную теплоту сгорания.

Эти требования наиболее полно обеспечиваются определенным химическим составом топлив, в частности максимальным содержанием в нем нафтеновых и изопарафиновых углеводородов.

В отличие от бензинов и других моторных топлив авиакеросины – однокомпонентные топлива, т. е. получение их смешением нескольких компонентов недопустимо. Их получают выделением соответствующей фракции при первичной дистилляции нефти. Для отдельных марок допускается после этого применение процессов гидрооблагораживания для очистки от серы, кислот и части ароматических углеводородов.

С учетом таких жестких ограничений, как требуемый химический состав и технология получения без применения процессов глубокой химической конверсии, авиационные керосины могут быть получены только из определенных (по химическому составу) нефтей, и поэтому ресурсы нефтей для их производства ограничены. Стандарты на реактивные топлива ограничивают также ввод в них присадок и допускают в небольших концентрациях антиокислительную присадку (ионол) и противоизносную.

В зависимости от летных условий применения выпускают авиационные керосины для дозвуковой и сверхзвуковой авиации следующих марок.

Таблица 5.2. **Показатели качества авиационных керосинов**

Показатель	ТС-1	РТ	Т-6
Плотность ρ_4^{20}, не менее	0,775	0,775	0,840
Фракционный состав, °С:			
начало кипения, не выше	150	–	–
" " , не ниже	–	135	195
10%(об.) выкипает, не выше	165	175	220
50% (об.), " "	195	225	255
90%(об.), " "	230	270	290
98%(об.), " "	250	280	315
Вязкость кинематическая, $мм^2/с$, не более:			
при 20 °С	1,25	1,25	≤ 4,5
при 40 °С	8	16	60
Теплота сгорания низшая, МДж/кг, не менее	42,9	43,12	42,91
Содержание ароматических углеводородов, %(мас.), не более	22	18,5	10
Содержание серы, %(мас.), не более	0,25	0,1	0,05
Термостабильность, мг/100 мл, не более:			
150 °С, 4 ч	10	–	–
150 °С, 5 ч	–	6	6
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25	20

Т-1 и ТС-1 (дозвуковые топлива) – фракции нефти соответственно 150 – 280 °С и 130 – 240 °С из малосернистых и сернистых нефтей, без доочистки (ТС-1) или с доочисткой от органических кислот (Т-1).

РТ – переходное топливо, используемое как для дозвуковой, так и для сверхзвуковой ($M \leq 1,5$) авиации. Фракция нефти 140 – 280 °С с последующей гидроочисткой.

Т-6 – топливо для сверхзвуковой авиации (до $M = 3,5$). Фракция 195 – 315 °С, выделенная из специальных нефтей с последующим гидрированием (гидродеароматизацией). Может быть получено также из фракции 195 – 300 °С газойля каталитического крекинга с последующей ее гидродеароматизацией.

Все указанные топлива могут применяться также и для ракетных жидкостных реактивных двигателей (ЖРД).

Основные показатели качества авиационных керосинов, приведенные в табл. 5.2, свидетельствуют о высоких требованиях к ним по вязкости, плотности, теплоте сгорания и содержанию серы и ароматических.

Особо следует обратить внимание на энергетические свойства этих топлив, обеспечивающие дальность и скорость полета.

Нормы по теплоте сгорания и плотности оговаривают запас энергии в единице объема $Q^{н}_{р(об)}$ (в МДж/л), так как $Q^{н}_{р(об)} = Q^{н}_{р} \rho$.

Для летательных аппаратов величина $Q^{н}_{р(об)}$ очень важна, поскольку при ограничениях по объему топливных емкостей в летательной технике важно, чтобы каждая единица объема вмещала больший потенциальный запас тепловой энергии.

Сравнение $Q^{н}_{р}$ и $Q^{н}_{р(об)}$ для некоторых групп углеводородов и топлив приведено ниже:

	Алканы	Нафтены	Ароматические соединения	ТС-1	Т-6	Б-70
$Q^{н}_{р}$, МДж/кг	47,5	46,0	43	43	43	43,5
$Q^{н}_{р(об)}$, МДж/л:						
при 20 °С	34	38,5	39,5	33,6	36,4	31,8
при –40 °С	–	–	–	35,6	38,2	33,9

Так, очевидно, что каждый литр топлива Т-6 несет почти на 10% больше энергии, чем топливо ТС-1, и почти на 15% больше, чем авиационные бензины Б-70.

5.2.4. Дизельные топлива

Это одни из массовых моторных топлив для наземного (автомобили, тракторы, тепловозы, тягачи и т. д.) и водного транспорта, вырабатываемые в количестве до 28–30% от общего количества перерабатываемой нефти. Используют их для ДВС с воспламенением от сжатия, и, соответственно, к ним предъявляются определенные требования (высокое цетановое число, хорошая испаряемость и др.).

В зависимости от назначения вырабатывают дизельные топлива двух групп: для быстроходных (более 800 об/мин) дизелей (легкие топлива) и малооборотных, тихоходных (150–500 об/мин) двигателей (тяжелые топлива).

Для быстроходных двигателей (автотракторных, тепловозных, буровых установок, танков и т. д.) вырабатывают главным образом однокомпонентные топлива, т. е. выделяя фракции 180 – 360 °С (или 150–320 °С) при первичной дистилляции нефти с последующим ее облагораживанием (гидроочистка от серы, выделение *н*-алканов с целью снижения температуры застывания).

Допускается смешение первичного дистиллятного дизельного топлива с аналогичной фракцией (180 – 360 °С) вторичного

происхождения (до 25% от массы топлива), полученной каталитическим крекингом.

Отечественным стандартом предусмотрена выработка четырех марок топлив для быстроходных двигателей по климатическому признаку:

марка Л – летнее, предназначено для применения при температуре воздуха выше 0 °С;

марка З (два вида):

зимнее, предназначено для применения в средней полосе страны при температуре воздуха выше минус 20 °С;

то же, для северных районов при температуре воздуха минус 30 °С и выше;

марка А – арктическое для температур воздуха минус 50 °С и выше.

Каждая из этих марок вырабатывается двух видов по содержанию серы – малосернистые (не более 0,2% серы) и сернистые (не более 0,5%).

Для тихоходных двигателей (судовые мощные дизели и дизели стационарные) вырабатываются две марки тяжелых топлив – ДТ и ДМ, получаемые как смесь тяжелых дистиллятов 300 – 500 °С с остаточными продуктами переработки нефти.

Основные показатели качества, нормируемые для дизельных топлив, приведены в табл. 5.3.

По современной технологии из дистиллятов дизельных топлив при получении марок З и А глубоко извлекаются (до 95% от потенциала) *н*-алканы C_{12} – C_{20} – с целью понижения температуры застывания топлива и получения при этом ценного продукта для нефтехимии – жидкого парафина (см. далее разд. 5.5.3). Это ведет к значительному понижению цетанового числа топлива (до 35 – 38). Для доведения его до нормы в дизельные топлива в количестве 0,5 – 2,0% вводится присадка, повышающая воспламеняемость (т. е. цетановое число), – изопропилнитрат, этилнитрат или пероксид тетралина.

В легкие топлива (Л, З и А) кроме этой присадки вводят также антиокислительную и противоизносную. Последняя улучшает смазывающие свойства топлива и уменьшает за счет этого износ плунжерного насоса – дозатора топлива. За рубежом отдельные фирмы в дизельные топлива вводят противодымные, противонагарные и биоцидные (при поставках топлива в страны с жарким, влажным климатом) присадки.

В тяжелые дизельные топлива вводят несколько иной набор присадок – это деактиваторы металлов, противоизносные, противонагарные и депрессорные присадки.

В последнее время резко увеличивается потребность в дизельных топливах, рост выработки которых сдерживается стаби-

Таблица 5.3. **Показатели качества дизельных топлив**

Показатель	Для быстроходных ДВС				Для тихоходных ДВС	
	Л	З	А	РФС	ДТ	ДМ
Цетановое число, не ниже	45	45	45	45	–	–
Плотность ρ_4^{20}, не более	0,860	0,840	0,830	–	0,930	0,970
Фракционный состав:						
50%(об.) выкипает, °С, не ниже	280	280	255	290	–	–
96%(об.) "	360	340	330	360*	–	–
Температура, °С:						
помутнения, не выше	–5	–25	–	+5	–	–
застывания, не выше	–10	–35	–55	0	–5	+10
вспышки, не ниже	40	35	30	40	65	85
Вязкость при 20 °С (при 50 °С ДТ, ДМ), мм²/с	3–6	1,8–5	1,5–4	3–6,5	36	150
Содержание смол, мг/100 мл, не более	40	30	30	–	–	–
Коксуемость, %, не более	–	–	–	–	3	10
Коэффициент фильтруемости, не более	3	3	3	3	–	–

*Выкипает 90%(об.)

лизацией добычи нефти и действующими нормами на их качество. Это заставило изучать возможность применения в быстроходных дизельных двигателях топлив более широкого фракционного состава (например, топлива, выкипающего в интервале 100 – 450 °С). В качестве первых шагов в этом направлении во многих странах, в том числе и в нашей стране, с 1988 г. предусмотрено получение топлива РФС (расширенного фракционного состава), утяжеленного главным образом по концу кипения (см. табл. 5.3). Только это незначительное изменение норм на качество позволяет выработать в нашей стране дополнительно около 1,5 млн т/год дизельного топлива. Эта тенденция (с соответствующими изменениями в конструкции дизельных двигателей), по-видимому, сохранится и в будущем.

5.2.5. Газотурбинные топлива

Эти топлива выпускают для стационарных газотурбинных установок (ГТУ) – компрессорных или электрических станций, а также для судовых ГТУ.

Оно вырабатывается либо как однокомпонентное (дистиллят нефти типа тяжелого дизельного топлива), либо как смесевое, многокомпонентное, в которое вовлекаются как прямогонные

дистилляты нефти (200 – 400 °С), так и дистилляты вторичного происхождения, кипящие до 500 °С.

Топлива эти средней вязкости ($ВУ_{50} \leq 3$)„ обычно сернистые (содержание серы не выше 1%), в которых нормируется также содержание ванадия (≤ 4 мг/кг) – металла, пентаоксид которого вызывает при высоких температурах ванадиевую коррозию поверхности легированных металлов, в частности лопаток газовой турбины. Набор присадок для этих топлив подобен тем, которые добавляют к тяжелым дизельным топливам.

5.2.6. Печные бытовые топлива

Эти топлива предназначаются для бытовых (коммунальных) печей местного отопления.

Вырабатываются они компаундированием дистиллята первичной дистилляции нефти 180 – 360 °С с аналогичными фракциями вторичного происхождения каталитического крекинга, коксования, гидрокрекинга и др.

По свойствам напоминают облегченное дизельное топливо со следующими свойствами:

Фракционный состав:	
10%(об.) выкипает, °С, не ниже	160
96%(об.) " , не выше	360
Температура, °С:	
застывания, не выше	–15
вспышки, не ниже	42
Вязкость ν_{20}, $мм^2/с$, не выше	5
Содержание серы, %(мас.), не более (в скобках – для сернистого топлива)	0,5(1,0)

В России вырабатывается сравнительно мало печного бытового топлива, в то время как, например, в США объем его производства значителен и исчисляется несколькими миллионами тонн в год

5.2.7. Котельные топлива

Самая крупнотоннажная по объему выработки группа немоторных топлив, предназначенных для тепловых электростанций, судовых энергоустановок и технологических печей в нефтепереработке, металлургии и сельском хозяйстве (сушка продукции).

Все котельные топлива – многокомпонентные, базовым компонентом которых является остаток первичной дистилляции нефти – мазут (фр. > 350 °С) или гудрон (фр. > 500 °С), а также остатки крекинг-процессов. В качестве добавляемых маловязких компонентов в их состав входят тяжелые газойли каталитического и термического крекинга (фр. 350 – 450 °С), экстракты масляного производства и другие аналогичные по составу про-

дукты. Основная присадка к котельным топливам – депрессорная, понижающая их температуру застывания.

По ГОСТ вырабатывают котельные топлива общего назначения (топочные мазуты) и печные топлива для металлургии.

Топлива общего назначения вырабатываются 4-х марок – легкие (флотские) – Ф-5 и Ф-12, среднее – М-40 и тяжелое – М-100.

Печные топлива имеют три марки – МР, МР-1 и МПВА (высокоароматизованное). Основные показатели их качества приведены ниже:

Показатель	Ф-5	Ф-12	М-40	М-100	МР
Вязкость (ВУ), не более:					
$ВУ_{50}$	5	12	–	–	–
$ВУ_{80}$	–	–	8	16	5 –16
Содержание серы, %(мас.), не более:					
малосернистое топливо	–	0,6	0,5	0,5	0,5
сернистое топливо	2	–	2,0	2,0	1,5
высокосернистое топливо	–	–	3,5	3,5	–
Коксуемость, %, не более	6	6	–	–	≥8
Температура, °С:					
застывания, не выше	–5	–8	10	25	25
вспышки*	80(зт)	90(зт)	90(от)	110(от)	110(от)
Зольность, %(мас.), не более	0,05	0,10	0,12	0,14	0,3
Содержание воды**, не более	0,3	0,3	1,5	1,5	1,0

*от и зт – соответственно в открытом и закрытом тигле.

**Для топлив, прошедших водные перевозки, допускаются до 2% (Ф) и 5% (М-40 и М-100)

В связи с истощением запасов нефти и переходом на глубокую ее переработку (см. гл. 10) резко сократится в перспективе выработка остатков (мазута и гудрона) как базовых компонентов котельных топлив. Это приведет к сокращению объема выработки и изменению их состава за счет увеличения доли дистиллятов вторичного происхождения. Уменьшение объема выработки котельных топлив компенсируется применением для этих целей природного газа.

Серьезной проблемой при применении котельных топлив является высокое содержание в них серы (в среднем по стране около 2,0%), что приводит к ежегодному выбросу в атмосферу при сжигании этих топлив около 2 млн т серы (или около 4 млн т диоксида серы). Решение проблемы сокращения выбросов таких огромных количеств оксидов серы представляет сложную технологическую и инженерную задачу как на стадии удаления серосодержащих соединений из тяжелых нефтяных остатков, так и на стадии удаления оксидов серы из дымовых газов.

В какой-то мере решением этой проблемы станет углубление переработки нефти и замена части сернистых котельных топлив природным газом.

5.3. НЕФТЯНЫЕ МАСЛА

Общая выработка масел из нефти невелика и составляет 1,5 – 2,0% от суммарной переработки нефти, при этом технология их получения более сложная и энергоемкая, чем технология производства топлив.

На рис. 5.2 показана укрупненная схема получения масел из остатка первичной дистилляции нефти – мазута. Вакуумной перегонкой из него выделяют обычно две дистиллятные фракции – маловязкую (350 – 420 °С) и вязкую (420 – 500 °С), а также остаток – гудрон (выше 500 °С). Из них соответственно вырабатывают в конечном итоге базовые дистиллятные масла (маловязкое и вязкое) и базовое высоковязкое остаточное масло, из которых компаундированием и вводом присадок получают товарные масла различного назначения.

Сущность технологии получения базовых масел из дистиллятов и остатка – многоступенчатая очистка дистиллятов от нежелательных примесей и групп углеводородов.

Из остатка вначале удаляют асфальтены – деасфальтизация (ДА). На следующей стадии дистилляты и деасфальтизованный остаток подвергают очистке селективными растворителями (селективная очистка – СлО) от высокомолекулярных ароматических соединений, нежелательных в маслах, поскольку они придают им низкий индекс вязкости, высокую коксогенность. После этого очищенные продукты депарафинируют (ДП) с выделением концентратов *н*-алканов C_{20} – C_{35} (гачи) и изоалканов C_{35} и выше (петролатум), для того чтобы обеспечить низкие температуры застывания масел.

Завершающей стадией является гидроочистка, при которой базовые масла осветляются (гидрированием оставшихся смолистых веществ) и из них удаляются частично серо- и азотсодержащие соединения.

В итоге этих очисток в базовых маслах концентрируются главным образом нафтеноизопарафиновые углеводороды, а также низкомолекулярные ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями.

Ассортимент товарных масел будет зависеть от химического состава базовых масел, который, в свою очередь, определяется химическим составом тяжелой части природной нефти, поскольку в процессе получения масел не происходит химических превращений углеводородов нефти и только концентрируются желательные для масел углеводороды.

Приготовление товарных масел осуществляют путем компаундирования, т. е. смешением дистиллятных и остаточных базовых масел подбирается требуемое по вязкости и индексу вяз-

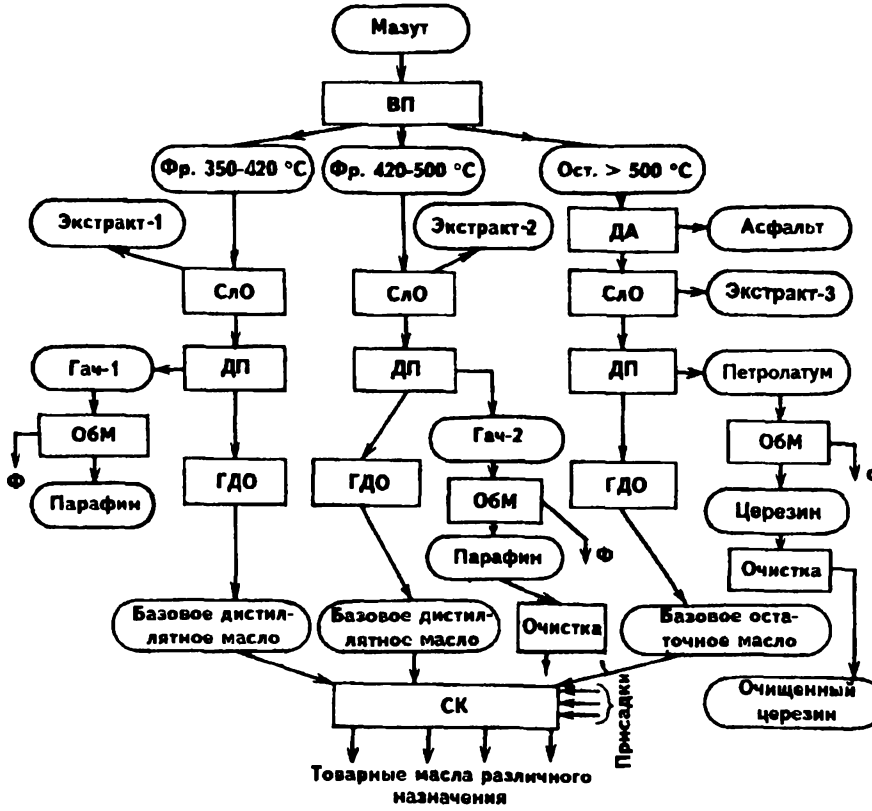


Рис 5.2. Упрощенная схема получения нефтяных масел, парафинов и церезинов:
ВП – вакуумная перегонка; ГДО – гидроочистка; ДА – деасфальтизация, ОбМ – обезмасливание; СлО – селективная очистка, СК – станция компаундирования; ДП – депарафинизация, Ф – фильтраты

кости, температуре вспышки и еще нескольким показателям качества масло. Удовлетворение же норм на эксплуатационные свойства масел достигается вводом присадок, которые в большинстве своем являются модифицирующими. Количество присадок и их ассортимент по функциональному действию определяются маркой и областью применения масла, а общее их количество составляет в масле от 2 – 3% до 15 – 17%, т. е. почти на порядок выше, чем в топливах.

Перечень присадок к маслам также шире, чем к топливам, и включает следующие присадки:

вязкостные (загущающие), изменяющие вязкость и индекс вязкости масла (полиизобутилен, полиметакрилат и др.);

антиокислительные, предотвращающие окисление масла в нормальных условиях и при высокой температуре в контакте с воздухом в двигателях внутреннего сгорания (ДФ-11, ВНИИ НП-354 и др.);

антифрикционные*, снижающие трение масла в пленке между трущимися поверхностями;

противоизносные*, способствующие предохранению трущихся поверхностей от прямого контакта и износа за счет удерживаемой между ними пленки масла;

противозадирные*, предотвращающие сухой контакт трущихся поверхностей при больших (ударных) нагрузках (последние три, отмеченные*, – это в основном синтетические жирные кислоты и соли нафтеновых кислот);

противокоррозионные и ингибиторы коррозии (сульфокислоты и также соли нафтеновых кислот);

депрессорные, для понижения температуры застывания (продукты алкилирования нафталина или фенола, хлорпарафины и др.);

моющие и диспергирующие, предотвращающие осаждение продуктов окисления масла на металлических поверхностях в виде нагара (сульфонаты бариевые, кальциевые, полиметилсилоксаны и др.);

антипенные, предотвращающие образование стойкой масляной пены (полиметилсилоксаны);

адгезионные, предотвращающие растекание масла из точек смазки, например в узлах трения приборов (фторорганические соединения).

Наряду с индивидуальными для масел выпускаются многофункциональные и многокомпонентные присадки.

Многофункциональные присадки – присадки, обладающие двумя и более функциональными действиями. Например, присадка ЦИАТИМ-339 улучшает моющие, противоизносные и противокоррозионные свойства масла, а присадка ВНИИ НП-370 – моющие, противоизносные и антиокислительные свойства.

Многокомпонентные присадки – это так называемые пакеты нескольких присадок, каждая из которых улучшает одно или несколько свойств масел. Такой вид присадок очень удобен в технологии выработки товарных масел и получил наибольшее применение.

Номенклатура товарных нефтяных масел многочисленна, и

по своему назначению их можно классифицировать следующим образом:

Смазочные
Моторные
Индустриальные
Трансмиссионные
Турбинные
Компрессорные
Цилиндровые
Осевые
Прокатные
Приборные

Специальные
Гидравлические
Электроизоляционные
Вакуумные
Технологические
Защитные
Медицинские

5.3.1. Моторные масла

Это наиболее массовые и ответственные масла, используемые в двигателях внутреннего сгорания различных типов (карбюраторные, дизельные, турбореактивные и разной степени форсированности.

Основное их классификационное свойство – это кинематическая вязкость при 100 °С, которая составляет для разных классов масел от 6 до 20 мм^2/с (без загущения).

В зависимости от назначения все моторные масла могут быть разделены по группам:

Группа		Область применения	Обозначения марок (их число)
А		Неформированные карбюраторные и дизельные двигатели	М-8А и М-10А
Б	$Б_1$	Малофорсированные карбюраторные ДВС	$М-6Б_1$ ÷ $М-10Б_1$ (3 марки)
	$Б_2$	Малофорсированные дизельные ДВС	$М-8Б_2$ ÷ $М-20Б_2$ (6 марок)
В	$В_1$	Среднеформированные карбюраторные ДВС	$М-6В_1$ ÷ $М-10В_1$ (3 марки)
	$В_2$	Среднеформированные дизельные ДВС	$М-8В_2$ ÷ $М-20В_2$ (6 марок)
Г	$Г_1$	Высокоформированные карбюраторные ДВС	$М-6Г_1$ ÷ $М-10Г_1$ (3 марки)
	$Г_2$	Высокоформированные дизельные ДВС	$М-8Г_2$ ÷ $М-20Г_2$ (6 марок)
Д		Высокоформированные дизели, работающие в тяжелых условиях	М-8Д ÷ М-20Д (6 марок)
Е		Малооборотные дизели с лубрикаторной системой смазки, работающие на тяжелом высокосернистом топливе	М-12Е ÷ М-20Е (4 марки)

Масла групп А, Б и В – это обычно автомобильные масла, группы Г – авиационные ($Г_1$) или тракторно-танковые ($Г_2$), как и группы Д.

Основные показатели качества смазочных моторных масел групп Б и Г приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4. **Основные показатели качества некоторых марок моторных масел**

Показатель	Автомобильные		Авиационные		Дизельные	
	М-6Б$_1$	М-10Б$_1$	МС-14 (М-14Б$_1$)	МС-20 (М-20Б$_1$)	М-6Б$_2$	М-10Б$_2$
Кинематическая вязкость при 100 °С, мм^2/с, не менее	6	10	14	20	6	10
Индекс вязкости, не ниже	90	90	–	92	83	83
Температура вспышки, °С, не ниже:						
в открытом тигле	190	200	220	270	190	200
в закрытом тигле	–	–	200	250	–	–
Температура застывания, °С, не выше	–30	–15	–30	–18	–25	–15
Коксуемость, %(мас.), не выше	0,1	0,25	0,45	0,29	0,15	0,30
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,02	0,02	0,25	0,03	0,02	0,02

Следует обратить внимание на то, что для таких тяжелых фракций как масла (вязкость при 100 °С от 6 до 20 мм^2/с, температура вспышки выше 190 °С) за счет высокой степени очистки достигаются индекс вязкости 85 – 90, низкая температура застывания и малая коксуемость. Часть этих и других (не приведенных в таблице) показателей обеспечивается за счет ввода в масла специальных присадок (антиокислительных, противоизносных, антипенных и др.).

5.3.2. Индустриальные масла

Эта группа составляет около 30% от общего количества вырабатываемых из нефти масел и используется для смазки различных промышленных механизмов (станков, редукторов, лебедок и т. д.).

Индустриальные масла общего назначения подразделяют на три типа: легкие, средние и тяжелые.

Легкие масла (ν_{50} = 3,5 ÷ 12 мм^2/с) – И-5А, И-8А и И-12А – используют для малонагруженных механизмов с большим числом оборотов вращения (текстильные машины, металлорежущие станки, сепараторы и др.).

Средние масла (ν_{50} = 15 ÷ 55 мм^2/с) – от И-20А до И-50А (5 марок), называемые веретенными и машинными, – используют для смазки редукторов, станков и механизмов, вентиляторов и др.

Тяжелые индустриальные **масла** с вязкостью при 50 °С выше 55 мм^2/с – И-70А, И-100А – используют для смазки высокона-

Таблица 5.5. **Показатели качества индустриальных масел различных марок**

Показатель	И-5А	И-20А	И-30А	И-50А	И-100А
Плотность ρ_4^{20}, не более	0,890	0,885	0,890	0,910	0,920
Вязкость при 50 °С, мм^2/с	4–5	17–23	28–33	47–55	90–118
Индекс вязкости, не ниже	–	85	85	85	85
Температура, °С:					
застывания, не выше	–20	–15	–15	–20	–10
вспышки в открытом тигле, не ниже	120	180	190	200	210
Коксуемость, %(мас.), не более	–	–	0,15	0,20	0,45

груженных механизмов и передач прокатного, кузнечного и прессового оборудования.

Для некоторых марок этих масел показатели качества приводятся в табл. 5.5.

5.3.3. Трансмиссионные масла

Основное назначение этих масел – смазка высоконагруженных передаточных механизмов (трансмиссий) с целью предотвращения или снижения износа элементов пар трения, снижения потерь энергии на трение и отвода от них тепла, а также уменьшения вибрации и шума шестерен и защиты их от ударных нагрузок. Масло служит также средой, удаляющей из зоны трения частички износа трущихся пар.

Стандарт на эти масла предусматривает разделение их на 5 групп (по условиям применения) и 4 класса (по вязкости при 100 °С):

Группа	Условия применения
ТМ1 (масла без присадок)	Для зубчатых передач с напряжением в зоне контакта до 1600 МПа и объемной температуре до 90 °С
ТМ2 (с противоизносными присадками)	То же, до 2100 МПа и 130 °С
ТМ3 (с противозадирными присадками)	То же, до 2500 МПа и 150 °С
ТМ4 (с противозадирными присадками высокой эффективности)	То же, до 2000 МПа и 150 °С, а также для гипоидных передач при высокой скорости и низком крутящем моменте
ТМ5 (то же)	Гипоидные передачи при высокой скорости, ударных нагрузках, высоком крутящем моменте и объемной температуре до 150 °С

Класс	Вязкость при 100 °С, мм^2/с
9	7 – 10,9
12	11 – 13,9
18	14 – 24,9
34	25 – 41,0

Обозначение масел по новой номенклатуре включает группу и класс, например ТМ2-12 или ТМ5-18, и т. д.

Показатели качества некоторых марок масел приведены ниже:

Показатель	$ТА_п$-15В (ТМ3-18)	ТАД-17и (ТМ5-18)	$ТС_{гип}$ (ТМ4-34)	ТС (ТМ2-34)	$ТС3_п$-8 (ТМ3-9)
Вязкость при 100 °С, $мм^2/с$	15	17,5	20,5–32,4	20,5–32,4	8
Индекс вязкости	–	100	–	–	130
Температура застывания, °С, не выше	–20	–25	–20	–20	–50

5.3.4. Турбинные масла

Эти масла используют для смазки и охлаждения опор (подшипников) паровых и газовых турбин, а также в системах регулирования турбоагрегатов и маслонапорных установок гидротурбин. Учитывая возможный контакт этих масел с водяным паром, водой или продуктами горения топлива, они должны обладать высокой стабильностью против окисления при температурах 60 – 100 °С и более, обеспечивать бессменную работу машин в течение нескольких лет, образовывать нестойкую (легко разделяющуюся) эмульсию с водой и не образовывать пены. Сочетание всех этих свойств достигается специальной технологией очистки при получении базового масла, а также введением композиции соответствующих присадок.

Ниже приведены некоторые показатели качества турбинных масел:

Показатель	$Т_п$-22с	$Т_п$-30	$Т_п$-46	Для судовых ГТТ
Вязкость при 50 °С, $мм^2/с$	20–23	28–32	44–48	7–9,6
Индекс вязкости, не менее	90	87	85	–
Температура, °С:				
вспышки в открытом тигле, не ниже	186	190	195	135*
застывания, не выше	–15	–10	–10	–45

*В закрытом тигле.

5.3.5. Компрессорные масла

Компрессорные масла используют в поршневых и турбомашинах для сжатия воздуха или других специальных газов (углеводороды, аммиак, углекислота, фреоны и др.). Их основное назначение – смазка трущихся деталей цилиндровой группы и одновременно – уплотнение их для предотвращения утечки сжимаемого газа.

Таблица 5.6. **Показатели качества и назначение компрессорных масел**

Марка масла	ν_{100}, мм²/с	ИВ	Температура, °С		Назначение
			вспышки, не ниже	застывания, не выше	
$К_п$-8с	7–9	95	200	–15	Турбокомпрессоры химических и нефтехимических производств
К-12	11–14	–	216	–25	Компрессоры низкого и среднего давления (2,5–4,0 МПа) при температурах от –25 до +40 °С
КС-28	26–30	90	275	–10	Многоступенчатые компрессоры высокого давления при температурах до 50 °С
ХА	11,5–14,5	–	160	–40	Компрессоры для сжатия аммиака и диоксида углерода
ХФ-22-24	24,5–28,4	–	125	–55	Фреоновые поршневые компрессоры при температурах конденсации не ниже –50 °С
ХФ-22с-16	> 16	–	225	–58	То же, при температурах конденсации до –70 °С

В некоторых компрессорах имеются две системы смазки: механизм привода (кривошипно-шатунный) смазывается индустриальными маслами, а цилиндровая часть, где есть контакт с газом, – компрессорным маслом. В компрессорах с единой системой смазки используют компрессорные масла. В связи с тем что масло в компрессорах контактирует при высоких температурах (до 200 °С) и давлениях (до 30 МПа) с газами, оно может быстро ухудшать свои свойства, например за счет окисления (сжатие воздуха). Поэтому к компрессорным маслам предъявляют более жесткие требования по термостабильности, окислительной стабильности и химической стабильности к агрессивным газам. Эти свойства достигают главным образом за счет присадок к базовым маслам.

Условно все компрессорные масла делят на две группы – для неагрессивных сред и давлений до 4 МПа и для агрессивных сред при давлениях до 30 МПа и температурах до 200 °С.

В компрессорах для сжатия такого сильного окислителя, как кислород, масла для смазки цилиндровой группы не применяют (по соображениям взрывоопасности) и для этих целей используют водный конденсат.

Основная характеристика некоторых марок компрессорных масел приводится в табл. 5.6.

5.3.6. Цилиндровые масла

Используются для смазки трущихся деталей паровых машин (цилиндров, золотников). В зависимости от параметров водяного пара цилиндровые масла делят на легкие (вязкость при 100 °С 11 и 24 мм^2/с), используемые для машин, работающих на насыщенном водяном паре, и тяжелые (вязкость при 100 °С 38 и 52 мм^2/с) – для машин на перегретом паре с температурой перегрева соответственно до и выше 350 °С.

5.3.7. Осевые масла

Предназначены для смазки осей колесных пар подвижного состава железных дорог (вагонов, электровозов, тепловозов). Представляют собой неочищенные мазуты нефтей нафтенового основания (эмбенских, ярегских и им подобных по химическому составу).

Вырабатывают три марки этих масел – летнее, зимнее и северное с температурами застывания –40 °С (первые две марки) и –55 °С.

5.3.8. Масла для прокатных станов

Это узкоспециальная группа масел для смазки зубчатых высоконагруженных передач и подшипников прокатных станов. Вырабатываются они главным образом из базовых остаточных масел с добавкой к ним комплекса присадок, улучшающих противоизносные и противоударные свойства и понижающих температуру застывания до минус 25 °С.

Вязкость этих масел составляет при 110 °С 26 – 30 мм^2/с.

5.3.9. Приборные масла

Применяются для смазки узлов трения в точных приборах и механизмах. Включают три группы масел – общего назначения, специального назначения и часовые. Все они низкозастывающие (от –10 до –80 °С).

Масла **общего назначения** (МВП, ПАРФ-1, МАС-8Н и др. марки) вязкостью при 50 °С от 6 до 24 мм^2/с используют для смазки контрольно-измерительных приборов (КИП), наполнения амортизаторов, смазки счетно-решающих машин, в качестве разделительных жидкостей в приборах.

Масла **специального назначения** (марок МН и МП) вязкостью от 3 до 50 мм^2/с при 100 °С применяют для смазки микроэлектродвигателей, шарикоподшипниковых опор микромашин, высокоскоростных шариковых узлов трения и в точных приборах и часах в интервале температур от минус 40 до 150 °С.

Часовые масла высокой вязкости (две марки вязкостью при 50 °С 400 и 25 мм^2/с) используют для смазки механизмов башенных часов.

5.3.10. Гидравлические масла

Эти и последующие масла относят к группе специальных масел, выполняющих не только смазочные, но и другие специфические по технологии применения функции (или только последние).

Гидравлические масла – бифункциональные, т. е. они должны обладать хорошими смазывающими свойствами и обеспечивать передачу больших усилий под большим давлением в гидросистеме. Поэтому к ним предъявляются также высокие требования по стабильности против окисления. Кроме того, они должны иметь низкие температуры застывания (от минус 30 до минус 70 °С) и быть инертными к резиновым изделиям системы уплотнений (набухание резины в масле при 80 °С должно быть не более 1 – 3% за 72 ч).

По эксплуатационным свойствам гидравлические масла делят по ГОСТ на три группы:

не содержащие присадок – для малонапряженных гидросистем с давлением в них до 15 МПа и температур не более 70 °С;

Таблица 5.7. **Свойства гидравлических масел**

Марка	Вязкость, мм^2/с, при		Температура, °С		Область применения
	50 °С	–40(–50) °С	застывания, не выше	вспышки*, не ниже	
МГЕ-4А	≥ 4,6	(260)	–70	94	Гидросистемы летательных аппаратов
АМГ-10	≥10	(1250)	–70	92	То же
ВМГЗ	≥10	1900	–60	135	Гидросистемы наземной техники, работающей при температурах –50 ÷ +60 °С
АУП	11–14	–	–45	145	Гидросистемы корабельной техники, работающей при температурах –30 ÷ +120 °С
МГП-10	10	–	–40	145	Гидроамортизаторы автомобилей
ЭШ	20	–	–50	150	Гидросистемы шагающих экскаваторов
МГ-30	27–33	4000 (при –15 °С)	–30	190	Гидросистемы с давлением до 25 МПа, эксплуатируемые в весенне-летний период
ГДЖ-14с	82–91	–	–	180	Гидросистемы судовых винтов регулируемого шага

* В открытом тигле.

содержащие присадки против окисления и коррозии – для гидросистем средней напряженности (25 МПа и не выше 90 °С);

содержащие, кроме вышеупомянутых присадок, противоизносные и другие специфические присадки – для гидросистем высокой напряженности (выше 25 МПа и выше 90 °С).

По назначению – масла применяют для гидросистем летательных аппаратов, наземного и водного транспорта как гидротормозные и амортизационные жидкости,и т. д.

Свойства некоторых марок гидравлических масел и их назначение приведены в табл. 5.7.

5.3.11. Вакуумные масла

Вакуумные масла выполняют также две функции – служат в качестве смазки трущихся деталей вакуумных насосов и как разделительная (герметизирующая) не испаряющаяся в глубоком вакууме жидкость. Они, как правило, не содержат присадок и отличаются от других масел узким фракционным составом, малой испаряемостью и высокой стабильностью против окисления. Технология их получения отличается тем, что после получения базового очищенного масла его перегоняют в глубоковакуумных дистилляторах с получением узких фракций, одну из которых (наименее летучую) используют как масло для вакуумных систем.

Марки вакуумных масел ВМ-1 ÷ ВМ-6 различаются вязкостью (от 10 мм^2/с до 70 мм^2/с при 50 °С) и температурой вспышки (180 и 230 °С). Давление насыщенных паров у них при 20 °С от $5 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-9}$ мм рт. ст.

5.3.12. Электроизоляционные масла

Это группа монофункциональных масел, основная задача которых – в тех или иных условиях обеспечить изоляцию токоведущих частей электрических устройств и аппаратов.

По типу электрических устройств, где применяют масла, их называют трансформаторными, кабельными и конденсаторными.

Все они должны быть химически стойкими при контакте с цветными металлами, обеспечивать бессменную работу в течение многих лет с минимальными диэлектрическими потерями и не выделять при этом газов под действием электрического поля.

Обычно это масла высокой степени очистки от полярных соединений, обладающие диэлектрической прочностью до 210 кВ/см (кабельные масла). Свойства некоторых масел приведены в табл. 5.8.

Таблица 5.8. **Свойства электроизоляционных масел**

Марка	Вязкость при 50 °С, мм²/с	Температура, °С		ТУДЭП при 90 °С (100 °С), %	Применение
		вспышки, не ниже	застывания, не выше		
		Трансформаторные масла			
Т-750	9	135	–53	0,5	Трансформаторы и вводы с напряжением до 750 кВ
Т-1500					Электрооборудование линий постоянного тока с напряжением до 1500 кВ
		Кабельные масла			
КМ-25	23*	225	–10	0,01	Силовые кабели с пропитанной изоляцией (до 35 кВ)
С-220	50	180	–30	0,003	Высоковольтные кабели высокого давления
Конденсаторное	9	150	–45	0,005	Бумажные силовые конденсаторы

*При 100 °С.

5.3.13. Технологические масла

Технологические масла широко применяются в промышленных технологиях, где они выполняют одну или несколько важных технологических функций. Условно их делят на масла общего применения, масла для производства химических волокон и мягчители шинных смесей.

К первой группе относят масла для пропитки кож, закалочные масла в металлообработке, масла – поглотители ароматики в коксохимии, висциновые масла для воздухоочистительных фильтров и другие.

В производстве химических волокон масла (марки С-9, С-15 и С-25) типа трансформаторного или индустриального И-20А применяют как компоненты замасливающих препаратов.

Масла-мягчители вводят в состав резиновых смесей в производстве шин и других резинотехнических изделий для придания им эластичности и улучшения формуемости (пластификаторы – наполнители каучуков ПН-6к или ПН-6ш).

Свойства каждой марки технологических масел оговариваются специальными техническими условиями или ОСТ для соответствующей технологической операции.

5.3.14. Медицинские (белые) масла

Это небольшая группа минеральных масел высокой степени очистки, допущенных органами здравоохранения в качестве компонентов либо лечебных препаратов, либо парфюмерных изделий. Соответственно, они выпускаются двух марок – вазелиновое медицинское (для лечебных целей в чистом виде или в составе мазей) и парфюмерное (для приготовления продуктов парфюмерии – кремов, паст, карандашей и др.).

Получают эти масла кислотно-контактной доочисткой базовых дистиллятных масел до прозрачно-белого цвета.

5.3.15. Защитные масла

Предназначены для покрытия деталей, механизмов и машин при их хранении с целью защиты от коррозии. Эти масла вырабатывают на основе базовых дистиллятных и остаточных масел с композициями присадок, улучшающими антикоррозионные и антиржавейные свойства.

5.4. ТВЕРДЫЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ

К твердым относят нефтепродукты, выделяемые из нефти (см. рис. 5.2) при получении масел (парафины, церезины и воски), а также получаемые процессами термохимического превращения тяжелых фракций нефти (битумов, кокса).

5.4.1. Парафины

Получают их путем обезмасливания гачей, выделенных при депарафинизации фракции 350 – 420 °С (или 350 – 460 °С), прошедшей селективную очистку. Представляют собой концентрат смеси углеводородов нормального строения C_{20} – C_{35} чистотой по этим углеводородам от 88 до 98%(мас.). Внешний вид их – это белая кристаллическая твердая масса, имеющая температуру плавления в пределах 45 – 58 °С в зависимости от углеводородного состава и степени очистки.

Область применения парафинов очень широка и включает главным образом тароупаковочные изделия, производство моющих средств, пластикатов, пластичных смазок, полировальных материалов и т. д.

В зависимости от степени очистки от масла и канцерогенных веществ и области применения вырабатывают по ГОСТ 23683–89 парафины высокоочищенные ($В_2$ – $В_5$), для пищевой про-

мышленности ($П_1$–$П_2$) и технического назначения ($Т_1$, $Т_2$, $Т_3$ и С). Характеристика их приводится ниже:

Марка	Внешний вид	Температура плавления, °С	Содержание масла, %	Применение
$В_2$	Кристаллическая белая масса	52–54	Не более 0,45	Пропитка бумаги Электротехника и электроника
$В_3$		54–56	"	Нефтехимия
$В_4$		56–58	Не более 0,45	Для изготовления РТИ
$В_5$		58–62	Не более 0,45	
$П_1$		Не ниже 54	Не более 0,45	Пропитка тары и упаковки, имеющей контакт с пищевыми продуктами (молоко, пасты, соки)
$П_2$	То же	Не ниже 52	Не более 0,8	То же, имеющих контакт с сухими сыпучими пищевыми продуктами
$Т_1$	Кристаллическая белая масса, допускаются оттенки серого и желтого цветов	52–58	Не более 1,8	Изготовление товаров бытовой химии
$Т_2$		52–56	Не более 2,3	Для использования в химической и нефтехимической промышленности и др отраслях
$Т_3$		50–56	Не более 3,0	Для пропитки и покрытия технических сортов бумаги, картона и текстиля
С		45–52	Не более 2,2	Для производства синтетических жирных кислот (СЖК)

5.4.2. Церезины и воски

Церезины и воски – это твердые при обычной температуре вещества, состоящие в основном из высокомолекулярных изоалканов $С_{35}$ – $С_{55}$ в смеси с *н*-алканами, а также нафтено-ароматическими углеводородами с длинными боковыми цепями с таким же числом атомов углерода. Вследствие такой специфичности состава они имеют более мелкокристаллическую структуру и более пластичны по сравнению с парафинами.

Церезины получают в результате обезмасливания петролатума, выделяемого после депарафинизации деасфальтизата гудрона. Применяют их в основном в производстве консистентных

смазок и мастик, а также слоистых бумаг и картона (для создания влагонепроницаемой пленки). Церезином пропитывают также керамические изоляторы для повышения их влагостойкости. В последнее время они в смеси с парафинами и низкомолекулярными полимерными материалами находят широкое применение в специальных композиционных составах (для спуска судов со стапелей, герметизации узлов прививок растений, при изготовлении выплавляемых моделей и т. д.).

Из церезинов общего назначения гидроочисткой могут быть получены глубокоочищенные церезины белого цвета, которые используют для композиций, служащих в качестве покрытий пищевых продуктов (сыра).

Нефтяные воски – это твердые при комнатной температуре вещества, содержащие в своем составе от 40 до 70% (мас.) изоалканов и циклановых углеводородов и по своим свойствам в какой-то мере подобные пчелиному воску.

Технология их производства близка к технологии получения церезинов. Применяют воски в качестве защитных покрытий (ЗВ-1, ЗВ-2), мягчителей резин и в качестве антиоксидантов резинотехнических изделий. Основные показатели качества церезинов и восков различных марок приведены ниже:

Показатель	Церезины				Воски		
	80	75	67	57	ЗВ-1	ЗВ-2	Омск-1
Температура каплепадения (плавления), °С, не ниже	80	75	67	57	(50)	(60)	(62)
Глубина проникания иглы при 25 °С, нагрузке 100 г, 0,1 мм, не более	16	18	30	30	46	–	12
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,1	0,15	0,15	0,15	–	–	–

5.4.3. Вазелины

Вырабатывают в виде смеси церезина или петролатума с маслом (разбавлением). По степени очистки и области применения различают медицинский и конденсаторный вазелины.

Медицинский вазелин – это смесь петролатума с маслом, очищенная серной кислотой и доочищенная глиной. Может вырабатываться также как расплав парафина и очищенного церезина в парфюмерном масле. Применяют для предохранения от коррозии медицинских инструментов, как компонент кремов, мазей, помад и гримов.

Конденсаторный вазелин (на основе петролатума) используют для пропитки и заливки электрических конденсаторов.

5.4.4. Пластичные смазки

Это обширная группа продуктов, которая представляет собой композиционные смеси нефтепродукта с загустителями и другими веществами, придающими им специфичные для каждого потребителя свойства.

Основой большинства пластичных смазок являются минеральное масло, хлор-, фтор- или кремнийорганические соединения, а также некоторые сложные эфиры.

Для придания пластичных свойств к основе добавляют загустители (мыла) и наполнители (графит, краситель).

В зависимости от используемого загустителя смазки соответственно бывают кальциевые, натриевые, литиевые, бариевые, алюминиевые и углеводородные.

По ГОСТ все пластичные смазки отнесены к 4 группам – антифрикционные, защитные, уплотнительные и канатные.

Наиболее обширной по числу марок (около 70) является группа **антифрикционных смазок**, применяемых для смазывания грубых и высоконагруженных узлов трения транспортных средств (подвесок ходовых частей, рессор), горнодобывающего оборудования, различных узлов индустриальных механизмов (конвейеров, сельскохозяйственных машин), подшипников электродвигателей и т. д. К ним относятся, например, смазки солидол, Литол-24,Фиол-1, ЦИАТИМ-221 и др.

Защитные, или **консервационные**, **смазки** служат для предохранения металлических поверхностей от коррозии, кожаных изделий от высыхания и гниения. Эти смазки наносят на металлические поверхности в нагретом до 100 – 110 °С состоянии, а при расконсервации смывают органическим растворителем или горячей водой.

Наиболее известными защитными составами являются марки Мовиль и Мольвин-МЛ, используемые для защиты от коррозии внутренних труднодоступных поверхностей кузовов автомобилей.

Уплотнительные смазки (14 марок) применяют в качестве уплотнительной среды в резьбовых соединениях, трубопроводной и запорной арматуре, в узлах соединений вакуумных систем и т. п.

Канатные смазки – это влагостойкие и низкозастывающие, рассчитанные для работы при температуре до –50 °С композиции, используемые для пропитки сердечников силовых стальных канатов, а также при их изготовлении и эксплуатации в горнодобывающем и подъемно-транспортном оборудовании.

5.4.5. Битумы

Это полутвердые или твердые в обычном состоянии продукты, представляющие коллоидную смесь асфальтенов, смол и масла. Сырьем для их получения служат гудроны первичной перегонки нефти и другие продукты вторичных процессов переработки нефтяных остатков (экстракты масляного производства, крекинг-остатки), в которых концентрируются высокомолекулярные ароматические соединения, смолы и асфальтены.

Таким образом, пригодность нефти для получения из нее битума определяется содержанием в ней смол и асфальтенов, что выражается следующим соотношением БашНИИ НП:

$$А + С - 2П > 0, \qquad (5.5)$$

где А, С и П – содержание в нефти соответственно асфальтенов, смол и парафина, %(мас.).

Если левая часть этого неравенства меньше нуля, то нефть считается неблагоприятной для получения из нее битума хорошего качества. Битумы **классифицируют по способам получения** (остаточные, окисленные и компаундированные) и **по области применения** (дорожные, строительные и специального назначения).

Остаточные битумы получают как остатки перегонки нефти под вакуумом, кипящие выше 450 – 550 °С, т. е. концентрированием природных смол и асфальтенов в остатке перегонки.

Окисленные битумы получают окислением тяжелых остатков нефти (выше 400 – 450 °С) воздухом при 260 – 280 °С, т. е. образованием вторичных асфальтосмолистых веществ дополнительно к природным.

Компаундированные битумы получают смешением, в частности остаточных с окисленными.

Дорожные битумы подразделяют на вязкие и жидкие. Последние получают из вязких добавкой разжижающих нефтепродуктов (обычно – керосиновой фракции) и поверхностно-активных веществ. По скорости загустевания жидкие битумы бывают следующие: быстрогустеющие (класс БГ), густеющие со средней скоростью (класс СГ) и медленногустеющие (класс МГ).

Основные показатели качества вязких дорожных битумов различных марок приведены ниже (ГОСТ предусматривает также марки БН с теми же требованиями по глубине проникания

иглы при 25 °С, но различающиеся по другим показателям качества):

Показатель	БНД 200/300	БНД 130/200	БНД 90/130	БНД 60/90	БНД 40/60
Глубина проникания иглы, 0,1 мм:					
при 25 °С	201–300	131–200	91/130	60–90	40–60
при 0 °С, не более	45	35	28	20	13
Температура, °С:					
размягчения, не ниже	35	30	43	47	51
хрупкости, не выше	–20	–18	–17	–15	–10
вспышки, не ниже	200	220	220	220	220
Растяжимость, см, не менее:					
при 25 °С	–	65	60	50	40
при 0 °С	20	6	4,2	3,5	–

Жидкие дорожные битумы готовят с добавкой следующих разжижителей:

БГ – БНД 60/90 или БНД 90/130 с добавкой легкого керосина (фракция 130 – 230 °С);

СГ – БНД 40/60 с добавкой обычного керосина (фракции 150 – 300 °С);

МГ – БНД 40/60 или БНД 60/90 с добавкой тяжелого дизельного топлива (фракции 280 – 360 °С).

Для жидких битумов основными нормами качества являются: условная вязкость при 60 °С, температура вспышки (от 37 °С для БГ до 110 °С для МГ) и количество испарившегося разжижителя при 100 °С за 1, 3 и 5 ч.

Строительные битумы используют главным образом в качестве гидроизоляционной среды и выпускают трех марок: БН 50/50, БН 70/30 и БН 90/10 (в числителе – температура размягчения, в знаменателе – средняя глубина погружения иглы). Эти битумы менее растяжимы, чем дорожные (для указанных марок соответственно 40, 3 и 1 см).

Из битумов специального назначения укажем на кровельные, изоляционные и высокоплавкие мягчители.

Кровельные марок БНК 45/180, БНК 90/40 и БНК 90/30 (цифры – то же, что и выше) используют для пропитки кровельных материалов (толь, рубероид) или непосредственно для покрытия крыш зданий и сооружений.

Изоляционные битумы марки БНИ-IV-3, БНИ-IV и БНИ-V используют как гидроизоляционные покрытия трубопроводов, предохраняющие их от грунтовой коррозии. Температуры их размягчения соответственно 65, 75 и 90 °С.

Таблица 5.9. **Классификация нефтей по возможности получения битумов**

Группа нефти	Содержание, %(мас.)		Возможности получения битумов
	А+С	П	
1	25–36	3–5	БНД вязкие, БН и другие марки как остаточные битумы
2	10–20	3–6	БН как остаточные из остатка выше 480 °С. Окислением – все марки
3	7–10	0,2–2,5	Остаточные – из фракции выше 520 – 550 °С. Окислением – БНД и БНК
4	7–10	5–7	Остаточные – не могут быть получены. Окислением фракции выше 500 °С – БНД и БНК
5	5–10	7–12	Остаточные не могут быть получены. Окислением в жестких условиях – только строительные битумы

Специальные битумы применяют в лакокрасочной, шинной и электротехнической (электронной) промышленности. Свойства некоторых марок специальных битумов (Б, В, Г – общего назначения, А-30 и А-10 – мягчители) приведены ниже:

Показатель	Б	В	Г	А-30	А-10
Температура размягчения, °С	100–110	110–125	125–135	125–135	125–130
Глубина проникания иглы, 0,1 мм, 25 °С, не более	11	8	5	30–40	8–13
Содержание нерастворимых в горячем бензоле, %, не более	0,15	0,15	0,15	–	–
Зольность, %, не более	0,20	0,20	0,20	0,50	0,30

С учетом большого разнообразия выпускаемых марок битумов и широких возможностей технологий их получения в последнее время БашНИИ НП дал более обобщенную оценку нефтей как сырья для производства битумов, расширив область, ограничиваемую приведенным выше неравенством (5.5). В соответствии с этой оценкой все нефти по содержанию в них асфальтенов, смол и парафина относят к пяти группам и для каждой из них определяют возможность получения битумов (табл. 5.9).

По этой классификации условию (5.5) удовлетворяют первые три группы нефтей, позволяющие получить те или иные марки остаточных битумов.

5.4.6. Нефтяные коксы

Кокс, или концентрированный нефтяной углерод, является конечным продуктом уплотнения при термическом разложении асфальтенов, смол и конденсированных высокомолекулярных

ароматических углеводородов. Содержание основных элементов в коксе составляет: углерода –90–97, водорода – 2–7, серы – 0,8–5%.

Получают кокс термическим разложением при 450 – 520 °С тяжелых остатков нефти (гудронов) различными технологическими способами и соответственно имеют различный выход кокса (от 1,1 до 2,0 от $C_к$) значения коксуемости гудрона разного качества.

Кубовый метод получения кокса состоит в разложении разовой загрузки гудрона нагревом в кубах большой емкости с последующей выгрузкой из куба коксового "пирога". Метод позволяет получить максимальный выход кокса (2,0 $C_к$) наилучшего качества.

Метод замедленного коксования в необогреваемых камерах с предварительным нагревом гудрона в трубчатой печи является наиболее массовым почти во всех странах (90 – 98% всего вырабатываемого нефтяного кокса). Выход кокса составляет до 1,6 $C_к$, и по качеству он хуже кубового кокса. Непрерывное коксование гудрона в кипящем слое нагретого до 550 – 600 °С микросферического кокса позволяет получить максимальный выход жидких продуктов коксования и соответственно выход кокса до 1,2 $C_к$, причем порошкообразный кокс имеет низкое качество и используется поэтому как энергетическое топливо.

Нефтяные коксы используют для изготовления анодных ванн в выплавке алюминия, графитированных электродов при получении электролитической стали, алюминия, магния, в производстве ферросплавов, кремния и карбида кальция.

Марки коксов установлены в зависимости от технологии их получения и области применения: кубовые коксы из крекинг-остатков и пиролизной смолы – КНКЭ, КНПЭ, КНПС и КН (КН – кокс нефтяной, КЭ – крекинговый электродный, ПЭ – пиролизный электродный, ПС – пиролизный специальный) и коксы замедленного коксования КЗ-25, КЗ-6 и КЗ-0 (соответственно с размером кусков выше 25 мм, 6 – 25 мм и 0 – 6 мм).

Показатели качества коксов (кубовых и замедленного коксования) приведены ниже:

Показатель	КНКЭ	КНПЭ	КНПС	КН	КЗ-25	КЗ-6	КЗ-0
Содержание, %(мас.), не более:							
летучих веществ	7,0	6,5	7,0	7,0	7,0	9,5	10
серы	0,8	1,0	0,4	1,0	1,3	1,5	1,5
рабочей влаги	3	3	3	3	3	3	3
мелочи, размеры кусков:							
менее 25 мм	4	4	4	4	10	–	–
менее 6 мм	–	–	–	–	–	25	–
Зольность, %(мас.), не более	0,6	0,3	0,3	0,5	0,5	0,7	0,8

5.5. ДРУГИЕ НЕФТЕПРОДУКТЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ассортимент этой группы нефтепродуктов очень широк, и поэтому охарактеризуем основные из них – нефтяные растворители, осветительные керосины, жидкие парафины, смазочно-охлаждающие жидкости и технический углерод.

5.5.1. Нефтяные растворители

Классификация и обозначения нефтяных растворителей определены стандартом, в соответствии с которым для них установлено единое название – Нефрас, и они отнесены к пяти группам и шести подгруппам.

Группы Нефрас (по углеводородному составу):

П – парафиновые (содержание *н*-алканов более 50%);
И – изопарафиновые (изоалканов более 50%);
Н – нафтеновые (нафтенов более 50%);
А – ароматические (ароматических более 50%);
С – смешанные (каждой группы углеводородов менее 50%).

Подгруппы (по содержанию ароматических углеводородов):

0 – менее 0,1% (мас.); 3 – 2,5 – 5,0% (мас.);
1 – 0,1 – 0,5% (мас.); 4 – 5,0 – 25% (мас.);
2 – 0,5 – 2,5% (мас.); 5 – 25 – 50%(мас.).

В обозначениях растворителей соответственно указывают группу и подгруппу, а также начало и конец кипения (последние две цифры), например Нефрас П1-63/75.

По областям применения все растворители можно отнести к промышленным (технологическим) и бытовым.

К промышленным растворителям относятся следующие.

Петролейный эфир (Нефрас П0-30/70 и П0-70/100) – легкая бензиновая фракция, выделяемая при первичной перегонке малосернистых парафиновых нефтей и выкипающая в интервале 30 – 70 °С (или 70 – 100 °С). В ней должны отсутствовать сера, ароматические углеводороды, олефины и вода.

Применяется как экстрагент масел и моющая от масел жидкость (в производстве шерсти, бытовой химии), хорошо растворяет парафинонафтеновые углеводороды и поэтому широко используется в лабораторной практике.

Бензин для резиновой промышленности марок БР-1 (Нефрас С3-80/120) и БР-2 (Нефрас С2-80/120).

Вырабатывается перегонкой из малосернистых нефтей при их первичной перегонке (БР-1) либо из рафинатов каталитического

риформинга бензинов (БР-2). Содержание ароматических в них ограничивается: до 3% (мас.) – БР-1 или 2,5% (мас.) – БР-2. Содержание серы – не более 0,02% (мас.). Используют эти растворители для растворения каучука (приготовления резинового клея) и других операций в производстве резинотехнических изделий и шин.

Уайт-спирит (Нефрас С4-155/200) – один из основных растворителей для лаков и красок. Обладает хорошей испаряемостью и не имеет сильного, резкого запаха. Вырабатывается из специальных малосернистых нефтей при их первичной перегонке. Содержит не более 0,025% серы, 16% ароматических и имеет температуру вспышки не ниже 33 °С.

Бензин для технических целей (Нефрас С2-50/170) – выделяется из малосернистых нефтей и содержит не более 0,025% серы, незначительное количество ароматических.

Используется в производстве искусственных кож, а также в химчистке одежды.

Экстракционный бензин (Нефрас С3-70/95) – узкая бензиновая фракция из малосернистых парафиновых нефтей с содержанием ароматических не более 2,5% и не более 0,02% серы. Используется как экстрагент при получении эфирных масел из растений, в производстве парфюмерных масел, а также для очистки шерсти в текстильной промышленности.

Сольвент (Нефрас А-120/160) – концентрат ароматических углеводородов (85%), выделенный из смолы пиролиза, с небольшим содержанием серы (до 0,1%). Используется в производстве лаков, красок и эмалей.

Растворитель для полимеризации этилена (Нефрас С2-84/92) – узкая бензиновая фракция из малосернистой нефти, имеющая давление насыщенного пара при 70 °С не более 560 мм рт. ст. Используется в качестве среды для полимеризации этилена при низком давлении с целью получения полиэтилена низкого давления, играя при этом также роль теплоотводящей среды.

Индивидуальные углеводороды – выделяются при переработке нефти и используются как технологические среды на определенных стадиях этой переработки.

Пропан и изобутан – выделяются из углеводородных газов при стабилизации нефти и используются в процессах деасфальтизации гудронов в производстве масел.

Бензол и толуол – получают каталитическим риформингом бензиновой фракции и используют как компоненты растворителей (в смеси с метилэтилкетоном, ацетоном) в процессе депарафинизации масляных дистиллятов и обезмасливания гачей и петролатумов.

Нормальные алканы (гексан, гептан, октан), выделенные адсорбцией из бензиновых фракций, чистотой 98 – 99% используют как вытеснители (десорбенты) в парофазных адсорбционных процессах получения жидких парафинов различного состава.

К бытовым растворителям можно отнести также уайт-спирит, применяемый для приготовления различных мастик, используемых в быту, а также две следующие группы растворителей.

Растворители для инсектицидов (типа "Прима" "Карбазол" и др.). Представляют собой тяжелую бензиновую фракцию, выделенную из моноалкилата и являющуюся концентратом (до 90%) изоалканов (Нефрас И1-160/190) или из жидкого парафина с концентрацией *н*-алканов до 97% (Нефрас П1-190/220). Используются в аэрозольных упаковках как среда, в которой растворен ядовитый инсектицидный препарат. Оба растворителя малотоксичны (поэтому используются в быту) и обладают хорошей испаряемостью.

Пропелленты—легколетучие углеводороды, выполняющие роль вытеснительной среды из аэрозольных упаковок для парфюмерных веществ (лаков, кремов, красок). Для этого используют пропан-бутановую (или бутан-пентановую) смесь высокой степени очистки (серы – до 10 мг/кг), не имеющую запаха. Они используются недавно вместо фреона, поскольку последний вредно воздействует на окружающую среду.

5.5.2. Осветительный керосин

Это один из видов бытового горючего, используемый для фитильных приборов (осветительных ламп и фонарей, керосинок и керогазов) и примусов.

Одним из важных требований к его качеству является минимальная нагарообразующая способность, с тем чтобы не забивался фитиль или капсюль (у примуса). Поэтому этот керосин должен содержать минимальное количество ароматических углеводородов, являющихся источником нагарообразования. Содержание ароматических оценивается косвенно, по высоте некоптящего пламени. Ограничивается в этих керосинах также содержание смол и нафтеновых кислот. Для обеспечения этих требований керосиновые дистилляты, выделенные из малосернистой нефти, подвергают очистке серной кислотой или гидроочистке (если нефть – сернистая). Поскольку осветительный керосин – бытовой продукт, температура вспышки его должна быть не ниже 40 °С, температура помутнения – не выше минус 15 °С, а содержание серы – не более 0,1% (мас.).

Стандартом предусмотрен выпуск четырех марок осветительного керосина – КО-30, КО-25, КО-22 и КО-20 (цифра – высота

некоптящего пламени в мм, не менее) с выкипанием до 200 °С не менее 25% и полным выкипанием [98%(об.)] не выше 280 °С (КО-30 и КО-22) или 300 °С (КО-20).

5.5.3. Жидкий парафин

Жидким парафином называют смесь нормальных алканов с числом атомов углерода от 10 до 20, выделенную из прямогонной фракции дизельного топлива с целью понижения его температур помутнения и застывания. Выделяют жидкий парафин либо карбамидом (используя свойство *н*-алканов образовывать с карбамидом твердый комплекс – аддукт), либо адсорбцией *н*-алканов на синтетических цеолитах.

Концентрация суммы *н*-алканов в жидких парафинах, полученных с помощью карбамида, составляет 96 – 97, а адсорбцией – 98–99% (мас.). Примеси составляют ароматические (0,5 – 1,5%) и другие углеводороды.

Основные области применения жидких парафинов – это микробиологический синтез (получение белково-витаминных концентратов – БВК), нефтехимический синтез (производство синтетических жирных кислот и высших жирных спиртов для моющих средств, получение высших олефинов и др.), а также получение растворителей и десорбентов различного назначения. В последнем случае жидкий парафин подвергают четкой ректификации и выделяют нужную фракцию.

Техническими условиями предусмотрен выпуск жидкого парафина для производства БВК (карбамидным и адсорбционным методами) и для производства поверхностно-активных веществ. В первом случае – это фракция, кипящая в интервале 200 – 320 °С, с содержанием суммы *н*-алканов не ниже 99%(мас.), ароматических – не более 0,01% (мас.) и серы – не более 0,02% (мас.).

Во втором случае требования к качеству ниже: пределы кипения 275 – 360 °С, содержание *н*-алканов – 97% (мас.), ароматических – не более 1,5% (мас.) и серы – не более 0,5% (мас.).

5.5.4. Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ)

Основное назначение СОЖ – съем выделяющегося при металлорезании тепла, облегчение обработки металлов и защита обрабатываемого инструмента от износа при резании металлов и их прокате, где возникают большое напряжение (например, при резании металла на токарном станке в точке снятия стружки температура может достигать 1500 °С и давление – 4000 МПа).

Существует три типа СОЖ – масляные, водно-масляные и водные.

Масляные СОЖ – это высокоочищенные парафинонафтеновые базовые минеральные масла вязкостью при 50 °С до 45 мм^2/с с добавкой к ним до 20% растительных масел или синтетических жирных кислот, а также композиций присадок (8 – 10%). В состав последних входят хлорпарафины, сульфат кальция, окисленный петролатум и другие компоненты.

Масляные СОЖ (марки В-29б, В-32к и В-35) применяют главным образом в прокате цветных ("Укринол") и черных металлов и при обработке твердых и вязких сталей (нержавеющих, жаропрочных).

Показатели качества масляных СОЖ: вязкость от 4 до 45 мм^2/с, температура вспышки от 120 до 180 °С, содержание серы от 0,2 до 2,0% (мас.). Нормируется также коррозионная активность с металлом и термостабильность.

Водно-масляные СОЖ – это коллоидный раствор 6 – 10 различных компонентов в воде. Основным из этих компонентов является эмульсол, состоящий на 75 – 85% из минерального (индустриального) масла вязкостью при 50 °С до 40 мм^2/с и нескольких присадок специфичного действия (эмульгаторы, антиокислители и др.). Эмульсолы марок Э-2, Э-3, ЭТ-2, ЭГТ, ЭМУС и др. различаются вязкостью, составом компонентов и назначением.

Для получения водно-масляных СОЖ эмульсол на месте разбавляют водой (2 – 10% эмульсола в растворе).

5.5.5. Технический углерод

Технический углерод (прежнее название – сажа) – это высокодисперсный концентрат углерода, применяемый как наполнитель резинотехнических изделий и шин, как черный пигмент в лакокрасочной и полиграфической промышленности, в производстве взрывчатых веществ, репрографических контрастных порошков и т. д.

Сырьем для производства технического углерода служат высокоароматизованные (до 80 – 85% ароматических), высококипящие (360 – 450 °С) вторичные дистилляты переработки нефти или природный газ.

Основной способ получения технического углерода (до 90% всего производства) – печной, при котором сырье в специальных реакторных печах нагревают до 1200 – 2000 °С и за очень малое время (0,01 – 0,07 с) разлагают с получением дисперсного углерода. В зависимости от химического состава сырья и технологического режима в состав технического углерода входят: углерод [90 – 99% (мас.)], водород (0,3 – 0,8%), кислород хемосорбированный (0,1 – 7,0%), сера (до 1,5%) и минеральные примеси (до 0,5%).

Размер частиц технического углерода, состоящих из мелких кристаллов, обычно от 25 до 200 нм при степени их кристалличности до 70%. В обычном состоянии эти частицы образуют агломераты размерами от 1000 до 3000 нм (от 1 до 3 мкм).

Определяющими показателями качества технического углерода являются удельная поверхность ($м^2/г$), структурность частиц, оцениваемая по маслоемкости ($см^3/г$), и дисперсность.

Всего выпускается более 20 марок технического углерода, обозначаемых буквами и цифрой, например ДГ-100, ТМ-70, ПМ-100В и т. д. Цифры означают удельную поверхность, первые буквы – способ получения: диффузионный (Д), в турбулентном пламени (Т) и печной (П), – вторая буква – вид сырья: газ (Г) или масло ароматизованное (М). Буква после цифры характеризует степень дисперсности (В – высокодисперсный).

Маслоемкость технического углерода обычно составляет 0,2 – 1,2 $см^3/г$, а pH водной суспензии – от 2,5 (для ДГ-100) до 8 – 9.

Глава 6

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Все углеводородные газы (УГ) можно разделить по их происхождению на две большие группы – первичные и вторичные.

Первичные УГ – это газы, добываемые непосредственно из земных недр. По условиям залегания (и соответственно – составу) они могут быть разделены на природные и попутные (нефтяные) УГ. К природным УГ относят легкие по составу газы чисто газовых месторождений, а также газы газоконденсатных месторождений, которые выносят на поверхность в сконденсированном виде в небольших количествах (50 – 500 $г/нм^3$ газа) более тяжелые углеводороды (конденсаты), кипящие до 200 – 300 °С.

Попутные УГ – это газы, добываемые вместе с нефтью на нефтяных месторождениях.

Вторичные УГ – это легкие углеводороды, образовавшиеся при переработке нефти за счет термокаталитических превращений (деструкции) природных углеводородов нефти. Эти газы обычно включают углеводороды от метана до пентана и могут быть насыщенными (предельными) и ненасыщенными (непредельными).

Насыщенные (предельные) – это газы, содержащие только насыщенные углеводороды, образующиеся при первич-

ной дистилляции нефти (как результат десорбции остатков растворенного в нефти попутного газа) и в каталитических процессах, протекающих в атмосфере избытка водорода (гидрокрекинг, гидроочистка, изомеризация, каталитический риформинг).

Ненасыщенные вторичные УГ – это газы, содержащие олефиновые углеводороды, которые образуются в деструктивных процессах с недостатком водорода, таких как каталитический крекинг, термический крекинг, коксование, пиролиз.

В соответствии с основной темой настоящей книги ниже рассматриваются вопросы переработки только первичных углеводородных газов.

6.1. ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРВИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Общие мировые запасы природного газа составляют около 90 трлн $м^3$ (65 – 70 млрд т), что соразмерно с извлекаемыми запасами нефти (90 – 95 млрд т). Ежегодное мировое потребление природного газа – около 1800 млрд $м^3$/год, в том числе в нашей стране – около 850 млрд $м^3$/год, и эта цифра будет расти.

Крупнейшие отечественные месторождения природного газа в настоящее время находятся в северных районах Западной Сибири (Уренгой, Медвежье) и в Заполярье (полуостров Ямал), а также в Оренбургской области и Прикаспии (Астрахань, Карачаганак). Поскольку основное количество природного газа добывается в труднодоступных отдаленных районах, одновременно с ростом добычи газа наращивается пропускная способность и протяженность газопроводов, достигающая сейчас около 135 тысяч километров при максимальной дальности транспортирования до 5000 км.

Состав природных газов по основным газовым и газоконденсатным месторождениям приведен в табл. 6.1. Общее, что их характеризует, – высокое содержание метана [85 – 99%(об.)] и соответственно высокая теплота сгорания. Содержание тяжелых углеводородов (ΣC_{5+}) невелико [0,02 – 0,20%(об.)] и лишь в отдельных случаях достигает 1,5 и 4,0%(об.). Большинство газов содержит 1 – 5% (об.) неуглеводородных примесей инертных газов (азот и диоксид углерода) и сероводород. Кроме этих примесей природные газы содержат в небольших количествах сероуглеродные (COS и CS_2), а также сероорганические – меркаптаны (R–SH)– соединения.

Таблица 6 1 **Состав природных газов некоторых газовых и газоконденсатных месторождений**

Месторождения	Содержание компонентов								Плотность, кг/м³	Выход конденсата, г/м³	Содержание в газе C_3H_2+, г/м³
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	ΣC_4H_{10}	ΣC_5H_{12+}	N_2	H_2S	CO_2			
Уренгойское, Зап Сибирь	97,88	0,82	–	–	–	1,09	–	0,21	0,724	–	–
Уренгойское, то же	85,31	5,81	5,31	2,05	0,18	0,90	–	0,44	0,870	200–250	168
Медвежье, "	98,56	0,17	0,01	0,01	0,02	1,00	–	0,22	0,724	5–10	1
Мессояхское, "	99,00	0,05	0,01	–	–	0,40	–	0,50	0,738	–	–
Оренбургское, Оренбургская область	84,10	4,80	1,70	0,80	1,50	4,80	1,7	0,60	0,862	75–100	91
Покровское, то же	66,99	5,20	1,97	2,60	–	22,94	0,2	0,10	0,952	–	106
Вуктыльское, Республика Коми	84,50	7,40	2,00	0,60	0,30	5,10	–	0,10	0,838	350–400	74
Астраханское, Астраханская обл	52,79	2,12	0,82	0,54	4,00	0,40	13,96 *	25,37	–	260–270	159
Карачаганакское	75,30	5,50	2,60	1,40	6,00	0,70	4,0	2,5	–	–	–
Газлинское, Узбекистан	94,60	2,06	0,27	0,32	0,21	2,30	0,07	0,16	0,755	15–20	18
Шатлыкское, Туркменистан	95,05	1,63	0,20	0,07	0,07	1,75	–	1,20	0,759	20–25	7
Шебелиновское, Украина	92,95	3,85	1,05	0,10	0,21	1,50	–	0,09	0,782	10–15	30

*Газ содержит также (в мг/м³) COS – 1000, CS_2 – 10, меркаптанов – 2000

Природные газы чаще или не содержат сероводород, или в нем обнаруживаются лишь его следы. Однако газы трех крупных газоконденсатных месторождений – Оренбургского, Карачаганакского и Астраханского – содержат повышенное его количество [от 1,7 до 14% (об.)]. Это серьезно осложняет как добычу этих газов, так и их переработку, хотя эти газы являются источником получения ценного и дефицитного продукта – серы, производство которой только из астраханского газа достигает около 5% мирового.

Газ многих месторождений в тех или иных количествах (от 5 до 400 г/м^3) выносит газовый конденсат, содержащий углеводороды от C_5H_{12} до $C_{20}H_{42}$. Такие месторождения называют газоконденсатными. Газовые конденсаты (табл. 6.2) выкипают в большинстве случаев в пределах 40 – 350 °С, хотя в отдельных случаях они более тяжелые – температура начала кипения 103 и 210 °С, а в других – более легкие, температура конца кипения 200 – 230 °С.

Конденсаты разных месторождений сильно различаются по групповому химическому составу и содержанию серы. По содержанию серы резко выделяются конденсаты Оренбургского (1,18%), Астраханского (1,37%) и Карачаганакского (0,8%) месторождений.

Газовые конденсаты являются существенным ресурсом углеводородного сырья. Их суммарная добыча сейчас достигает 25 –28 млн т/год, что в среднем по стране составляет около 40 г на 1 м^3 добываемого газа.

В отличие от природных состав нефтяных (попутных) газов сложнее (табл. 6.3): большинство из них содержит углеводороды C_6H_{14} и выше. Доля метана и этана в этих газах колеблется от 33% (об.) (Гнединцевское месторождение) до 92% (Узеньское), хотя типичное суммарное содержание этих двух углеводородов составляет 60 – 75%(об.), а суммарное содержание углеводородов от пентанов и выше в них – от 1,5 до 3,0%(об.). Углеводороды от пропана и выше (C_{3+}) считаются для газов конденсируемыми и обычно при переработке газов удаляются. В нефтяных газах содержание этой группы углеводородов составляет от 300 до 1200 г/м^3, в то время как в природных газах – в основном от 20 до 100 г/м^3 (см. табл. 6.1).

Так же как и природные газы, нефтяные содержат инертные компоненты – азот и диоксид углерода [1 – 10%(об.)] и в отдельных случаях – сероводород.

Продуктами переработки природных и нефтяных газов являются:

товарный природный газ, направляемый по газопроводам в качестве газового промышленного и бытового топлива;

Таблица 6 2. **Показатели качества газовых конденсатов некоторых месторождений**

Месторождение	Плотность при 20 °С, кг/м³	Содержание серы, %(мас)	Фракционный состав, °С					Групповой химический состав*, %(мас)		
			н к	10%(об)	50%(об)	90%(об)	к к	АрУ	НфУ	ПрУ
Уренгойское ($БУ_{14}$), Зап. Сибирь	746	0,01	30	75	141	290	360	1–10	20–60	25–60
Оренбургское	715	1,18	25	43	95	190	197	46	25	59
Вуктыльское (Республика Коми)	750	0,04	47	68	141	303	344	15	25	60
Астраханское	806	1,37	58	98	183	320	360	34	–	–
Карачаганакское	772	0,80	40	97	195	345	>360	18	21	61
Газлинское, Узбекистан	773	0,03	56	94	132	202	234	22	28	50
Шатлыкское, Туркменистан	780	0,02	103	131	207	290	322	–	–	–
Шебелиновское, Украина	–	–	44	81	128	245	289	15	34	51
Соленинское, Зап. Сибирь	758	0,01	60	85	120	206	285	–	–	–
Медвежье, то же	–	–	210	233	254	296	360	–	–	–

*АрУ, НфУ и ПрУ – соответственно ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды

Таблица 6 3 **Состав нефтяных (попутных) газов некоторых месторождений**

Месторождение	Содержание компонентов, %(об)									C_3H_8+, г/м^3	Плотность, кг/м^3
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	ΣC_4H_{10}	ΣC_5H_{12}	ΣC_6H_{14}+	N_2	H_2S	CO_2		
Самотлорское, Зап Сибирь	82,88	4,23	6,48	3,54	1,05	0,32	1,17	–	0,32	266	0,936
Варьеганское, то же	77,25	6,95	9,42	4,25	0,90	0,12	0,93	–	0,18	328	0,988
Правдинское, "	58,40	11,65	14,53	9,20	3,62	0,57	0,66	–	1,37	662	1,271
Южно-Балыкское, "	68,16	9,43	15,98	4,50	0,51	0,66	0,64	–	0,12	472	1,096
Ромашкинское, Татарстан	43,41	20,38	16,23	6,39	1,64	0,43	11,23	–	0,29	554	1,285
Туймазинское, Башкортостан	33,01	25,54	21,93	8,48	2,98	1,07	6,99	–	–	662	1,322
Кулешовское, Самарск обл	39,91	23,32	17,72	5,78	1,01	0,09	11,36	0,35	0,46	506	1,217
Коробковское, Волг обл	76,25	8,13	8,96	3,54	1,04	–	1,25	–	0,83	254	0,958
Яринское, Пермская обл	23,90	24,90	23,10	13,90	7,80	–	6,40	–	–	1079	1,664
Каменноложское, то же	28,90	25,90	20,30	9,30	3,10	–	11,1	1,4	–	702	1,475
Гнединцевское, Украина	5,5	27,39	38,35	12,82	3,14	0,43	–	–	12,37	1203	1,846
Узень, Казахстан	83,53	8,73	3,98	1,92	0,70	0,36	–	–	0,78	164	0,893
Жетыбай, "	78,06	8,49	6,32	3,46	1,01	–	2,66	–	–	247	0,951
Речицкое, Беларусь	51,6	15,74	16,11	9,15	3,47	0,65	3,28	–	–	688	1,310

Таблица 6.4. **Требования к качеству природного газа**

Показатель	Климатический район*			
	умеренный		холодный	
	л	з	л	з
Точка росы, °С, не выше:				
по влаге	0	–5	–10	–20
по углеводородам	0	0	–5	–10
Содержание кислорода, %(об.), не более	1,0	1,0	1,0	1,0
Содержание, г/м^3, не более:				
сероводорода	0,02	0,02	0,02	0,02
серы тиоловой	0,036	0,036	0,036	0,036
механических примесей	0,003	0,003	0,003	0,003

*л – летний период (с 01 05 по 30.09); з – зимний период (с 01 10 по 30 04)

широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) от C_3 до C_6, выделенных из состава газа в процессе его переработки;

сжиженный газ – концентрат углеводородов C_3 и C_4, выделенный из ШФЛУ;

стабильный газовый конденсат;

одорант – смесь тиолов (меркаптанов), выделенная из состава сернистых примесей природного газа и используемая для одорирования газа в газовых сетях.

Показатели качества природного газа, подаваемого в магистральные газопроводы, регламентированы стандартом и приведены в табл. 6.4.

ШФЛУ, выделяемая из природных газов в процессе их переработки (на ступенях сепарации высокого давления и отбензинивания), является исходным продуктом для получения сжиженного газа и газового бензина (углеводороды C_{5+}). Нормами установлены три марки ШФЛУ (А, Б, В), показатели качества которых приведены ниже:

Показатель	А	Б	В
Содержание, %(мас.):			
$C_1 + C_2$, не более	3	5	–
C_3, не менее	15	–	–
$C_4 + C_5$, не менее	45	40	35
C_{6+}, не более	11	25	50
серы, всего, не более	0,025	0,05	0,05
в том числе сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003

Для коммунально-бытового потребления выпускается 3 марки сжиженных углеводородных газов: СПБТЗ – смесь пропан-бутановая техническая зимняя, СПБТЛ – то же, летняя, БТ – бутан технический. Показатели качества сжиженных газов приведены ниже:

Показатель	СПБТЗ	СПБТЛ	БТ
Содержание, %(мас.):			
метан+этан+этилен, не более	4	6	6
пропан+пропилен, не менее	75	Не норм.	
бутаны+бутилены, не менее	Не норм.		60
жидкий остаток (C_{5+}) при 20 °С, %(об.), не более	1	2	2
Давление насыщенных паров, МПа:			
при 45 °С, не более	1,6	1,6	1,6
при -20 °С, не менее	0,16	–	–
Содержание серосодержащих соединений (сероводород + тиолы), %, не более	0,015	0,015	0,015

Таким образом, в составе сжиженных газов предусматривается содержание не только пропана и бутана (насыщенных углеводородов), но также олефинов от этиленов и выше, т. е. в их состав вовлекаются как пропан-бутановая фракция ШФЛУ из природных газов, так и из вторичных газов, содержащих олефины.

Остаточная фракция ШФЛУ – газовый бензин, содержащий в основном углеводороды от пентана и выше. Для него нормами установлены два основных показателя – температура начала кипения (не ниже 30 °С) и давление насыщенных паров, характеризующее наличие в нем легких углеводородов (не более 67 кПа летом и не более 93 кПа зимой).

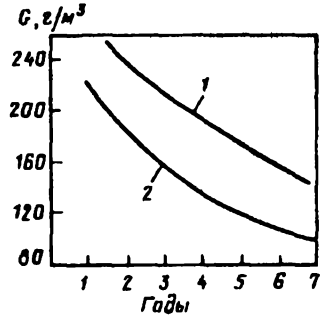
Газовый бензин является также источником получения одоранта – концентрата легких меркаптанов. Так, на Оренбургском газоперерабатывающем заводе этот концентрат содержит в своем составе этантиол – 33, 2-пропантиол – 42, 1-пропантиол – 10, 2-бутантиол – 14%(мас.).

6.2. ОБЩИЕ СХЕМЫ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Подготовка и переработка газа имеют ряд особенностей, существенно влияющих на выбор схемы и последующую эксплуатацию производства, среди которых можно выделить следующие:

уменьшение пластового давления в течение времени эксплуатации снижает давление сырого газа на входе в установку его подготовки. Для поддержания требуемого давления приходится со временем устанавливать дополнительное оборудование (дожимные компрессоры, насосы, сепараторы);

значительное изменение состава добываемого газа по мере падения пластового давления: растет концентрация легких углеводородов и падает – тяжелых (C_5 и выше) (рис. 6.1) [20]. Изменяется также и состав конденсата на газоконденсатных месторождениях (рис. 6.2);



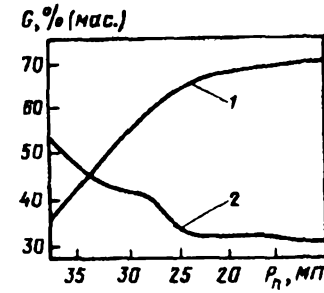


Рис. 6.1. Выход нестабильного конденсата (*1*) и углеводородов от пентана и выше (*2*) по годам эксплуатации Вуктыльского ГКМ

Рис. 6.2. Выход фракций н. к.– 180 °С (*1*) и 180 °С – к. к. (*2*) конденсата Карадагского ГКМ в зависимости от пластового давления

в результате изменения состава сырого газа и конденсата в ходе эксплуатации меняются материальные потоки по основным технологическим аппаратам и соответственно режим их работы (давления, температуры).

С учетом указанных особенностей, а также большого разнообразия состава природных газов как по углеводородам, так и по примесям, выбор схемы и технологии переработки газов – задача неоднозначная и сложная. Такой выбор является обычно итогом большой предварительной технико-экономической проработки. Однако общим принципом этих схем является их двухступенчатость.

На первой ступени газ из скважин поступает на установку комплексной подготовки газа (УКПГ), а на второй – проходит комплекс технологических установок по выделению из него вредных (сернистые соединения) и нежелательных (азот, диоксид углерода, влага) примесей, газового конденсата (углеводородов от пропана и выше), стабилизации этого конденсата с отделением ШФЛУ и газового бензина и выделением гелия из сухого газа;

Основные трудности выбора схемы связаны со второй ступенью, где последовательность технологических стадий определяется следующими параметрами:

составом исходного газа;

требованиями к качеству и ассортиментом конечных продуктов его переработки;

требованием сведения к минимуму энергозатрат;

широтой диапазона устойчивой работы при колебаниях количества и состава исходного газа.

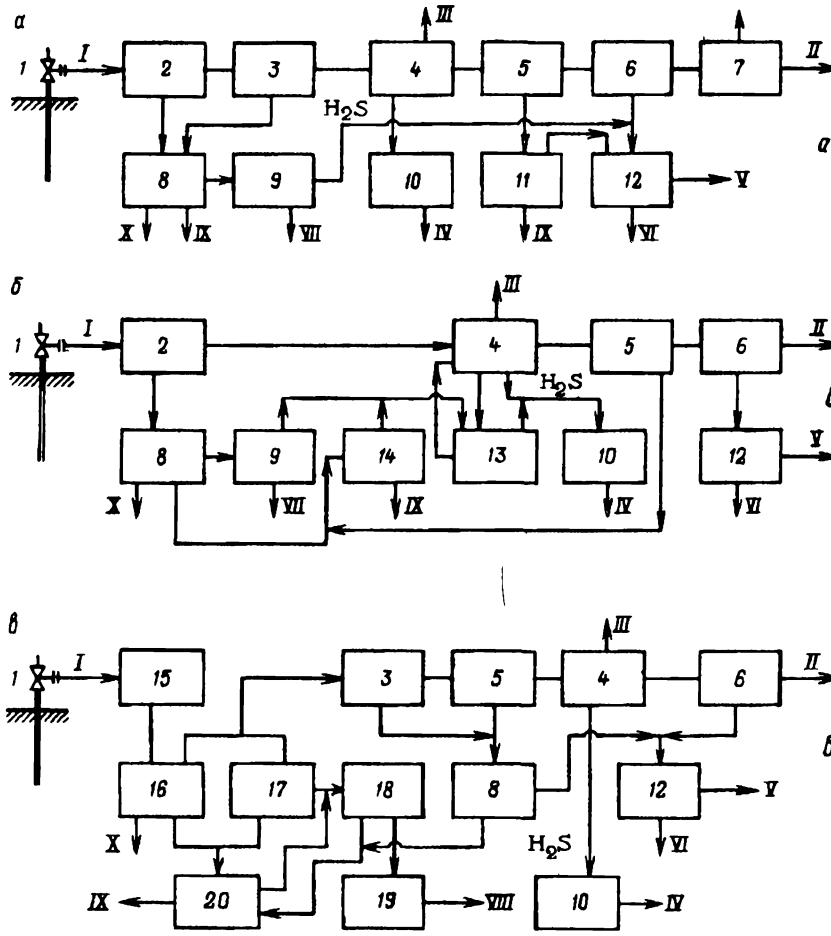


Рис. 6.3. Общие схемы подготовки к переработке природного газа (*а*), газа Астраханского ГКМ (*б*) и нефтяного попутного газа (*в*):

1 – скважины, *2* – сепарация конденсата; *3* – сепарация капельной жидкости из газа; *4* – очистка от кислых газов (H_2S, CO_2); *5* – осушка; *6* – извлечение тяжелых углеводородов (C_{3+}); *7* – извлечение гелия; *8* – отделение воды; *9* – стабилизация конденсата, *10* – производство серы; *11* – сепарация углеводородов; *12* – фракционирование смеси углеводородов; *13* – вторая ступень очистки от кислых газов (H_2S и CO_2) при низком давлении, *14* – водоочистка; *15* – автоматизированная групповая замерная установка (АГЗУ); *16, 17* – газоводоотделители 1-й и 2-й ступеней; *18* – блок ЭЛОУ; *19* – нефтестабилизационная установка; *20* – установка подготовки воды; *I* и *II* – сырой и товарный газы; *III* – диоксид углерода; *IV* – сера; *V* – ШФЛУ, *VI* – стабильный газовый бензин; *VII* – стабильный конденсат; *VIII* – стабильная нефть на НПЗ; *IX* – вода; *X* – механические примеси

На рис. 6.3 представлена последовательность технологических операций в общих схемах очистки и переработки трех типов углеводородных газов – природного, газоконденсатного и нефтяного (попутного). Каждая из этих схем неоднозначна, по тем или иным соображениям, как уже упоминалось, последовательность процессов в ней может быть иной.

Первые две схемы (*а*, *б*) включают две группы процессов – очистку и переработку газа (*2* – *7*) и обработку и утилизацию продуктов, отделяемых от газа (*8* – *12*).

Третья схема имеет кроме этого комплекс процессов, предваряющих газопереработку, – отделение газа от нефти (*16*, *17*) и ее подготовку (*18*, *19*).

В основную группу процессов очистки и переработки газа входят следующие:

сепарация конденсата *2* – отделение жидкой фазы, выносимой газом из скважины;

сепарация капельной жидкости *3* после сепарации ее основной части на ступени *2*;

отделение вредных примесей *4* – углекислого газа и сероводорода;

глубокая осушка газа от влаги *5* до точки росы минус 30 °С и ниже;

отбензинивание газа *6* – удаление из него углеводородов от пропана и выше;

извлечение гелия *7*.

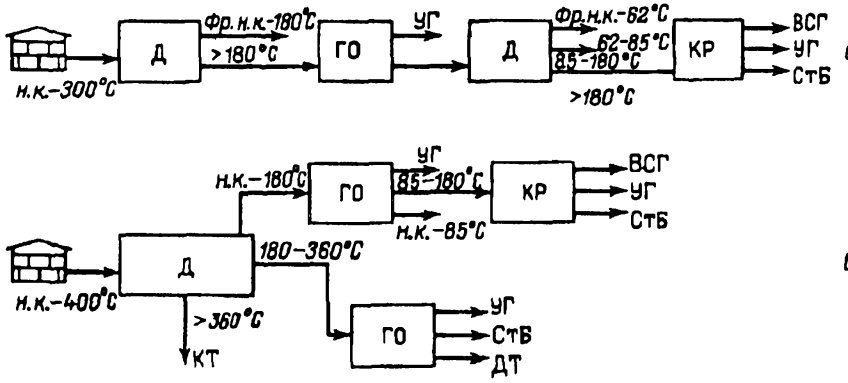


Рис. 6.4. Схема переработки Оренбургского и Астраханского (*а*) и Карачаганакского (*б*) газовых конденсатов:

Д – дистилляция, ГО – гидроочистка, КР – каталитический риформинг; ВСГ – водородсодержащий газ; УГ – углеводородный газ; СтБ – стабильный бензин; ДТ и КТ – дизельное и котельное топлива (цифры на линиях – пределы кипения фракций)

Группа процессов обработки и утилизации продуктов, выделенных из газа в процессе его переработки, включает отделение воды и механических примесей *8* от газового конденсата и последующая его стабилизация *9* и переработка.

Сероводород обычно перерабатывается на месте *10* с получением элементной серы.

Углеводороды тяжелее пропана перерабатываются на фракционирующей установке *12* с получением ШФЛУ и стабильного газового бензина.

Свои проблемы существуют при переработке газового конденсата (УП), которая обычно совмещается с переработкой газа. На рис. 6.4 показаны общие схемы переработки трех наиболее известных в стране газовых конденсатов. Объединяющим принципом для них является начальная их дистилляция на фракции с последующим облагораживанием фракций – гидроочисткой от серосодержащих соединений и каталитическим риформингом (ароматизацией) бензиновой фракции.

6.3. ПОДГОТОВКА ГАЗА К ПЕРЕРАБОТКЕ

Природный газ выносит из скважин взвешенную капельную жидкость (газовый конденсат, воду) и мелкие частички горной породы, т. е. газ является дисперсной системой с дисперсной жидкой и твердой фазами.

В задачу подготовки газа к переработке входит отделение этих дисперсных фаз с помощью различных сепарационных устройств.

Особенностью при этом является то, что по мере сепарации изменяются размеры капель взвешенной влаги и твердых частиц (их дисперсность). Так, на входном участке диаметр капель в потоке газа колеблется от 100 до 1000 мкм (в среднем около 700 – 800 мкм), и может присутствовать пленочная жидкость. После первой ступени сепарации в потоке остаются капли диаметром от 30 до 150 мкм, а после второй ступени в газе присутствуют самые мелкие капли – от 1 до 30–50 мкм (в зависимости от конструкции предыдущего сепарационного устройства).

На выходе из ступени предварительной очистки установок комплексной подготовки газа суммарное содержание дисперсной жидкой фазы не должно превышать 350 мг/м^3 газа.

Соответственно меняющемуся дисперсному составу газа и требованиям на его очистку используются разные по конструкции и эффективности очистки сепарационные устройства, которые по своему принципу действия делятся на гравитационные, инерционного типа (насадочные), центробежные и фильтрующие. В большинстве случаев конструкции объединяют в себе несколько из этих принципов.

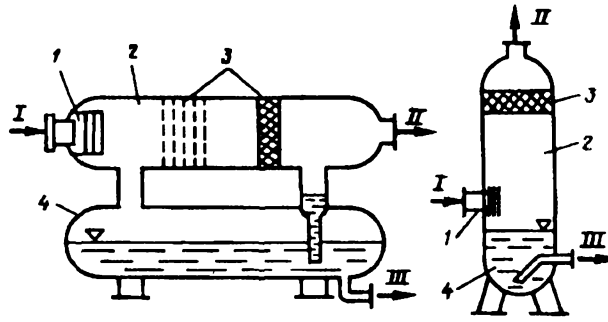


Рис. 6.5. Гравитационные сепараторы:
1–3 – входная, осадительная (гравитационная) и улавливающая (инерционная) зоны сепарации соответственно; *4* – сборник конденсата; *I, II* – вход и выход газа; *III* – выход конденсата

Гравитационные сепараторы (рис. 6.5) бывают горизонтальными, вертикальными и шарообразными. Общим для них является наличие отстойной (осадительной) зоны *2*, где отделение дисперсных частиц происходит под действием сил тяжести и описывается уравнением (4.27). Кроме этой отстойной зоны на входе газа имеются обычно отбойные пластины *1*, а перед выходом газа из сепаратора – каплеулавливающий сетчатый пакет *3*, сепарирующий мелкие капли от газа за счет инерционных сил (удар о препятствие, резкие повороты газа, трение о поверхность сетки и др.).

Внизу сепаратора имеется вынесенный отдельно или встроенный сборник уловленной жидкости и пыли. Такой тип сепараторов обычно используется первым по ходу очистки газа, который несет наиболее крупные капли жидкости, а конкретная конструкция сепараторов выбирается с учетом таких факторов, как производительность по газу, давление, наличие в газе механических примесей, требуемая степень очистки и др.

Инерционные сепараторы насадочного типа представляют собой аппараты, заполненные насадками с развитой удельной поверхностью контакта (от 10 до 500 $м^2/м^3$). Улавливание капель происходит за счет их ударения о поверхность насадки и резких многократных поворотов потока газа в каналах самой насадки.

В качестве насадки применяют кольца Рашига, многослойные жалюзи из пластин или уголков, а также сетчатые пакеты из рукавной, вязанной чулочной вязкой сетки из проволоки диаметром 0,25 мм. Степень улавливания капель такими сепараторами достигает 99%.

Чаще всего жалюзийная насадка таких сепараторов представляет собой волнистые стальные листы (гофры перпендикулярны

оси аппарата) установленные вертикально с небольшим шагом друг относительно друга. Газ двигаясь вертикально снизу вверх, многократно огибает гофры, образующие извилистые каналы, и за счет инерционных сил и сил трения о стенки листов из него выделяются капли жидкости, стекающие по листам в низ аппарата (сборник жидкости). Такой жалюзийный сепаратор может улавливать капли жидкости размером более 20 мкм и обеспечивает (в зависимости от размеров) пропускную способность по газу до 6,0 млн $м^3$/сут.

Одной из особенностей таких сепараторов является то, что пленка уловленной жидкости стекает по пластинам навстречу потоку газа, и при определенной скорости газа может наступить момент, когда газ за счет сил трения приостановит течение этой пленки. Наступает "зависание" жидкости и захлебывание насадки. *Скорость газа*, при которой наступает это явление, называется *критической* и может быть определена по формуле

$$w_{кр} = K\sqrt[4]{10g\sigma(\rho_ж - \rho_г)/\rho_г^2}, \qquad (6.1)$$

где $\rho_ж$, $\rho_г$ – плотности жидкости и газа, кг/$м^3$; σ – поверхностное натяжение, Н/м; g – ускорение свободного падения, м/$с^2$; K – коэффициент, учитывающий конструктивный признак сепаратора: $K = 0,45$ – для жалюзийного вертикального сепаратора, $K = 0,60$ – для горизонтального сетчатого сепаратора, $K = 0,90$ – для вертикального сетчатого сепаратора.

Обычно рабочую скорость газа в сепараторе принимают (или допускают) равной (0,8 – 0,85) $w_{кр}$, а оптимальным диапазоном скоростей считают (0,5 – 0,85)$w_{кр}$.

Устройство сетчатых сепараторов в принципе аналогично устройству жалюзийных, но вместо жалюзи установлен пакет сетчатого каплеуловителя толщиной 150 мм (см. рис. 12.15).

Пакетом сетчатого каплеуловителя задерживаются капли жидкости от 5 – 10 мкм и выше, и поэтому его эффективность выше жалюзийного. Критическая скорость газа для сетчатых сепараторов в 1,5 – 2,0 раза выше, чем для жалюзийных ($K = 0,6$ или 0,9). Их используют обычно для окончательной очистки газа и устанавливают поэтому на концевых участках ступени очистки газа.

Центробежные сепараторы для отделения жидкости от газа используют центробежные силы, возникающие в предварительно закрученном потоке газа. При этом чем больше скорость закрутки и меньше радиус закрученного потока, тем выше эффективность сепарации.

Существует два типа центробежных сепараторов, различающихся устройством, закручивающим поток, – циклонные и прямоточные (рис. 6.6, *а* и *б*). В первом случае поток газа вхо-

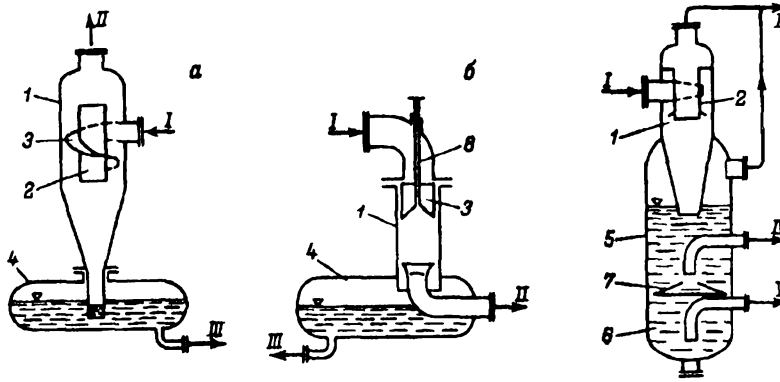


Рис. 6.6. Центробежные сепараторы газа (*а* и *б*) и нефтегазовой смеси (*в*):
1 – корпус; *2* – внутренняя газоотводящая труба; *3* – завихритель; *4* – сборник газоконденсата; *5, 6* – сборники нефти и воды; *7* – отбойная тарелка; *8* – регулирующее устройство; *I–III* – см. рис. 6.5; *IV, V* – выход нефти и воды

дит в корпус сепаратора тангенциально, под направляющую пластину (завихритель) *3* и завихряется вокруг центральной трубы *2*, снизу которой отводится очищенный газ. Капли жидкости, отброшенные центробежной силой к корпусу сепаратора, стекают по нему вниз и через нижний патрубок собираются в сборнике газоконденсата *4*.

На рис. 6.6, *в* схематично показан центробежный сепаратор циклонного типа для отделения попутного газа от нефти и воды, т. е. в случае, когда дисперсной фазой является не жидкость, а газ. Верхняя его секция представляет собой циклонный сепаратор газа, а нижняя – отстойник для отделения остатков газа от нефти и расслоения основной массы воды и нефти.

Центробежные сепараторы имеют эффективность до 90 – 95% и используются поэтому на входных участках для предварительной очистки газа, особенно если газ содержит много механических примесей.

Фильтрующие сепараторы используют для окончательной тонкой очистки газа от частиц жидкости диаметром от 0,5 до 10 мкм, не улавливаемых другими типами сепараторов.

Одна из разновидностей такого сепаратора показана на рис. 6.7. Он включает три зоны сепарации – входную *1*, фильтрующие элементы *2* и каплеуловитель *3*.

Фильтрующие элементы представляют собой перфорированный патрубок-каркас *3*, на котором уложен фильтрующий слой – тонкое стекловолокно, при прохождении через слой которого капли коалесцируют (сливаются), укрупняются и стекают в сборник.

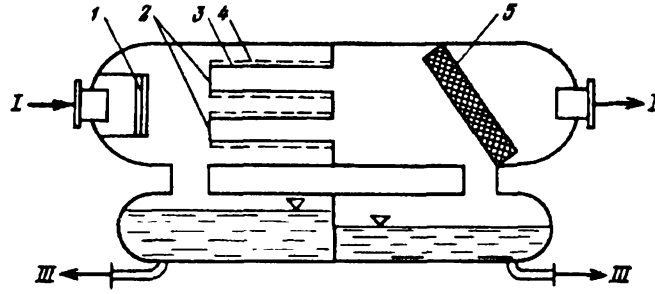


Рис. 6.7. Фильтрующие сепараторы тонкой очистки газа:
1 – входная зона (отбойник); *2* – фильтрующие элементы; *3* – каркас; *4* – фильтрующий материал; *5* – выходной отбойник; *I+III* – см. рис. 6.5

Диаметр фильтрующих элементов обычно составляет от 50 до 100 мм, а отношение их длины к диаметру – 12–15.

Число таких элементов рассчитывают по найденной расчетным путем потребной площади фильтрации для данного расхода газа, обычно оно составляет 30 – 50 шт.

6.4. ОЧИСТКА ГАЗА ОТ ВРЕДНЫХ ПРИМЕСЕЙ

К вредным примесям газа относятся ядовитые и коррозионно-активные серосодержащие соединения и негорючие инертные газы, снижающие теплоту сгорания углеводородного газа.

В общем случае в углеводородном газе могут содержаться такие серосодержащие соединения, как сероводород (H_2S), серооксид углерода (COS), сероуглерод (CS_2), меркаптаны ($C_nH_{2n-1}SH$), а в газовом конденсате - также сульфиды (R–S–R′) и дисульфиды (R–S–S–R′).

В состав инертных газов входят диоксид углерода, азот и гелий.

6.4.1. Характеристики вредных примесей

Сероводород – наиболее активное из серосодержащих соединений. В нормальных условиях – бесцветный газ с неприятным запахом тухлых яиц, плотностью 1,93 кг/м^3 при нормальных условиях. Очень ядовит: острое отравление человека наступает уже при концентрации 0,2 – 0,3 мг/м^3, а концентрация выше 1 мг/м^3 – смертельна. Предельно допустимая концентрация (ПДК) сероводорода в воздухе установлена не более 0,008 мг/м^3. Некоторые термодинамические свойства его приведены в табл. 6.5.

Сероводород хорошо растворим в воде: при нормальном давлении – около 3,0 об/об. Диапазон взрывоопасных концентра-

Таблица 6.5. **Свойства сероводорода**

Давление, МПа	Температура насыщения, °С	Теплота испарения, кДж/кг	Энтальпия, кДж/кг	Удельный объем	
				жидкости, 10^{-3} м^3/кг	пара, м^3/кг
0,102	-60,6	548,1	548,1	1,095	0,518
0,194	-45,4	539,7	565,7	1,110	0,275
0,316	-34,4	525,8	571,5	1,130	0,175
0,479	-23,3	511,2	578,2	1,158	0,116
0,693	-12,2	492,3	582,4	1,180	0,081
0,989	-1,1	473,5	586,6	1,212	0,059
1,356	+10,0	454,6	587,9	1,249	0,043
1,835	21,9	435,3	589,5	1,295	0,032
2,416	32,2	411,5	590,0	1,340	0,025

ций его смеси с воздухом достаточно широк и составляет от 4 до 45% (об.).

При контакте с металлами (особенно если в газе содержится влага) вызывает сильную коррозию.

Сероокись углерода – в нормальных условиях бесцветный легковоспламеняющийся газ, не имеющий запаха, конденсирующийся при температуре минус 50,2 °С. Зависимость температур его кипения от давления показана на рис. 6.8.

Теплота испарения сероокиси углерода – 15,2 кДж/кг. Пределы взрывоопасных концентраций смеси его с воздухом – 12–29%(об.).

Хорошо растворим в сероуглероде, толуоле, этаноле и воде. При нагревании разлагается с образованием CO_2, CS_2, CO и серы. ПДК сероокиси углерода – не более 1 мг/м^3 в производственных помещениях и не более 0,15 мг/м^3 в населенных пунктах.

Сероуглерод – в нормальных условиях бесцветная жидкость плотностью 129,7 кг/м^3, кипящая при 46,3 °С. Зависимость температуры кипения от давления показана на рис. 6.8. Хорошо растворим в этаноле и хлороформе и ограниченно растворим в воде [при 0 °С – 0,242%(об.), при 20 °С – 0,210%(об.), а при 50 °С – 0,012%(об.)]. При повышенных температурах реагирует с водородом, образуя сероводород.

Сероуглерод ядовит, вызывает острые отравления при концентрациях в воздухе 0,001 мг/м^3. Используется в промышленности как экстрагирующее вещество.

Меркаптаны (тиолы) – сероорганические соединения с резким неприятным запахом, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся в органических растворителях.

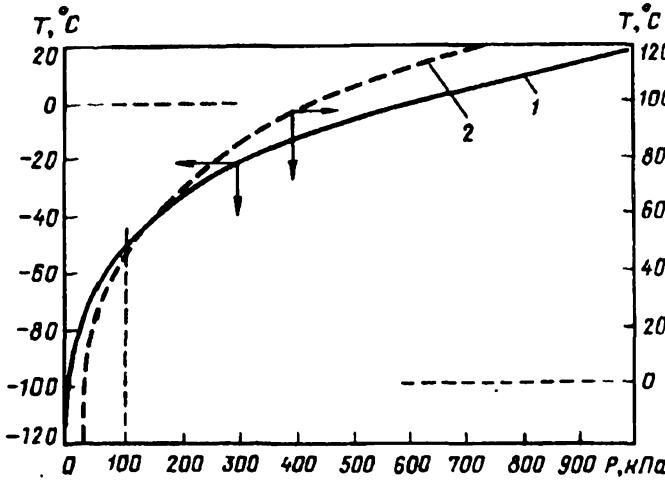


Рис. 6.8. Кривые насыщения серооксида углерода (*1*) и сероуглерода (*2*)

При контакте с металлами, как уже отмечалось, вступают с ними в реакции, образуя меркаптиды металлов (меркаптановая коррозия). Они являются ядами большинства катализаторов. Основные свойства меркаптанов приведены в табл. 6.6.

Из-за резкого запаха меркаптаны (этилмеркаптан) используют в качестве одорантов природного газа при испытании на плотность газовых сетей и систем. При нагревании до 300 °С меркаптаны разлагаются с образованием сульфидов и сероводорода.

Сульфиды (тиоэфиры) – хорошо растворимые в углеводородах вещества, свойства которых приведены в табл. 6.6. Они нейтральны, не реагируют со щелочью. При нагревании до 400 °С разлагаются с образованием сероводорода и двух алкенов.

Дисульфиды – также легко растворимые в углеводородах вещества. По сравнению с сульфидами более реакционноспособны. При нагревании разлагаются на меркаптаны, алкены и сероводород.

Диоксид углерода – бесцветный негорючий газ, обладающий кислыми свойствами. При нормальном давлении и температуре минус 78,5 °С переходит в твердое состояние ("сухой лед"), минуя жидкое состояние. В воде диоксид углерода растворим ограниченно [0,335%(об.) при 0 °С и 0,169%(об.) при 20 °С]. Является термически очень стойким веществом, диссоциирует при температурах выше 200 °С.

Азот и гелий – инертные газы, ухудшающие горючие свойства природного газа, причем последний из них содержится в газе в небольших количествах, но специально извлекается как ценный продукт для нужд народного хозяйства.

Таблица 6 6. **Характеристика сероорганических соединений**

Соединение	Формула	Плотность ρ_4^{20}	Коэффициент преломления n_{20}^D	Температура, °С	
				кипения	плавления
Метантиол	CH_3SH	0,8666	–	5,9	–123
Этантиол	C_2H_5SH	0,8391	1,4310	35	–148
Пропантиол	C_3H_7SH	0,8415	1,4383	68	–113
Бутантиол	C_4H_9SH	0,8416	1,4429	98,4	–115,7
Пентантиол	$C_5H_{11}SH$	0,8421	1,4469	126,6	–75,7
Гексантиол	$C_6H_{13}SH$	0,8430	1,4497	150,0	–80,5
Гептантиол	$C_7H_{15}SH$	0,8431	1,4521	176,3	–43,3
Октантиол	$C_8H_{17}SH$	0,8433	1,4542	199,0	–49,2
Нонантиол	$C_9H_{19}SH$	0,8437	1,4558	219,8	–20,1
Декантиол	$C_{10}H_{21}SH$	0,8445	1,4571	239,2	–20,6
Диметилсульфид	$(CH_3)_2S$	0,8482	–	37,3	–98,3
Диэтилсульфид	$(C_2H_5)_2S$	0,8362	1,4429	92,1	–103,9
Дипропилсульфид	$(C_3H_7)_2S$	0,8377	1,4487	142,8	–102,5
Дибутилсульфид	$(C_4H_9)_2S$	0,8385	1,4503	189,0	–76,7
Диамилсульфид	$(C_5H_{11})_2S$	0,8390	1,4564	229,6	–
Дигексилсульфид	$(C_6H_{12})_2S$	–	1,4590	260,0	–
Диметилдисульфид	$(CH_3)_2S_2$	1,0623	1,5259	109,7	–84,7
Диэтилдисульфид	$(C_2H_5)_2S_2$	0,9933	1,5072	154,0	–101,5
Дипропилдисульфид	$(C_3H_7)_2S_2$	0,9598	1,4980	194,7	–
Дибутилдисульфид	$(C_4H_9)_2S_2$	0,9371	1,4923	235,6	–

6.4.2. Методы очистки газа и характеристика поглотителей

Природный газ очищают даже при малых количествах в нем сероводорода, поскольку его допустимое содержание в газе, закачиваемом в магистральные газопроводы, не должно превышать 20 мг/м^3.

В большинстве же случаев очистку газов предпринимают не только для доведения содержания в нем вредных примесей до установленных норм, но и для их извлечения с целью промышленной утилизации. Так, например, более 30% мирового производства серы – из природных газов, богатых сероводородом, а в некоторых природных газах содержание сероводорода достигает 50 – 70%(об.), например в месторождениях Харметтен, Пантер-Ривер и Барберри в Канаде, Миссисипи в США, Жаолангиуанг в КНР и др.

В настоящее время существует большое число методов очистки углеводородных газов, которые условно относят к двум груп-

пам – абсорбционные и адсорбционные методы. Наиболее широко распространены первые методы, допускающие любое начальное содержание примесей в газе, а адсорбционные процессы используют при малых начальных содержаниях примесей [до 3 – 5%(об.)], но они позволяют глубоко очистить газ.

Абсорбционные методы по характеру используемого абсорбента делят на методы химической сорбции (хемосорбции), физической абсорбции, комбинированные и окислительные.

Хемосорбционные процессы основаны на химическом взаимодействии H_2S и CO_2 с активным компонентом абсорбента, в качестве которого в этих процессах применяют амины (моно-, ди- и триэтаноламины, диизопропаноламин) и щелочи.

Абсорбционные процессы, основанные на физическом растворении извлекаемых компонентов в абсорбенте, в качестве абсорбента используют N-метилпирролидон, гликоли (ди- и триэтиленгликоли), трибутилфосфат, сульфолан, метанол и др.

Комбинированные процессы используют обычно смешанные поглотители (хемосорбенты и абсорбенты). Одним из широко распространенных сейчас таких процессов является процесс "Сульфинол", в котором в качестве поглотителей применяют сульфолан и диизопропаноламин.

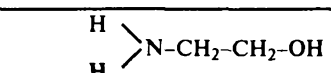
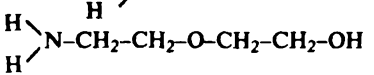
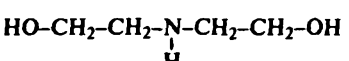
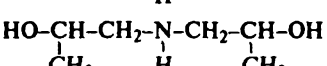
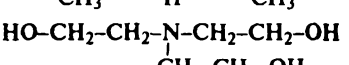
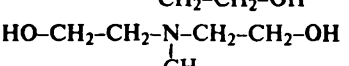
Окислительные процессы основаны на необратимом превращении поглощаемого сорбентом сероводорода в элементную серу. Сорбент в этом случае содержит катализатор окисления и представляет собой водно-щелочной раствор катализатора, в качестве которого, например, используют [75] комплексное соединение хлорида железа с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (триалон Б) или горячий раствор мышьяковых солей щелочных металлов [20].

Адсорбционные процессы основаны на селективном физическом поглощении H_2S и CO_2 в порах твердых поглотителей, которыми являются активные угли или синтетические цеолиты.

Выбор того или иного метода очистки газа зависит от многих факторов (это начальные и конечные допустимые концентрации H_2S и CO_2, область применения очищенного газа – в быту, в химии или в двигателях, а также возможность использования определенного поглотителя и экономические факторы), но основными из них являются концентрации H_2S, CO_2 и сероорганических соединений в исходном газе.

При высоких парциальных давлениях кислых компонентов в газе предпочтение отдается абсорбционным методам, основной недостаток которых – низкая избирательность в отношении углеводородов и обусловленная этим необходимость предварительного удаления из газа тяжелых углеводородов.

Таблица 6.7. **Структура и некоторые свойства аминов (хемосорбентов)**

Соединение	Структурная формула	Молекулярная масса	Свойства				
			Плотность ρ_4^{20}	Температура, °С		Давление насыщенного пара при 20 °С, Па	Вязкость, 10^{-3} Па с
				кипения при 0,1 МПа	застывания		
Моноэтаноламин (МЭА)		61,1	1,018	171	10,5	48	24,1 (20 °С)
Дигликольамин (ДГА)		105,1	1,055	221	–9,5	1,3	26 (24 °С)
Диэтаноламин (ДЭА)		105,1	1,092	Расп.	28	1,3	380 (30°С)
Диизопропаноламин (ДИПА)		133,2	0,989	249	42	< 1,3	198 (45 °С)
Триэтаноламин (ТЭА)		149,2	1,1258	360	21,2	< 1,3	1013 (45 °С)
Метилдиэтаноламин (МДЭА)		119,2	1,030	231	–2,1	< 1,3	101 (20 °С)

Хемосорбционные и комбинированные процессы рекомендуются при средних парциальных давлениях кислых примесей в газе, а окислительные – при низких.

Очень важное значение в любом методе очистки имеет правильный выбор поглотителей, которые должны удовлетворять следующим общим требованиям:

поглотитель должен иметь низкое давление насыщенного пара при температурах сорбции, чтобы потери его с очищаемым газом были минимальны;

одновременно поглотитель должен обладать высокой способностью поглощать кислые соединения из газа в широком интервале их парциальных давлений.

Кроме этого поглотитель должен иметь невысокую вязкость, обеспечивающую хороший межфазный контакт с газом, малую растворяющую способность в отношении углеводородов, низкую коррозионную активность, высокую стойкость к окислению и ряд других свойств.

Конечно, идеальных поглотителей, максимально удовлетворяющих всем этим требованиям, не существует, а используемые на практике поглотители в чем-то максимально удовлетворяют этим требованиям, а в чем-то – явно недостаточно.

Некоторые свойства наиболее распространенных поглотителей приведены в табл. 6.7 – 6.9.

Таблица 6.8. **Некоторые эксплуатационные свойства аминов (хемосорбентов)**

Наименование	Теплота испарения при 0,1 МПа, кДж/кг	Теплота реакции при взаимодействии с		Поглотительная емкость, $м^3/м^3$	Предпочтительное содержание в растворе, %(мас.)
		H_2S	CO_2		
МЭА	1488	1510	1920	8–30	10–20
ДГА	918	1570	1980	15–52	50–65
ДЭА	1207	1190	1520	22–75	20–40
ДИПА	773	1220	1630	15–60	20–40
ТЭА	964	930	1470	–	–
МДЭА	–	1050	1340	–	–

Таблица 6.9. **Характеристики некоторых физических абсорбентов**

Абсорбент	Формула	Молекулярная масса	Плотность ρ_4^{20}	Температура кипения, °С
Этиленгликоль	$C_6H_6O_2$	62	1,116	197
Диэтиленгликоль (ДЭГ)	$C_4H_{10}O_3$	106	1,118	245
Триэтиленгликоль (ТЭГ)	$C_6H_{14}O_4$	150	1,126	287
Сульфолан (тетрагидротиофендиоксид)	$C_4H_{12}O_2$	124	1,260	286
N-метилпирролидон (N-МП)	$C_5H_{11}N$	85	1,030	206
Трибутилфосфат (ТБФ)	$(C_4H_9O)_3PO$	266	0,970	289

6.4.3. Хемосорбционные процессы очистки

6.4.3.1. Процессы очистки аминами

Наиболее широкое распространение получили процессы очистки аминами – моно- и диэтаноламинами. При взаимодействии с кислыми компонентами газа они образуют химические соединения, легко распадающиеся на исходные компоненты при повышении температуры и снижении давления:

$$2RNH_2 + H_2S \rightleftarrows (RNH_3)_2S;$$

$$2RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (RNH_3)_2CO_3.$$

До конца 1950-х годов практически единственным процессом очистки газов от кислых вредных примесей был **МЭА-процесс**, принципиальная схема которого показана на рис. 6.9.

Исходный газ *I* в абсорбере *I* контактирует с поглотителем (15 – 20%-й раствор МЭА в воде) в две ступени: вначале с потоком слаборегенерированного *IV*, а затем с полностью регенерированным *III* поглотителем. Снизу абсорбера поглотитель поступает в десорбер растворенного газа *3*, где отделяется физически растворенный в поглотителе углеводородный газ *VI*, и насыщенный кислыми компонентами поглотитель *V* через теплообменники поступает в регенерационную колонну *2*. В этой колонне комплексные соединения амина с H_2S и CO_2 разлагаются, и выделяющаяся смесь кислых газов *VII* удаляется сверху колонны. Снизу колонны регенерированный поглотитель через ребойлер *5* и охладительные аппараты *6* и *7* направляется в абсорбер. Часть поглотителя при этом циркулирует через очиститель *4*, где отделяются накапливаемые в растворе необратимые соединения МЭА с COS и CS_2, снижающие поглотительную способность раствора по основным примесям (H_2S и CO_2).

Поглотительная способность раствора МЭА составляет от 0,7 моль/моль. Основные показатели режима очистки в таком процессе даны ниже:

Температура, °С:	
потока *I*	Не более 35
потока *III*	Не более 40
в ребойлере *5*	Не более 125
потока *V* после теплообменника *6*	85–95
Давление, МПа	
в абсорбере *1*	3–5
в регенераторе *2*	0,3–0,8

При всех достоинствах (достаточная глубина очистки, малая абсорбция углеводородов, низкая цена МЭА и др.) МЭА-процесс имеет ряд существенных недостатков, основными из которых являются:

образование необратимых химических соединений МЭА с COS, CS_2 и O_2;

большие потери от испарения;

низкая эффективность по меркаптанам;

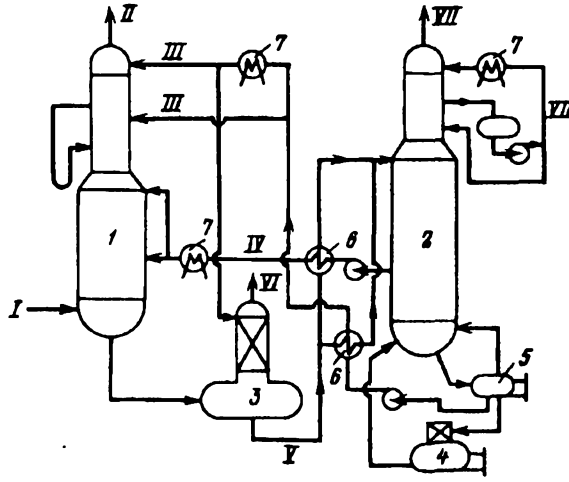


Рис. 6.9. Принципиальная схема МЭА-очистки газа:
1 – абсорбер; *2* – десорбер (регенератор МЭА), *3* – промежуточный десорбер (выветриватель); *4* – очиститель; *5* – ребойлер; *6* – теплообменники; *7* – холодильники; *I, II* – исходный и очищенный газы, *III, IV* и *V* – регенерированный, слаборегенерированный и насыщенный поглотитель; *VI* – топливный газ; *VII* – смесь кислых газов; *VIII* – циркуляционное орошение

неселективность к H_2S в присутствии CO_2;

вспениваемость в присутствии жидких углеводородов, ингибиторов коррозии и механических примесей.

Для предотвращения пенообразования обычно перед входом регенерированного поглотителя в абсорбер он подвергается сепарации от механических примесей и фильтруется.

ДЭА-процесс очистки газов стал широко использоваться в последние годы, поскольку он лишен ряда недостатков, присущих МЭА. В частности, этот процесс используется для очистки газов, содержащих COS и CS_2, так как образует с ними соединения, легко гидролизующиеся при повышенных температурах с выделением H_2S и CO_2.

Технологическая схема ДЭА-процесса в принципе не отличается от приведенной на рис. 6.9, но в ней обычно отсутствует блок очистки раствора *4*.

Существует две разновидности ДЭА-процесса – обычный ДЭА-процесс (концентрация ДЭА в растворе 20 – 25%, поглотительная способность 0,6 – 0,8 моль/моль) и ДЭА – SNPA-процесс (концентрация ДЭА в растворе 25 – 35%, поглотительная способность 1,0 – 1,3 моль/моль). Первый обычно используют при парциальном давлении кислого газа в сыром углеводородном газе 0,2 МПа и выше, второй – при парциальном давлении выше 0,4 МПа.

Обладая неоспоримыми преимуществами перед МЭА-процессом (очистка от COS и CS_2) – малые потери от испарения, меньшая вспениваемость и др.,– ДЭА-процессы тем не менее не лишены ряда существенных недостатков, к числу которых следует отнести:

высокую стоимость ДЭА;

меньшую массовую поглотительную способность (так как мольная масса ДЭА в 1,7 раза больше, чем у МЭА);

для одинаковой с МЭА степенью очистки требуются более высокие скорости циркуляции растворителя.

Одна из крупнейших установок очистки газа ДЭА-SNPA-процессом мощностью по газу 2,7 млрд $м^3$/год, содержащему 19% H_2S (после очистки содержание H_2S в газе составляет 5,7 $мг/м^3$), построена на месторождении Вайтни–Каньон (США).

ДГА-процесс использует в качестве поглотителя 60–75%-е водные растворы дигликольамина. Такая высокая концентрация амина в растворе позволяет снизить количество циркулирующего поглотителя и соответственно уменьшить энергозатраты и габариты оборудования.

Процесс обеспечивает глубокую очистку от H_2S и CO_2, а также от COS, CS_2 и меркаптанов. Раствор ДГА в очень малой степени растворяет углеводороды. Регенерацию насыщенного примесями раствора ДГА проводят обычно под вакуумом (10–20 кПа), с тем чтобы обеспечить температуру регенерации не выше 170 °С. Этот процесс в последние годы находит все более широкое применение.

6.4.3.2. Процессы очистки растворами солей щелочных металлов

Эти процессы основаны на хемосорбционной активности водных растворов карбонатов натрия и калия по отношению к основным серосодержащим соединениям газа (кроме меркаптанов). Для повышения активности растворов в них вводят различные активаторы. При контакте этих растворов с сернистыми соединениями газа образуются следующие соединения (легко разлагающиеся при регенерации):

$$Na_2CO_3 + H_2S \rightleftarrows NaHS + NaHCO_3;$$

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows 2NaHCO_3;$$

$$K_2CO_3 + H_2S \rightleftarrows KHCO_3 + KHS;$$

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2KHCO_3;$$

$$COS + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2S.$$

Принципиальная технологическая схема этих процессов аналогична схеме очистки аминами (см. рис. 6.9), но несколько отличается режимными показателями (выше температура сорбции – 90–120 °С).

Наиболее распространен **поташ-процесс**, где в качестве поглотителя используют 25 – 35%-й раствор K_2CO_3, очищающий газ от H_2S, CO_2, COS и CS_2. Сорбция проводится при температуре 110 – 115 °С и давлении 2 – 8 МПа. Регенерацию насыщенного раствора осуществляют практически при тех же температурах (115 – 120 °С), но при пониженном давлении, близком к атмосферному (или даже под вакуумом).

Процесс очистки горячим поташем применяют для газов с высоким содержанием CO_2 и общей концентрацией кислых газов выше 5 – 8%.

К недостаткам процесса можно отнести: трудность удаления меркаптанов, коррозию оборудования и необходимость иметь низкое соотношение количеств сероводорода и диоксида углерода в исходном газе.

Поташ-процесс совершенствуют путем добавок к поглотителю различных активирующих добавок, повышающих его поглотительную способность и снижающих его коррозионную активность и пенообразование.

6.4.4. Абсорбционные процессы очистки (физическая абсорбция)

Процессы физической абсорбции основаны на растворении компонента газа в жидкости, определяемом законом Генри (объем поглощаемого компонента пропорционален его парциальному давлению).

Количество растворяющегося компонента тем больше, чем выше его парциальное давление и коэффициент растворимости, увеличивающийся с понижением температуры. Перечень и характеристика наиболее распространенных абсорбентов, используемых в процессах очистки газов физической абсорбцией, был приведен в табл. 6.9.

Различными фирмами разработаны промышленные процессы очистки газа с использованием этих растворителей, рассчитанные на различные параметры как исходного газа (содержание и состав вредных примесей, количество выносимого конденсата и др.), так и очищенного газа (требования по глубине очистки, селективность по компонентам вредных примесей и др.). Ниже кратко рассмотрены некоторые из этих процессов.

Очистка гликолями (ДЭГ, ТЭГ) применяется обычно на промыслах в тех случаях, когда газ содержит большое количество

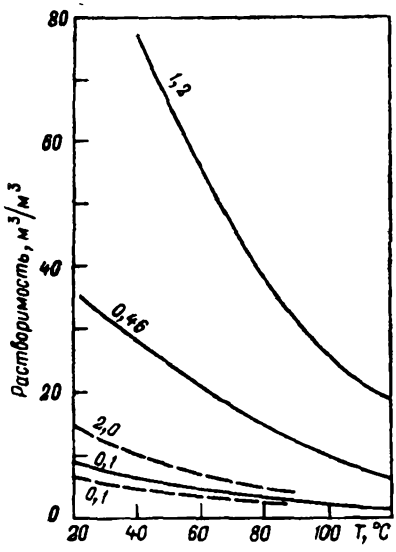


Рис. 6.10 Растворимость сероводорода (сплошные линии) и диоксида углерода в ДЭГ в зависимости от температуры (цифры на кривых – давление в МПа)

H_2S и CO_2 и не требуется очищать газ от этих примесей до требований отраслевого стандарта (ОСТ 51.40–83), а используют его для нужд самого промысла (закачка в пласт для поддержания пластового давления, использование в качестве топливного газа). Применение гликолей упрощает технологию очистки, поскольку для очистки и осушки газа от паров воды используется один абсорбент. Кроме того, основное количество абсорбированных компонентов выделяется из насыщенного абсорбента простой дегазацией, без затрат тепла. Наибольшее распространение в таких процессах очистки получил ДЭГ, растворяющая способность которого по сероводороду и диоксиду углерода характеризуется зависимостями, показанными на рис. 6.10. Видно, что при атмосферном давлении количества растворяемых H_2S и CO_2 близки и очень малы (3–8 $м^3/м^3$), а с повышением давления оно резко возрастает до 80–100 $м^3/м^3$ по H_2S (при 1,2 МПа) и 10 –15 $м^3/м^3$ по CO_2 (при 2,0 МПа). Это свидетельствует о том, что степени очистки сырого газа от H_2S и CO_2 гликолями будут существенно различаться.

Принципиальная схема очистки газа диэтиленгликолем показана на рис. 6.11.

Основной поток газа с температурой до 40 °С направляется в абсорбер *2* (давление 7–8 МПа), где он осушается от влаги. Другая часть сырого газа поступает в колонну *1* (давление на 0,2–0,3 МПа выше, чем в абсорбере) для глубокой очистки от H_2S абсорбцией регенерированным высококонцентрированным раствором ДЭГ *VIII*, который после насыщения направляется как осушающий агент в абсорбер *2*. Осушенный газ с верха абсорбера *2* используется как топочное топливо, а насыщенный раствор ДЭГ через дегазаторы *4* направляется в отдувочную колонну *3* (давление в ней также на 0,2 МПа выше, чем в абсорбере *2*).

Очищенный от H_2S газ *III* сверху колонны *1* частью выводится как топливо или для других технологических нужд, а другая часть, нагретая до 120 °С, подается в низ колонны *3* как отдувочный газ, который "отдувает" от раствора ДЭГ сероводород и с концентрацией его в отдувочном газе до 7% последний направляется в смеси с сырым газом в абсорбер *2*. Из дегазаторов выводят десорбированный газ *V* и жидкие углеводороды *VI*, поглощенные в абсорбере потоком абсорбента.

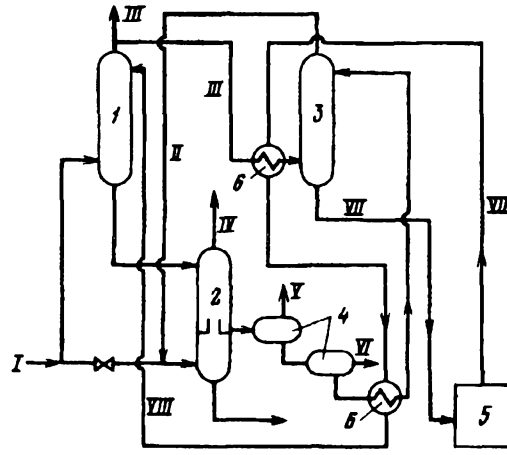


Рис. 6.11. Принципиальная схема очистки и осушки газа раствором ДЭГ:
1 – абсорбер очистки от сероводорода; *2* – абсорбер осушки; *3* – колонна отдувки; *4* – дегазаторы; *5* – блок регенерации ДЭГ; *6* – теплообменник; *I, II* и *III* – исходный, отдувочный и очищенный от сероводорода газы; *IV* – осушенный газ; *V* – газ дегазации; *VI* – жидкие углеводороды; *VII* – раствор ДЭГ, насыщенный сероводородом и водой; *VIII* – регенерированный раствор ДЭГ

В **процессе "Пуризол"** в качестве абсорбента использован N-метилпирролидон (N-МП) – тяжелый малотоксичный растворитель, смешивающийся с водой в любых соотношениях.

В N-МП хорошо растворяются сероводород и меркаптаны, а также диоксид углерода (при достаточно высоких парциальных давлениях). Растворимость H_2S в N-МП в 10 – 12 раз больше, чем CO_2, и поэтому процесс можно использовать для селективного извлечения H_2S.

Схема процесса "Пуризол" может быть одно- и двухступенчатой. Первая применяется в случаях, когда содержание CO_2 в газе мало́ или существенно меньше, чем содержание H_2S. Двухступенчатая схема используется для очистки газов с большим содержанием CO_2 (равным или выше, чем содержание H_2S): на первой ступени в этом случае удаляется H_2S, а на второй – CO_2.

Регенерация поглощенных раствором N-МП примесей производится при пониженном (близком к атмосферному) давлении и температуре от 100 до 120 °С.

Поскольку в режиме абсорбции (при высоком давлении) в растворе N-МП, кроме вредных примесей, растворяется определенное количество углеводородов, то абсорбент до регенерации проходит ступень выветривания (отдува) из него углеводородов, а отдувочный газ возвращается в поток сырого газа перед абсорбером.

Процесс "Селексол" использует в качестве абсорбента диметиловый эфир полиэтиленгликоля (фирменное название "селексол") – комплексное вещество, хорошо поглощающее все сернистые соединения, диоксид углерода и водяные пары. Основные показатели качества селексола следующие:

плотность – 1031 кг/м^3;

средняя молекулярная масса – 280;

вязкость при 25 °С – 0,0058 Па · с;

температура застывания – 23 – 29 °С;

давление насыщенных паров при температуре 25 °С – < 1,3 Па.

Селексол для абсорбции используют в концентрированном виде [содержание воды от 0 до 5%(мас.)].

К существенным преимуществам селексола, выгодно отличающим его от других абсорбентов, можно отнести следующие:

стабильность абсорбционной способности (до 10 лет);

хорошая биологическая разлагаемость;

нетоксичность и очень малая коррозионная активность;

небольшая теплота абсорбции (не требуется промежуточное охлаждение в абсорбере);

высокая гигроскопичность и возможность достижения низкой точки росы газа в одну ступень;

низкая склонность к вспениванию и малое давление насыщенных паров.

По поглотительной способности селексола различные компоненты газа располагаются в следующем ряду:

$$H_2O > CS_2 > CH_3SH > H_2S > C_5H_{12} > C_4H_{10} > C_3H_8 > CO_2 > C_2H_6.$$

В этом ряду CO_2 стоит почти в конце ряда и за углеводородами. Поэтому когда требуется глубокая очистка газа от серосодержащих соединений и не требуется отделение основной массы CO_2, процесс "Селексол" позволяет выделить из углеводородного газа кислый газ, богатый сероводородом, что значительно улучшает показатели последующего процесса получения серы из этого газа. По этой же причине процесс "Селексол" часто используют для очистки от H_2S газа, предназначенного для закачки в пласт, когда не требуется удалять инертные компоненты газа.

Принципиальная схема процесса приведена на рис. 6.12 (установка на месторождении газа в Дюсте, ФРГ).

Насыщенный абсорбент из абсорбера проходит дегазацию (отдувочный газ возвращается дожимным компрессором в поток свежего) и только после этого поступает в десорбер *3* кислого газа *IV*.

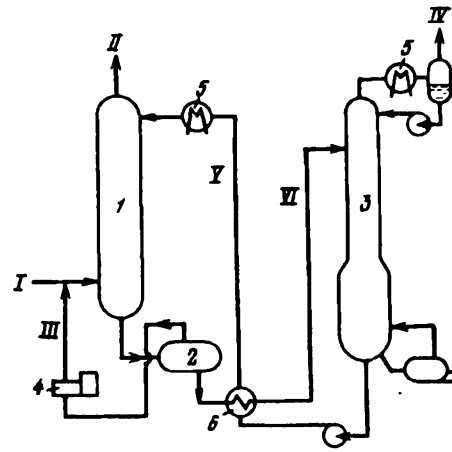


Рис. 6.12. Принципиальная схема очистки и осушки газа процессом "Селексол":

1 – абсорбер; *2* – дегазатор; *3* – десорбер; *4* – дожимной компрессор; *5* – холодильники; *6* – теплообменник, *I, II, III* – см. рис. 6.11; *IV* – кислые газы; *V, VI* – регенерированный и насыщенный растворы абсорбента

Технологическая характеристика установки на месторождении Дюста приведена ниже:

Показатель	Потоки на рис. 6.12		
	I	II	IV
Количество, тыс. $м^3/ч$	50,0	45,3	4,9
Избыточное давление, МПа	7,5	7,3	0,05
Температура, °С	10	24	40
Содержание, %(об.):			
гелий	0,02	0,02	–
азот	3,18	3,51	–
диоксид углерода	9,0	7,28	24,43
метан	81,0	88,79	5,65
этан	0,4	0,4	0,38
вода	–	–	4,47
меркаптаны	0,01	–	0,1
сероокись углерода	0,012	0,004	0,083
сероводород	6,4	0,0002	65,05

Наличие паров воды в кислом газе [4,47%(об.)] связано с тем, что раствор селексола содержит воду, которая при десорбции кислого газа испаряется и выполняет отчасти роль отпарного агента в процессе десорбции.

Таким образом, можно заключить, что процесс "Селексол" обладает высокой избирательностью по сероводороду, растворимость которого в поглотителе в 9 – 10 раз выше, чем углекислого газа, и поэтому его использование позволяет достичь глубо-

кой очистки газа от серосодержащих компонентов. К тому же по основным экономическим показателям этот процесс превосходит другие, что видно из приведенных ниже данных:

Показатель	МЭА (20%)	Карбонаты	Селексол
Содержание в очищенном газе:			
CO_2, %(об.)	0,0025	2,0	2,0
H_2S, мг/м^3	5,7	22,9	5,7
Капиталовложения, %(отн.)	100	80	70
Эксплуатационные расходы за год, %(отн.)	100	75	50

Примечание. Исходные данные: производительность по газу 2,83 млн м^3/сут, давление в абсорбере 7,1 МПа, содержание в исходном газе CO_2 – 30%, H_2S – 460 мг/м^3.

Процесс "Сульфинол" разработан в начале 1960-х гг. фирмой "Шелл Ойл Компани" и нашел широкое применение также благодаря своим преимуществам (к концу 1980-х гг. в мире действовало более 150 установок).

В процессе используют комплексный поглотитель, состоящий из 60 – 65% сульфолана, являющегося физическим абсорбентом кислых компонентов газа, 28 – 32% диизопропаноламина (ДИПА, хемосорбент) и около 6% воды, добавляемой в качестве депрессатора, снижающего на 10 – 12 °С температуру застывания смеси.

Наличие в составе поглотителя физически растворяющего вредные примеси компонента (сульфолан) и хемосорбента ДИПА) позволяет придать процессу универсальность по составу исходного газа, т. е. глубина очистки при использовании такого поглотителя мало зависит от начальной концентрации примесей. При высоком содержании сероводорода значительную часть его (за счет высокого парциального давления) растворяет сульфолан, а остаточные небольшие его количества (при малых парциальных давлениях) хемосорбирует ДИПА.

Поглотительная емкость такого смешанного абсорбента составляет от 30 до 120 м^3/м^3 в зависимости от состава исходного газа и условий процесса (для МЭА – 25 – 30 м^3/м^3). Более высокая поглотительная способность абсорбента в процессе "Сульфинол" обусловливает меньшую кратность его циркуляции и меньшие габариты аппаратов. Значительно ниже (на 30 – 80%) также энергозатраты на регенерацию абсорбента, поскольку десорбция основного количества растворенных в сульфолане компонентов осуществляется при снижении давления в десорбере.

Еще одним несомненным преимуществом процесса "Сульфинол" является то, что смесь сульфолана с ДИПА очищает газ как от H_2S и CO_2, так и достаточно глубоко от других серосодержащих соединений (COS, CS_2 и тиолы).

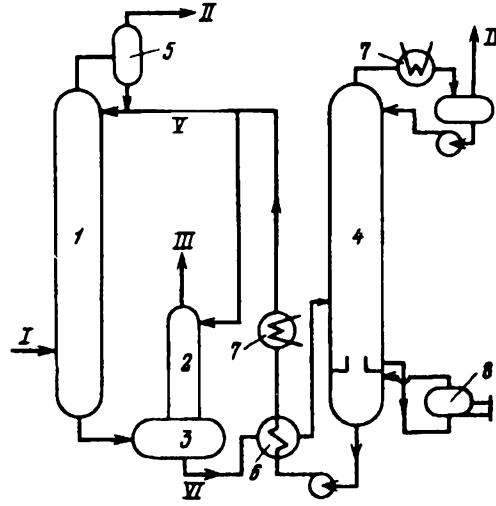


Рис. 6.13. Принципиальная схема очистки газа процессом "Сульфинол":
1, 2 – абсорберы; *3* – дегазатор, *4* – десорбер, *5* – сепаратор; *6* – теплообменник; *7* – холодильники; *8* – ребойлер; *I* и *II* – исходный и очищенный газы; *III* – очищенный газ дегазации; *IV* – кислые газы; *V* и *VI* – регенерированный и насыщенный абсорбент

Наконец, немаловажно и то, что сульфолан и ДИПА имеют низкое давление насыщенных паров в условиях очистки и поэтому очень мало теряются с очищенным газом.

Принципиальная схема процесса показана на рис. 6.13, а ниже приведены основные показатели процесса в сопоставлении с процессом, где используется МЭА:

Показатель	"Сульфинол"	МЭА-процесс
Производительность по газу, млн м^3/год	330	230
Циркуляция поглотителя, м^3/ч	71 –76	64
Поглощение кислых газов, м^3/м^3	42–45	33
Содержание H_2S в очищенном газе, мг/м^3	2,3–14	14
Расход пара на регенерацию, кг/кг кислых газов	1,1	2,5
Давление в абсорбере/десорбере, МПа	7,14/0,17	7,14/0,17
Диаметр абсорбера/десорбера, м	1,2/1,8	1,2/1;8

В последнее время той же фирмой разработан комбинированный процесс "Сульфинол–СКОТ," с помощью которого еди-

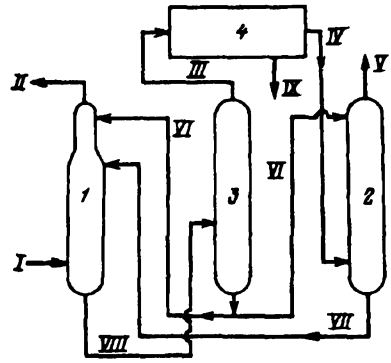


Рис. 6.14. Принципиальная схема комбинированного процесса "Сульфинол–СКОТ":

1, 2 – абсорберы; *3* – десорбер, *4* – установка получения серы из сероводорода (процесс Клауса); *I* и *II* – исходный и очищенный углеводородный газ; *III* – кислый газ; *IV* – отходящий дымовой газ от установки Клауса; *V* – очищенный от диоксида серы отходящий дымовой газ; *VI* – регенерированный абсорбент, *VII* и *VIII* – полунасыщенный и насыщенный абсорбент, *IX* – сера

ной системой поглотителя (сульфолан – ДИПА) решаются две разные задачи: из углеводородного газа выделяется концентрат кислых газов, направляемых на производство серы процессом Клауса, и улавливается значительное количество оксидов серы из отходящих дымовых газов процесса Клауса. Принципиальная схема такого двухадсорберного процесса показана на рис. 6.14.

Газ очищается в основном абсорбере *1* блока "Сульфинол", на верх которого подается регенерированный абсорбент *VI*. Другой поток этого абсорбента поступает в абсорбер *2* блока СКОТ, где очищается от SO_2 отходящий газ процесса Клауса. Полунасыщенный абсорбент *VII* из этого абсорбера возвращается в основной абсорбер *1* на несколько тарелок ниже ввода свежего абсорбента и поглощает другие сернистые компоненты углеводородного газа. Колонна регенерации абсорбента *3* общая для обоих блоков.

6.4.5. Очистка газов от меркаптанов

Выше были описаны процессы очистки природного газа, позволяющие довести в нем содержание сероводорода до 5–10 мг/м^3, т. е. ниже, чем это требуют отраслевые стандарты на содержание сероводорода. Однако ряд этих процессов (в частности, использующих МЭА) не позволяет удалить или удаляет лишь в малой степени сероорганические соединения – меркаптаны (метил-, этил- и пропилмеркаптаны). Их содержание в очищенном от сероводорода газе составляет до 1000 мг/м^3 газа.

Для удаления меркаптанов из газа используют три типа процессов – абсорбционные, адсорбционные и каталитические.

6.4.5.1. Абсорбционная очистка

Один из распространенных методов – хемосорбционное удаление меркаптанов из газа с помощью 10 – 15%-х водных растворов щелочей (NaOH или KOH):

$$RSH + NaOH \rightleftarrows RSNa + H_2O.$$

Образующийся меркаптид натрия (RSNa) разлагается при нагревании раствора на щелочь и меркаптан, который выводят из системы. Одновременно с меркаптанами щелочь извлекает также диоксид углерода в результате протекания следующих реакций:

$$CO_2 + NaOH \rightleftarrows NaHCO_3,$$

$$NaHCO_3 + NaOH \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2O.$$

Щелочная очистка позволяет независимо от начальной концентрации достаточно глубоко очистить газ от меркаптанов (остаточное содержание до 0,1 мг/м^3), при этом малые энергозатраты обеспечены благодаря малой кратности раствора щелочи к газу (порядка 0,0001 м^3/м^3 газа).

Тем не менее такая очистка не лишена недостатков, главным из которых является проблема утилизации отходов (отработанной щелочи). Неэффективен такой процесс и для очистки от серооксида углерода, сульфидов и дисульфидов.

Широкое применение нашла щелочная очистка также для сжиженных углеводородных газов (ШФЛУ), суммарное содержание серы в которых (в виде H_2S, COS, CS_2 и меркаптанов) составляет 0,2 – 0,4%(мас.).

Типичная схема очистки ШФЛУ раствором щелочи показана на рис. 6.15.

Очистка ведется в 4 ступени, на каждой из которых имеются реактор *1 – 4* (смесительный контактор) и отстойник *5 – 8* для разделения углеводородной и водяной фаз.

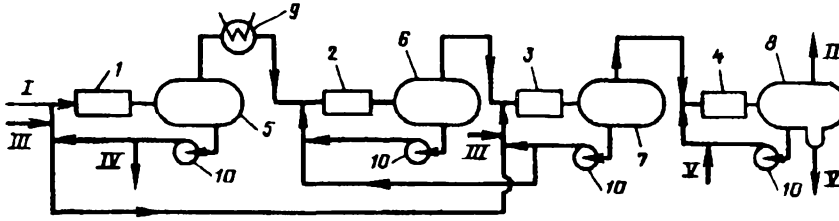


Рис. 6.15. Принципиальная схема очистки сжиженных газов (ШФЛУ) от сернистых соединений:

1–4 – контакторы (реакторы); *5–8* – отстойники; *9* – холодильник; *10* – насосы; *I, II* – исходная и очищенная ШФЛУ; *III* и *IV* – свежий и отработанный растворы щелочи; *V* и *VI* – свежая и отработанная вода

На первой ступени контакта при 50 °С из ШФЛУ щелочью удаляются сероводород и сероуглеродные соединения (COS и CS_2), затем, после охлаждения до 35 °С, поток поступает на вторую *2*, *6* и третью *3*, *7* ступени На этих двух ступенях ШФЛУ очищается от меркаптанов На каждой из трех первых ступеней раствор щелочи после отстоя подают на вход в реактор и, кроме того, с третьей ступени часть щелочи (как более свежей) – на вход первой и второй ступеней (межступенчатая циркуляция). Свежая щелочь поступает на первую и третью ступени, а отработанная выводится из первого отстойника *5*. Четвертая ступень – промывная, где от ШФЛУ водой отмываются остатки щелочи, очищенный поток *II* затем направляется на осушку от воды (в электроотстойниках или путем адсорбции).

6.4.5.2. Адсорбционная очистка

В тех случаях, когда требуется очень глубокая очистка природного газа (или ШФЛУ) от меркаптанов, особенно если газ направляют далее на низкотемпературную переработку, очистку ведут адсорбционным процессом на активных углях или цеолитах.

Поглотительная способность цеолита NaX, например, при давлении 1 МПа составляет (в г на 100 г цеолита) по пентану 1,0, по этилмеркаптану 6,0 и по воде 11,0.

Адсорбцию ведут при повышенном давлении (до 5 МПа) и температуре 30 – 35 °С, а десорбцию – при температуре 300 °С. В качестве десорбента используют азот или нагретый до 300 °С природный газ.

К недостаткам адсорбционных методов очистки следует отнести их высокую чувствительность к способу переработки газа на предыдущих стадиях (т. е. от состава исходного для этой ступени газа), а также получение большого объема отработанного газа регенерации адсорбентов (восстановление активности цеолитов после их закоксовывания), утилизация и переработка которых представляет собой непростую проблему.

6.4.5.3. Каталитические методы очистки

В отличие от описанных выше методов каталитические методы не позволяют выделить серосодержащие соединения, так как основаны на химических превращениях соединений с выделением легко извлекаемых компонентов.

Существует три типа каталитической очистки от меркаптанов: гидрирование, гидролиз и окисление.

Гидрирование (гидроочистка) – это процесс селективного замещения атома серы в сероорганических соединениях водородом в присутствии катализатора с образованием сероводорода и веществ, не содержащих серы, например:

$$C_2H_5SH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2S;$$
$$COS + H_2 \rightarrow CO + H_2S.$$

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

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

Чаще всего такой процесс используют для демеркаптанизации сжиженных газов (ШФЛУ).

Гидролиз – это процесс конверсии сероорганических соединений при взаимодействии их с водяным паром при высоких температурах:

$$COS + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2S;$$

$$CS_2 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2S.$$

Процесс используется реже, чем остальные.

Окисление сероорганических соединений в присутствии катализатора (сульфид никеля Ni_2S_2 на носителе) и при температуре 300 – 350 °С приводит к образованию диоксида серы, выделяемого в последующем из газа.

Для демеркаптанизации сжиженных газов используют процесс абсорбционно-каталитической демеркаптанизации (процесс "Мерокс"). Сущность этого процесса состоит в том, что вначале в абсорбере меркаптаны поглощаются щелочным раствором, содержащим катализатор (органические соли кобальта). После этого насыщенный меркаптанами раствор направляют на окисление кислородом воздуха, при этом реакцией в присутствии катализатора меркаптаны превращаются в инертные дисульфиды, которые легко можно отделить от раствора и вывести:

$$2C_3H_7SH + O_2 \rightarrow C_3H_7\text{–}S\text{–}S\text{–}C_3H_7 + 2H_2O.$$

Существенное достоинство каталитических методов очистки – высокая глубина удаления сероорганических соединений (до 0,5 – 1 мг/м^3).

6.4.6. Утилизация сероводорода

Извлекаемая из природного газа смесь кислых газов наполовину и более по объему состоит из сероводорода. Остальная часть включает углекислый газ и небольшие количества серооксида углерода и углеводороды (метан, этан). Эта смесь кислых газов утилизируется обычно на месте очистки природного газа с целью получения из нее элементной серы.

Основным процессом получения серы из сероводорода уже более 100 лет (с 1882 г.) является процесс Клауса, основанный на следующих реакциях окисления.

При двухстадийном окислении:

$$2H_2S + 3O_2 \rightleftarrows 2SO_2 + 2H_2O \quad (+520\ кДж);$$

$$2H_2S + SO_2 \rightleftarrows 3S + 2H_2O \quad (+\ 95\ кДж).$$

Одновременно с таким двухстадийным образованием серы протекает реакция прямого окисления:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O \quad (+\ 615\ кДж).$$

Поскольку в составе кислых газов кроме сероводорода присутствуют другие компоненты, в процессе горения протекают также следующие побочные реакции:

$$CO_2 + H_2S \rightarrow COS + H_2O;$$

$$CH_4 + S_2 \rightarrow CS_2 + 2H_2.$$

Технология получения серы методом Клауса реализует указанные выше реакции обычно в три ступени.

Технологическое оформление процесса зависит при этом от состава кислого газа – содержания в нем сероводорода и углеводородов.

Содержание сероводорода определяет стабильность горения кислого газа: при содержании его выше 45% (об.) горение стабильное, а если оно ниже, то требуется предпринять соответствующие меры для стабилизации горения (подогрев газа и воздуха, и др.).

Содержание углеводородов в кислом газе обычно невелико [до 5%(об.)] и их наличие значительно увеличивает расход воздуха для горения, объем газов после горения и соответственно размеры оборудования. В зоне высоких температур при горении углеводородов образуется углерод, который снижает качество серы и ухудшает ее цвет. За счет реакций с сероводородом углерод образует CS_2 и COS, которые не подвергаются в дальнейшем конверсии и, попадая в уходящий после процесса Клауса газ, уменьшают выход серы.

Большое содержание углекислого газа в кислом газе отрицательно влияет на процесс горения сероводорода.

Принципиальная схема производства серы методом Клауса (Мубарекский ГПЗ) показана на рис. 6.16.

По этой схеме почти весь кислый газ (95 – 98%) подается на первую термическую ступень конверсии, представляющую собой паровой котел газотрубного типа. В зоне горения *1* (топке) этого котла поддерживается температура около 1100 °С, которая снижается до 350 °С после прохождения трубного пучка, где генерируется водяной пар высокого давления (2,0 – 2,5 МПа). Затем газ охлаждается в конденсаторе *3* до 185 °С и поступает на вторую ступень Из низкотемпературных зон термического реактора и охладителя *3* через серозатворы выводится из системы жидкая сера. Максимальный выход серы на первой ступени составляет 60 – 70% от общего ее выхода

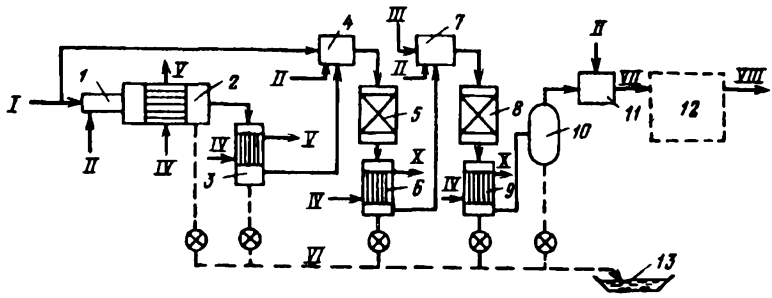


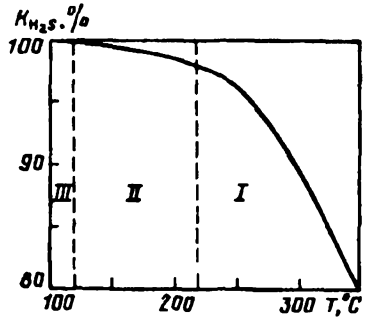
Рис. 6.16. Принципиальная схема получения серы методом Клауса:
1, 4, 7 – печи для сжигания газа; *2* – термический реактор с узлом генерации водяного пара; *3, 6, 9* – охладители (конденсаторы); *5, 8* – реакторы второй и третьей ступени; *10* – уловитель серы; *11* – печь дожига; *12* – блок доочистки газа (процесс "СКОТ"); *13* – приемная емкость серы; *I* – кислый газ; *II* – воздух; *III* – топливный газ; *IV* – вода; *V* – водяной пар; *VI* – сера; *VII* и *VIII* – отходящий и очищенный дымовой газ

Вторая ступень состоит из печи *4* для сжигания оставшейся части кислого газа и превращения оксида серы, содержащегося в газе после первой ступени. Реакции на этой ступени протекают при температуре 240 – 250 °С в каталитическом реакторе *5*, заполненном специальным катализатором (активированный оксид алюминия). В последнее время стали широко применяться катализаторы на основе диоксида титана (содержание TiO_2 > 85%) фирмы "PRO-Catalist" (марки CRS-31, CRS-32). На выходе из реактора *5* температура достигает около 330 °С, и газ затем охлаждается в охладителе до 170 °С с выделением из него сконденсированной серы. Газ из охладителя *6* поступает на третью ступень, вначале в печь *7*, где его температура повышается до 220 °С (за счет горения топливного газа *III*), затем газ проходит каталитический реактор *8*, в котором температура газа повышается на 20 – 30 °С (до 250 °С). После этого газ снова охлаждается в охладителе *9*, из которого сконденсированная сера отводится через серозатвор, а уходящий газ через сепаратор *10* направляется на дожиг в печь *11*. В этой печи при 500 – 550 °С дожигаются остатки непрореагировавшего сероводорода, после чего хвостовой газ *VII* выбрасывается через дымовую трубу. С целью снижения загрязнения атмосферы на многих установках Клауса используют блок очистки хвостового газа на блоке СКОТ *12* – абсорбционным поглощением SO_2 раствором сульфанола и диизопропаноламина (см. разд. 6.4.4).

Ниже приведены составы реакционных газовых смесей процесса Клауса [в %(об.)] в шести точках по схеме рис. 6.16, которая подтверждает, что сероводород присутствует в газе практически везде до самой печи дожига [на входе в нее – 1,27%(об.)]:

Соединение	Исходный газ (на входе в *I*)	На выходе из *2*	На входе в *5*	На выходе из *6*	На входе в *8*	На выходе из *11** (*VII*)
Сероводород	48,42	11,5	9,94	3,70	1,48	–
Диоксид серы	–	4,58	3,65	1,23	0,90	1,54
Сероокись углерода	–	–	0,48	0,08	0,07	–
Водород	–	1,86	1,88	1,90	1,98	0,90
Оксид углерода	–	1,18	1,28	1,20	1,30	0,69
Диоксид углерода	49,42	40,8	31,20	31,80	30,0	20,66
Метан	0,68	0,16	0,15	0,14	0,18	0,06
Кислород	–	0,80	0,40	0,20	0,60	3,40

*На входе в *11* – 1,27%(об.)



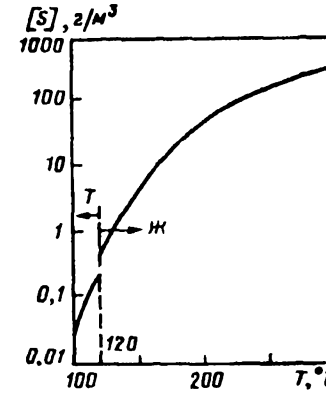


Рис 6 17 Зависимость конверсии сероводорода K_{H_2S} от температуры продуктов реакции

I - область обычного процесса Клауса, *II* - область процесса, работающего ниже точки конденсации серы, *III* - область процесса "Клинсалф-SSP"

Рис. 6 18. Зависимость содержания серы в газе [S] от температуры (Т и Ж - области твердого и жидкого состояния серы)

Степень конверсии сероводорода в процессе Клауса является очень важным параметром, поскольку определяет выход серы и содержание вредных примесей (SO_2) в хвостовом газе.

На первой термической ступени степень конверсии сероводорода растет с увеличением температуры в топке (по данным обследований фактически она составляет при 900 °С - 30%, при 1100 °С - 50%, при 1300 °С - 70%).

В каталитических реакторах эта зависимость обратная: конверсия растет с уменьшением температуры в реакторе. Эта зависимость показана на рис. 6.17. В области температур, обычных для процесса Клауса, - 220-350 °С (*I*) - конверсия меняется от 80 до 96% от содержания сероводорода на входе в данный реактор.

Для процессов, где в реакторах поддерживается температура ниже точки конденсации серы - 120-220 °С(*II*), - конверсия при 120 °С достигает 99,5%. В области 100 - 120 °С она продолжает расти до 100%, но при этих температурах сера находится в твердом состоянии. Из этой зависимости можно сделать вывод о том, что в каталитических реакторах процесса Клауса выгодно поддерживать температуру около 110 - 120 °С, что дает возможность довести конверсию до 99,8%. При этом содержание серы в газе на выходе из реактора (рис. 6.18) составит около 0,05 - 0,15 г/м^3 газа, причем основное количество этой серы будет в твердом состоянии.

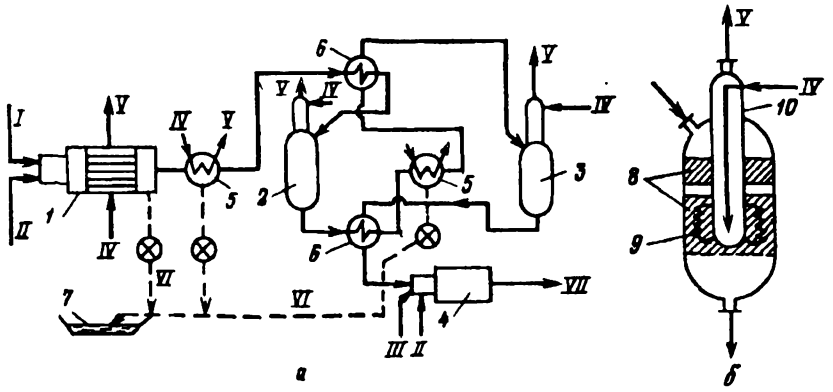


Рис. 6.19. Принципиальная схема процесса получения серы методом "Клинсалф–SSP" (*а*) и устройство реактора (*б*):

1 – термический реактор; *2, 3* – каталитические реакторы второй и третьей ступени; *4* – печь дожига; *5* – охладители; *6* – теплообменники; *7* – приемная емкость серы; *8* – катализатор; *9* – змеевики охлаждения зоны катализа; *10* – корпус встроенного генератора водяного пара; *I* – кислый газ; *II* – воздух; *III* –топливный газ; *IV* – вода; *V* – водяной пар; *VI* – сера; *VII* – отходящий дымовой газ

Именно с учетом этих обстоятельств фирмой "Linde-AG" был разработан процесс получения серы, названный "Clinsulf-SSP", принципиальная схема которого показана на рис. 6.19. Особенностью этого процесса являются каталитические реакторы второй и третьей ступени (*б*), имеющие встроенный по оси парогенератор, с помощью которого в слое катализатора поддерживается температура, близкая к 120 °С (110–115 °С). Корпус этого парогенератора *10* имеет систему змеевиков *9*, в которых испаряется вода, подачей которой регулируется температура в слое катализатора. Это позволяет довести конверсию сероводорода почти до 100% и существенно понизить выброс оксидов серы с отходящим газом процесса Клауса *VII*.

В связи с тем что сера в реакторе третьей ступени оседает на катализаторе (так как она находится в затвердевшем виде), периодически (примерно раз в сутки) этот реактор подключают "на горячий газ" второй ступени, "смывая" таким образом серу с катализатора.

По своей эффективности описанный процесс аналогичен системе установок Клауса с блоком СКОТ, но существенно выгоднее их по капитальным затратам (в 1,5 раза).

Проблема очистки хвостовых (отходящих) газов процесса Клауса от сероводорода и других серосодержащих соединений является очень важной во всем мире с точки зрения экологии. Так, если в процессе Клауса обычно глубина конверсии составляет 95 – 96%, то 4 – 5% серы теряется с ее оксидами в атмо-

сферу (при объеме производства серы, например, 2000 т/сут это составляет около 200 т/сут диоксида серы). Нормы же по содержанию серосодержащих соединений в отходящих газах очень жесткие – не более 0,05 мг/м^3. Именно поэтому во всем мире разработка и совершенствование технологий получения серы из кислых газов идут параллельно с созданием технологий глубокой очистки хвостовых газов. Одним из таких решений является углубление конверсии сероводорода до 100% в самом процессе Клауса за счет создания соответствующих температурных условий в реакторах, как это сделано в процессе "Clinsulf-SSP". Однако огромное число действующих установок Клауса такой возможности не имеют, и поэтому разработано более 20 различных процессов доочистки хвостового газа этих установок. Эти доочистные процессы можно условно отнести к трем группам:

процессы, основанные на реакции Клауса – реакции прямого превращения H_2S и SO_2 в элементную серу;

процессы каталитической гидрогенизации SO_2 и других серосодержащих соединений в сероводород с дальнейшей очисткой от последнего по реакции Клауса;

процессы химической очистки хвостового газа реагентами с последующим извлечением соединений серы.

Более подробно эти процессы рассмотрены в [20, 72, 74].

6.5. ГЛУБОКАЯ ОСУШКА ПРИРОДНОГО ГАЗА

6.5.1. Общие положения

Наличие паров воды в углеводородных газах связано с контактом газа и воды в пластовых условиях, а также с условиями их последующей обработки (сепарации, очистки от примесей и др.).

Обычно тяжелые углеводородные газы при тех же условиях содержат паров воды меньше, чем легкие. Наличие в газе H_2S и CO_2 увеличивает содержание паров воды, а наличие азота – уменьшает.

Влагосодержание газа – это количество паров воды (в г/м^3) в состоянии их насыщения при данных температуре и давлении.

Абсолютной влажностью газа называют фактическое содержание паров воды (в г/м^3 газа), а отношение абсолютной влажности к влагосодержанию называют *относительной влажностью.*

Осушка газа – это удаление из него влаги, т. е. снижение абсолютной (и относительной) влажности. Обычно качество осушки (глубину осушки) оценивают точкой росы, т. е. температурой при данном давлении, при которой пары воды приходят в состояние насыщения. Чем глубже осушка, тем ниже точка росы, которая обычно составляет, в зависимости от последующего назначения газа, от минус 20 до минус 70 °С.

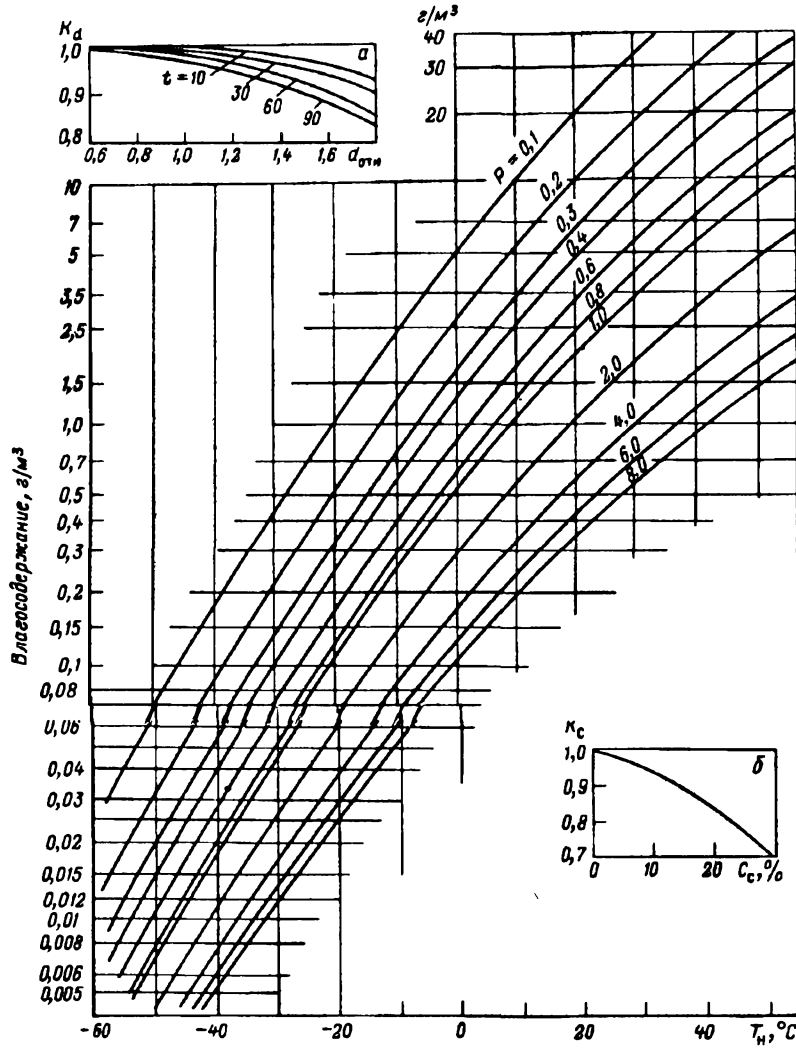


Рис. 6.20. График для нахождения влагосодержания углеводородных газов (цифры на кривых основного графика – давление газа в МПа, на кривых для определения K_d – температура в °С, C_c – содержание соли в воде в %, $d_{отн}$ – относительная плотность газа). Пояснения см. в тексте

На рис. 6.20 показана зависимость влагосодержания газа от температуры насыщения водяных паров в области давлений от 0,1 до 8,0 МПа (для бессернистого природного газа с относительной плотностью по воздуху $d_{отн} = 0,6$) и при контакте газа с

дистиллированной водой. При относительной плотности выше 0,6 найденное по основному графику влагосодержание умножается на коэффициент K_d, который определяют в зависимости от температуры по вспомогательному графику *а*. При контакте газа с засоленной водой (например, пластовой) влагосодержание находят умножением полученного значения влагосодержания на коэффициент K_c, взятый по кривой вспомогательного графика *б*.

Присутствие в газе влаги нежелательно (а иногда опасно) для процесса его транспортировки, поскольку влага может выпадать в чистом виде или в виде гидратов с углеводородами, приводя к осложнениям в работе систем транспортного устройства. Нежелательна влага в газе, если последующая его переработка ведется при низких температурах, при этом точка его росы должна быть ниже температур технологической переработки газа.

Достигаемая точка росы газа зависит от способов его осушки – прямым охлаждением, абсорбцией, адсорбцией или комбинированием этих способов.

6.5.2. Осушка охлаждением

Если при постоянном давлении охлаждать газ, то избыточная влага будет конденсироваться, а точка его росы соответственно снижаться. На этом основана сушка газа охлаждением, причем нижний предел охлаждения газа ограничивается условиями образования гидратов.

Самостоятельного значения для осушки газа такой метод не нашел и применяется обычно как элемент в комбинации с другими методами (для предварительного удаления основного количества влаги).

6.5.3. Абсорбционная осушка

Такая осушка основана на селективном поглощении (растворении) паров воды жидкими абсорбентами, в качестве которых применяют ди- и триэтилгликоли (см. табл. 6.9).

Как уже отмечалось выше, частичная осушка газа происходит в ряде процессов очистки его от соединений серы (например, в процессе "Селексол" или по схеме рис. 6.11). Для глубокой осушки газа используют процессы поглощения влаги гликолями (ДЭГ и ТЭГ).

Принципиальная схема абсорбционной осушки газа аналогична приведенной на рис. 6.12, но в качестве поглотителей в ней используют ДЭГ или ТЭГ.

В абсорбере газ на тарелках противотоком контактирует с гликолем, который подают в абсорбер с температурой 30 –

40 °С. Давление в абсорбере не более 10 – 12 МПа. Сверху абсорбера осушенный газ направляют в магистраль, а насыщенный влагой гликоль через выветриватель (для отдува поглощенных углеводородов) и через систему подогревателей поступает в десорбер. В последнем за счет более низкого давления (0,2 – 0,3 МПа) и подвода тепла через ребойлер поглощенная влага испаряется и затем отводится через верх десорбера, а сконцентрированный до 95 – 97% гликоль направляется снова на абсорбцию (после охлаждения).

Глубина осушки газа от влаги существенно зависит от концентрации гликоля на входе в абсорбер, однако термическая десорбция воды не позволяет достичь концентрации выше 97% из-за того, что при температурах 164 °С (ДЭГ) и 206 °С (ТЭГ) гликоли начинают разлагаться. При концентрации гликоля 96 – 97% точка росы газа после осушки снижается не более чем на 30 °С (это депрессия точки росы). Если же концентрация гликоля на входе в абсорбер составляет 99%, то депрессия точки росы возрастает до 40 °С. Такая депрессия точки росы оказывается в ряде случаев (низкотемпературная переработка газа) также недостаточной, и поэтому для углубления осушки газа используют вакуумную десорбцию влаги из гликоля (при давлении 0,06 – 0,08 МПа и температуре около 200 °С). Концентрация регенерированного гликоля в этом случае повышается до 99,5%, а депрессия точки росы возрастает до 50 – 70 °С.

Более широкое распространение получили схемы десорбции гликоля с вводом отпарного агента в десорбер. В качестве такого агента используют обычно осушенный газ с верха абсорбера, предварительно нагреваемый до 180 – 200 °С и подаваемый через маточник в низ десорбера. Ввод этого агента позволяет снизить парциальное давление паров воды в десорбере, т. е. обеспечить эффект вакуума и за счет этого довести концентрацию гликоля до 99,3 – 99,6%.

Максимально возможную депрессию точки росы газа (80 – 90 °С) можно достичь, используя двухступенчатую осушку. В этом случае установка имеет две системы абсорбции и десорбции. На первой ступени газ грубо осушается гликолем концентрацией 96 – 97%, а затем поступает в абсорбер второй ступени, где гликолем с концентрацией 99,5–99,6% глубоко доосушается. Соответственно в десорбере первой ступени влага десорбируется при давлении, близком к атмосферному, а на второй ступени – под вакуумом или с вводом в десорбер отпарного агента.

Экономически важным параметром процесса осушки является *кратность абсорбента*, т. е. количество гликоля, циркулирующее в системе, на 1 кг извлекаемой влаги.

На большинстве установок, использующих ТЭГ, кратность составляет 10 – 35 л/кг влаги. На установках двухступенчатой глубокой осушки с депрессией точки росы до 90 °С кратность возрастает до 70 л/кг.

Общее количество циркулирующего в системе гликоля ($V_{гл}$, м^3/ч) определяется из уравнения

$$V_{гл} = V\Delta Wq, \qquad (6.2)$$

где V – количество осушенного газа, м^3/ч; ΔW – извлекаемое из газа количество влаги, кг/м^3; q – кратность абсорбента, кг/кг.

6.5.4. Адсорбционная осушка

Сущность адсорбционной осушки состоит в избирательном поглощении поверхностью пор твердого адсорбента молекул воды с последующим извлечением их из пор внешними воздействиями (повышением температуры адсорбента или снижением давления среды).

Принципиальная схема установки адсорбционной осушки газа показана на рис. 6.21.

Аппараты *2* и *3* попеременно работают в режимах адсорбции и десорбции, с автоматическим переключением газовых потоков по мере насыщения адсорбента (на рис. 6.21 аппарат *2* показан в стадии адсорбции, а *3* – в стадии десорбции).

После насыщения адсорбента в аппарате *2* (контроль ведется по точке росы газа на выходе) его переключают на подачу горячего десорбирующего газа из печи *4*. В качестве десорбирующего газа используют исходный углеводородный газ (20 – 30%) или, как показано на рисунке, его подают на циркуляцию с помощью дожимного компрессора *6*. Десорбция влаги идет за счет высокой температуры газа и снижения парциального давления паров воды. Увлажненный газ после десорбера *3* охлаждается в теплообменнике *5* вначале сухим газом, затем в холодильнике *8* и в сепараторе *7* от него отделяется капельная влага.

Адсорбционная осушка позволяет достичь депрессию точки росы до 100 °С (точка росы до минус 90 °С). В качестве адсорбента используют бокситы (оксид алюминия), силикагели и синтетические цеолиты. Их адсорбционная емкость существенно зависит от размера пор и соответственно удельной поверхности последних. Некоторые свойства адсорбентов приведены ниже:

Показатель	Бокситы	Силикагели	Цеолиты
Размеры гранул, мм	–	2,5–4,0	1,5–3,5
Насыпная плотность, кг/м^3	690–960	400–770	480–800
Средний диаметр пор, нм	8–40	3–15	0,3–1,0
Удельная поверхность пор, м^2/г	30–140	200–600	500–800
Адсорбционная емкость по воде, г/г	0,04–0,15	0,14–1,0	0,2–0,65
Теплота адсорбции, кДж/кг воды	4187	4187	4187

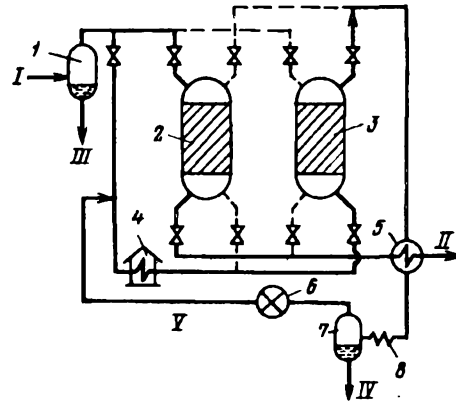


Рис. 6.21. Принципиальная схема адсорбционной осушки газа:
1, 7 – сепараторы; *2, 3* – адсорберы (десорберы); *4* – печь; *5* – теплообменник; *6* – компрессор; *8* – холодильник; *I, II* – исходный и осушенный газ; *III* – углеводороды и влага; *IV* – вода; *V* – рециркулирующий десорбирующий газ

Полный цикл работы одного аппарата включает четыре следующих периода, это:

адсорбция при температуре 35 – 50 °С, давлении 8–12 МПа, длительности контакта газа с адсорбентом не менее 10 с (скорость газа в аппарате 0,15 – 0,30 м/с).

Длительность адсорбции выбирают исходя из адсорбционной емкости поглотителя, начальной и конечной влажности газа, загрузки адсорбента в аппарате;

нагрев адсорбента, который производится после переключения аппарата с режима адсорбции на десорбцию. Нагрев ведется горячим газом из печи *4* (см. рис. 6.21) со скоростью не более 60 °С в час. Время, затрачиваемое на нагрев, составляет 0,6 – 0,65 от периода адсорбции;

десорбция – вытеснение из пор адсорбента поглощенной воды и восстановление его адсорбционной активности. Она начинает происходить, когда температура адсорбента достигнет 200 – 250 °С (для силикагелей) или 300 – 350 °С (для цеолитов). Горячий газ в периоды нагрева и десорбции проходит слой адсорбента в направлении, противоположном направлению осушаемого газа в периоде адсорбции (т. е. снизу вверх);

охлаждение адсорбента, его начинают после завершения десорбции и переключения аппарата на режим адсорбции (осушки). Охлаждение ведут исходным холодным газом. Период охлаждения занимает 0,35 – 0,40 от времени, затрачиваемого на адсорбцию.

При адсорбционной осушке наличие в газе углеводородов от бутанов и выше осложняет процесс, потому что эти углеводоро-

ды поглощаются в стадии адсорбции на выходной части слоя адсорбента и при десорбции воды при высокой температуре склонны к образованию коксовых отложений в порах адсорбента. Постепенное закоксовывание адсорбента ведет к снижению его адсорбционной емкости, поэтому требуется периодически регенерировать адсорбент, т. е. выжигать из его пор кокс.

При осушке газов, содержащих кислые компоненты, наиболее надежными в работе являются цеолиты.

6.6. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ГАЗА

Как было показано выше (см. разд. 6.1), в составе природных газов присутствуют углеводороды от метана до пентана, причем если метан и частично этан – это целевые составляющие газа, используемого в быту и в промышленности как газовое топливо, то пропан, бутаны и пентаны в газовом топливе нежелательны, хотя сами они являются ценными соединениями и могут быть использованы для других нужд. Поэтому до подачи природного газа в транспортные магистральные сети из него должны быть удалены углеводороды от этана (частично) до пентанов включительно (называемые в данном случае тяжелыми). Извлеченная сумма тяжелых углеводородов $C_2 - C_5$ называется обычно газовым бензином и направляется на установки ЦГФУ для разделения на отдельные углеводороды и стабильный бензин.

К основным технологическим методам извлечения тяжелых углеводородов из газа относятся: низкотемпературная сепарация (НТС), низкотемпературная конденсация (НТК) и масляная абсорбция при высоком (до 14 МПа) давлении и низкой температуре.

В значительно меньшем объеме применяют для этой же цели адсорбцию.

6.6.1. Низкотемпературная сепарация

Сущность процесса низкотемпературной сепарации (НТС) состоит в однократной конденсации углеводородов при понижении температуры газа до минус 25 – минус 30 °С за счет его дросселирования (эффект Джоуля–Томсона). Вместо дросселирования через клапан (изоэнтальпийный процесс) может быть использовано расширение газа в турбодетандере (изоэнтропийный процесс), что позволяет более эффективно использовать перепад давления газа. Принципиальная схема НТС показана на рис. 6.22.

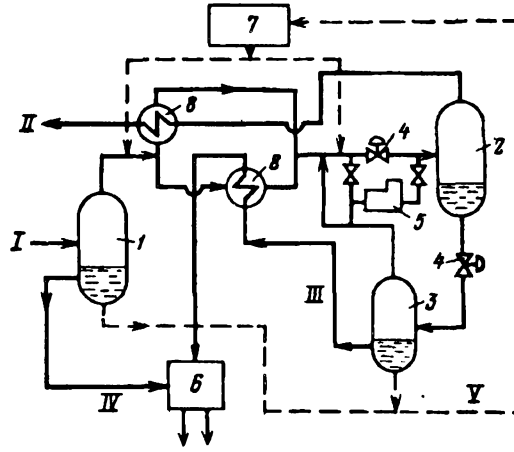


Рис. 6.22. Принципиальная схема процесса низкотемпературной сепарации (НТС):

1, 2 – сепараторы 1-й и 2-й ступеней; *3* – сепараторы сырого конденсата; *4* – дроссельные клапаны (детандеры); *5* – холодильная машина; *6* – блок стабилизации конденсата; *7* – блок регенерации ингибитора гидратообразования; *8* – теплообменники; *I* и *II* – исходный и отсепарированный газ; *III* – газовый бензин; *IV* – конденсат сырого газа; *V* – раствор ингибитора гидратообразования

Газ *I* под большим (8 – 12 МПа) давлением поступает в сепаратор 1-й ступени, где от него отделяется тяжелый газовый конденсат. Затем газ через рекуперативные теплообменники *8*, охлаждаемые газом и конденсатом 2-й ступени сепарации, поступает в дроссельное устройство *4*. В дросселе давление газа снижается на 4 – 5 МПа, за счет чего его температура резко падает и высококипящие углеводороды конденсируются. Выпадающий конденсат отделяют в сепараторе 2-й ступени, а газ, очищенный от тяжелых углеводородов *II*, направляют потребителю.

Степень конденсации каждого углеводорода (отношение количества сконденсированного к общему его содержанию в газе, в %) зависит от температуры и давления (табл. 6.10, для давления 3,5 МПа).

Таблица 6.10. **Зависимость степени конденсации от температуры и давления**

Компоненты	Содержание в газе *I*, %(мольн.)	Степень конденсации, %, при температуре, °С				
		0	-10	-20	-30	-40
Метан	67,75	0,2	0,8	2,7	7	14
Этан	27,09	1,3	4,0	13,0	31	51
Пропан	3,85	9,0	12,0	34,0	61	79
Бутаны	0,45	22,0	30,0	63,0	84	93
Пентаны	0,16	47,0	55,0	83,0	94	98
CO_2	0,70	4,0	4,8	6,1	15	30

Таким образом, только при температуре –40 °С достигается почти полная конденсация бутанов и пентанов. Этан и пропан при этом конденсируются лишь на 50 и 79%.

В связи с тем что процесс НТС протекает при низких температурах, в поток газа вводят ингибитор гидратообразования, что позволяет предотвратить образование гидратов. В качестве ингибитора используют метанол или гликоли, которые связывают влагу из газа и после регенерации (дегидратации) в блоке *6* (см. рис. 6.22) возвращаются в процесс.

Важнейший параметр НТС – исходное давление газа из скважины. Вначале это давление высоко за счет повышенного пластового давления, но с течением времени пластовое давление снижается (и одновременно снижается содержание в газе тяжелых углеводородов) и потенциал природной энергии для реализации процесса НТС существенно падает. В этом случае перед сепаратором первой ступени устанавливают дожимной компрессор, повышающий давление газа, или же в точке дросселирования газа помещают холодильную машину *5*.

Извлечение углеводородов из газа процессом НТС в значительной мере определяется составом исходного газа (например, выражаемым средней молярной температурой его кипения), что следует из данных табл. 6.11 на примере степени конденсации *н*-пентана.

Приведенные данные позволяют заключить, что для поддержания нужного уровня извлечения жидких углеводородов из все более облегчающегося по составу газа (по мере выработки его месторождения) нужно понижать температуру сепарации, что сделать крайне трудно из-за одновременного снижения пластового давления. В этом заключается один из крупных недостатков процесса НТС, несмотря на его технологическую простоту. Поэтому в большинстве случаев процесс НТС заменен процессом НТК, отличающимся более низкими температурами охлаждения газа (–90 ÷ –120 °С).

Таблица 6.11. **Связь температуры сепарации и степени извлечения *н*-пентана**

Температура сепарации, °С	Степень извлечения *н*-C_5, %, при средней молярной температуре кипения газа, °С					
	–100	–116	–132	–140	–148	–156
–10	96	93	89	83	70	49
–20	97	95	92	88	78	56
–30	98	97	95	91	82	63
–40	99	98	97	94	87	70

6.6.2. Низкотемпературная конденсация

Процесс начал развиваться в 1960-е годы, когда повысился спрос на этан – один из основных мономеров в ассортименте сырьевых ресурсов нефтехимии. Это потребовало перейти на низкие температуры охлаждения газа, с тем чтобы увеличить степень извлечения из него этана (и соответственно – более тяжелых углеводородов). Это в свою очередь потребовало наряду с эффектом дросселирования применять искусственное охлаждение с использованием пропанового холода (для охлаждения до –70 °С) или каскадного холодильного пропан-этанового цикла, с помощью которого стало возможным извлечь из газа 85 – 87% этана, почти полностью (99%) – пропан и 100% всех остальных углеводородов.

Для производства искусственного холода используют обычно компрессорные холодильные машины, хладагентом в которых являются пропан, этан или фреон, а также турбодетандеры, в которых энергия расширяющегося газа рекуперируется для производства холода.

Принципиальная схема типичной установки НТК с турбодетандером показана на рис. 6.23.

Предварительно осушенный газ *I* захолаживается в рекуперативных теплообменниках *8* и после отделения от него в сепараторе *2* сконденсированных углеводородов через турбодетандер *3* поступает в разделительную колонну *4*. В нее же после одного из теплообменников поступает смесь сконденсированных

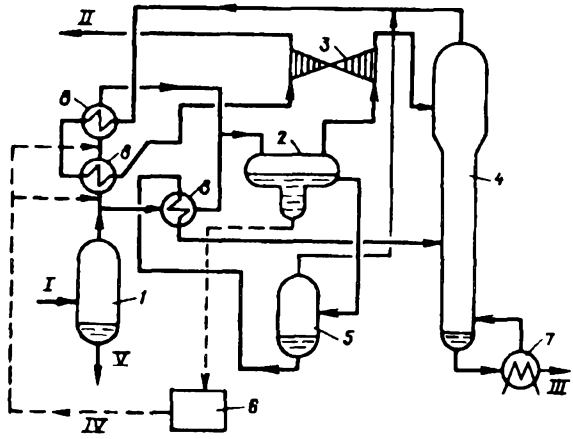


Рис. 6.23. Принципиальная схема процесса низкотемпературной конденсации (НТК):

1, 2 – сепараторы 1-й и 2-й ступеней; *3* – турбодетандер; *4* – ректификационная колонна; *5* – выветриватель конденсата; *6* – блок регенерации ингибитора гидратообразования; *7* – ребойлер; *8* – теплообменники; *I* и *II* – см. рис. 6.22; *III* – ШФЛУ; *IV* – ингибитор гидратообразования; *V* – конденсат сырого газа

углеводородов из сепаратора *2* Снизу колонны отбирают смесь всех сконденсированных углеводородов от этана и выше, а деэтанизированный газ сверху колонны, пройдя теплообменники *8*, сжимается в турбодетандере энергией расширяющегося газа из сепаратора *2* и затем подается потребителю Смесь углеводородов *III* (ШФЛУ) направляется на газофракционирующую установку, где от нее отбираются этановая фракция [содержание этана 87–90% (мольн)] и фракции остальных,более тяжелых углеводородов Турбодетандер – машина, по устройству схожая с газотурбокомпрессором В ней на общем валу расположена газовая турбина, на лопатках которой расширяющийся газ *II* вырабатывает энергию, используемую для вращения компрессора, лопатками которого сжимается газ из сепаратора *2*

6.6.3. Маслоабсорбционное извлечение

Это один из массовых процессов извлечения из газа тяжелых углеводородов, ведущий свое начало с 1913 г. Сущность его состоит в поглощении (растворении) тяжелых углеводородов газа в абсорбенте (масле) с последующей их десорбцией (отпаркой) из абсорбента.

В качестве абсорбента используют обычно керосиновую или дизельную фракцию нефти со средней молекулярной массой от 140 до 200.

Типичная принципиальная схема процесса масляной абсорбции показана на рис. 6.24.

Исходный газ *I* обычно охлаждается в охладителях *1*, *2*, разделяется в сепараторе *3* и поступает в абсорбер *4*, где из него абсорбентом *VI* извлекается основная масса тяжелых углеводородов Насыщенный этими углеводородами абсорбент, подогретый в теплообменнике *9*, поступает в абсорбционно-отпарную колонну (АОК) *5* В нее же ниже ввода абсорбента из колонны *4* поступает жидкая фаза из сепаратора *3* На верх АОК подается регенерированный абсорбент, а внизу ее в ребойлере *8* вводится тепло и создается паровое орошение В АОК из абсорбента, поступающего снизу абсорбера *4*, удаляются (отпариваются) легкие углеводороды (метан, этан) и поглощаются абсорбентом углеводороды от пропана и выше Полностью насыщенный абсорбент снизу АОК нагревается в теплообменнике *9* и поступает в десорбер *6*, где от него отгоняется ректификацией ШФЛУ *IV*, а регенерированный абсорбент возвращается в колонны *4* и *5*

В обычном процессе – с охлаждением газа перед абсорбером до 0–10 °С, температуре в абсорбере 10–30 °С и давлениях в абсорбере 4–7 МПа, в АОК 1–4 МПа и в десорбере 0,7–1,5 МПа – обеспечивается извлечение из газа 50 – 70% пропана и до 98% бутанов и выше. Этана в составе ШФЛУ в этом случае немного и он в основном уходит с потоком газа *III*.

Совершенствование процесса масляной абсорбции связано с решением задач, среди которых можно выделить следующие:

поскольку часть метана и этана растворяется в абсорбенте и за счет этого увеличивается количество газа деэтанизации *III* в ущерб выходу товарного газа *II*, для того чтобы предотвратить

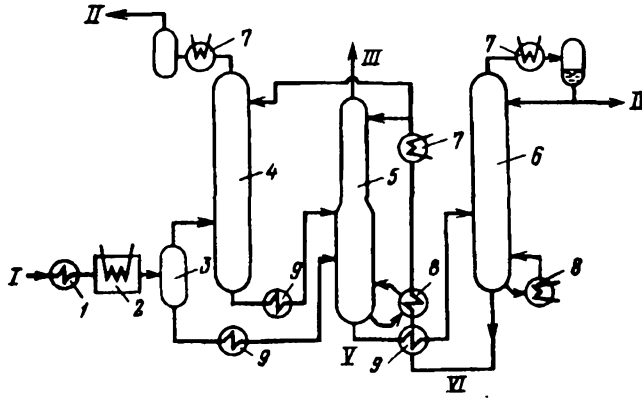


Рис. 6.24. Принципиальная схема отбензинивания газа масляной абсорбцией:
1, 2 - охладители газа, *3* - сепаратор; *4* - абсорбер; *5* - абсорбционно-отпарная колонна; *6* - десорбер; *7* - холодильники, *8* - ребойлеры; *9* - теплообменники; *I* и *II* - исходный и отбензиненный газы; *III* - газ деэтанизации; *IV* - ШФЛУ; *V* и *VI* - насыщенный и регенерированный абсорбент

это и повысить эффективность процесса, регенерированный абсорбент *VI* подают в поток газа *III*, из которого он извлекает метан и этан, предварительно насыщаясь ими; после этого абсорбент направляют в колонны *4* и *5*;

снижение температуры охлаждения газа перед входом в абсорбер и в самом абсорбере как один из действенных путей повышения степени извлечения тяжелых углеводородов из газа. Это позволяет уже до абсорбера (в сепараторе *3*) сконденсировать и отделить большее количество сжиженных углеводородов, снизить нагрузку абсорбера и углубить извлечение остающихся в газе углеводородов $C_2 - C_5$ в самом абсорбере. Характерный режим работы таких установок низкотемпературной абсорбции (НТА) следующий: температура в абсорбере –20 ÷ –60 °С, давление (в МПа): в абсорбере 4 – 6, в АОК – 2,0–3,5, в десорбере – 1 – 2. Степень извлечения при этом этана составляет 20 – 50%, пропана 80 – 99%, бутанов и выше – 100%.

Широкому применению процесса НТА способствовало во многих случаях наличие высокого давления газа на выходе из скважин и возможность при этом использовать эффект дросселирования для охлаждения газа перед абсорбером. Таким образом, в этих случаях сочетается два процесса – НТС и НТА.

Важный параметр любого процесса абсорбции – удельный расход абсорбента (кратность абсорбента), определяемый как отношение расхода абсорбента к расходу газа (в л/м^3). Влияние этого параметра на степень извлечения углеводородов из газа иллюстрирует рис. 6.25, кривые на котором построены для температуры абсорбции 20 °С.

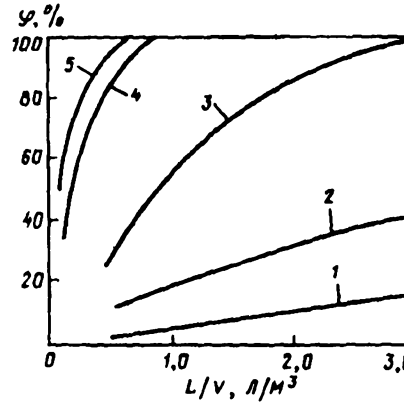


Рис. 6 25. Зависимость степени извлечения углеводорода φ от кратности абсорбента *L/V* (температура абсорбции 20 °С, давление 7 МПа):
1–5 – соответственно метан, этан, пропан, бутан и пентан

Дальнейшее понижение температуры обусловливает сдвиг кривых в сторону увеличения степени извлечения в среднем на 1,0 – 1,5% по шкале φ на каждый градус понижения температуры абсорбции.

В табл. 6.12 и 6.13 приведены некоторые характеристики аппаратуры, режима и состава конечных продуктов для одной из маслоабсорбционных установок Нижневартовского газоперерабатывающего завода.

Установка НТА имеет схему с предварительным насыщением абсорбента за счет газа сверху АОК. Поступающий на установку газ имеет температуру 35 °С и давление 3,5 – 3,7 МПа.

Таблица 6 12 **Характеристики колонн и их режима**

Наименование	Конструктивные данные			Давление, МПа	Температура, °С	
	диаметр, м	высота, м	число тарелок		верха	низа
Абсорбер	2,6	27	30	3,5	0 + 5	–(10 + 15)
АОК	1,6/3,0	37	38	1,5–1,8	0 + 5	115–130
Десорбер	2,6/3,0	38	25	1,1–1,4	80–85	220–230

Таблица 6 13 **Составы потоков (по схеме рис. 6.24)**

Потоки	Содержание, %(мольн)							
	CO_2	N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6 и выше
I	0,24	0,99	84,19	3,57	5,98	3,34	1,18	0,52
II	0,47	0,25	88,18	7,92	3,18	–	–	–
III	0,30	0,73	94,03	3,41	1,52	–	–	0,01
IV	–	–	–	0,8	38,76	35,80	14,84	9,80

6.7. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ГЕЛИЯ ИЗ ОЧИЩЕННОГО ГАЗА

Гелий – редкий и удивительный по своим свойствам газ, открытый впервые спектрально на Солнце (в 1868 г. Жансеном и Локьером), а затем на Земле (в 1895 г. Рамзаем). Он определяет развитие самых современных технологий в различных отраслях науки и техники.

В нормальных условиях гелий – один из легких (после водорода) инертных газов плотностью 0,1609 кг/м^3, имеющий очень высокую теплопроводность [119].

В природе существует два изотопа гелия – ^{3}He и ^{4}He, причем подавляющую долю составляет ^{4}He, образующийся в результате α-распада радиоактивных элементов Земли.

В сжиженном виде ^{4}He имеет плотность 125,1 кг/м^3 и кипит при 4,44 К (–268,9 °С).

Основное количество гелия получают сейчас из природных газов, и при мировых запасах последних порядка 180–200 трлн м^3 запасы гелия в них составляют 56–60 млрд м^3 [118]. Ежегодное образование гелия в результате α-распада оценивается как 25 млн м^3, причем из них около 3 млн м^3 рассеивается в космос (из-за высокой проницаемости гелия).

Ежегодная добыча гелия на 1993 г. составляла около 1,2 млрд м^3, из чего можно заключить, что с учетом незначительного прироста его образования запасы гелия на Земле обеспечат потребности в нем на очень ограниченный срок – 50–60 лет.

Наиболее богатыми запасами гелийсодержащих природных газов располагают США, Россия, Алжир, Канада, Польша и Голландия. В России это Оренбургское и Астраханское месторождения, а также Башкортостан, Иркутская область, Якутия и Красноярский край.

Производство гелия в мире, как правило, превышает его потребление (отношение потребления к производству составляет в настоящее время около 80–85%), избыток гелия закачивают в сжиженном виде в хранилища. Так, в России в 1992 и 1993 гг. было произведено 3304 и 2807 тыс. м^3 гелия [118], из которых потреблено было соответственно 1304 и 2658 тыс. м^3 и закачано в хранилища 1999 и 149 тыс. м^3.

Основные потребители жидкого и газообразного гелия – предприятия и организации военно-космических ведомств (до 50% от всего потребления), его используют в криогенной технике и технологии, при проведении специальных сварочных работ и кессонно-водолазных работах, в хроматографии и др.

Концентрация гелия в природных газах невелика и колеблется от 0,001 до 3,0% (об.), однако средневзвешенная концентрация гелия в мировых запасах природного газа не превышает

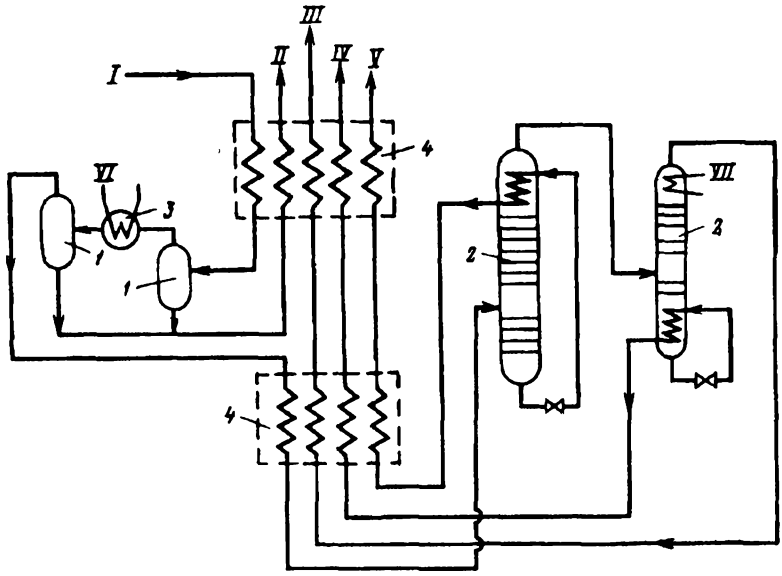


Рис. 6.26. Принципиальная схема получения гелиевого концентрата (вариант I): *1* – сепараторы, *2* – колонны; *3* – холодильник; *4* – рекуперативные теплообменники; *I* – природный газ; *II* – жидкие углеводороды; *III* – гелиевый концентрат; *IV* – концентрат азота; *V* – сухой газ (метан-азотная смесь), *VI* – аммиак; *VII* – кипящий азот

0,04% (об.), а к 2020 г., по прогнозам, снизится до 0,02% (об.) [118]. Сейчас промышленно рентабельной считается концентрация гелия в газе от 0,03 – 0,04 %(об.) и наблюдается тенденция к снижению этого порога.

Чистый гелий получают из очищенного от примесей и глубоко осушенного природного газа обычно в три стадии – выделяют гелиевый концентрат, содержащий до 80 – 90% гелия, концентрируют его до 99,98% и затем ожижают для удобства транспортирования и хранения.

Получение гелиевого концентрата возможно четырьмя способами – криогенным, абсорбционным, путем гидратообразования и диффузией через пористые мембраны. Из этих способов только первый получил массовое промышленное применение, а остальные по ряду причин не вышли за рамки опытно-промышленных или исследовательских работ.

Криогенный способ основан на охлаждении газа до температуры конденсации азота, при которой конденсируется и метан, а гелий остается в газовой фазе в виде концентрата. Существуют два варианта схем реализации такого способа (рис. 6.26 и 6.27).

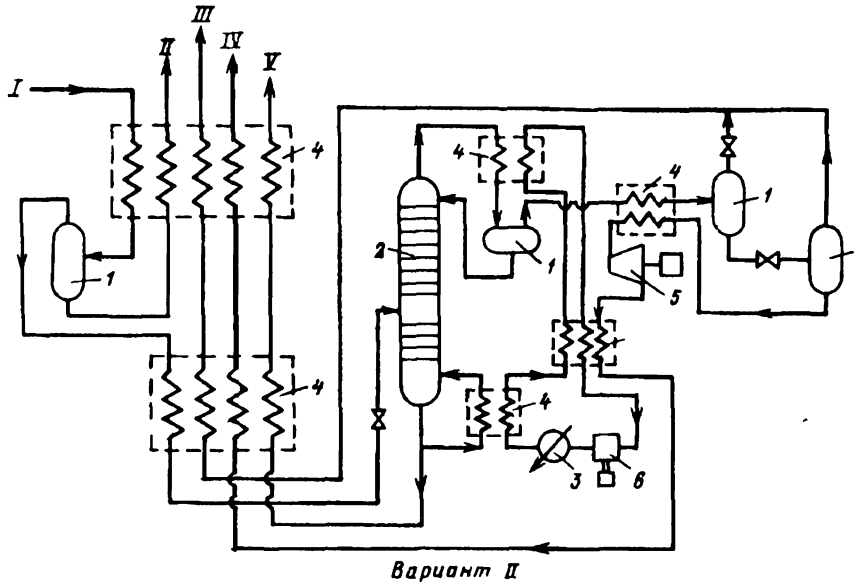


Рис. 6.27 Принципиальная схема получения гелиевого концентрата (**вариант *II***):

5 – турбодетандер, *6* – компрессор Остальные обозначения – см рис 6 26

По варианту *I* (рис 6 26) природный газ под давлением 2 МПа охлаждается в рекуперативных теплообменниках до –28 °С и аммиаком до –45 °С, затем дросселируется до 1,2 МПа и поступает в колонну В ней от газа отделяется в основном метан с примесью азота *V*, а сверху уходит газ с содержанием гелия около 3%(об) Этот газ еще раз конденсируется (кипящим при 0,4 МПа азотом) во второй колонне, сверху которой уходит гелиевый концентрат *III*, содержащий до 80–90% гелия Верх первой колонны охлаждается ее же кубовой жидкостью, дросселированной до давления 0,15 МПа

По варианту *II* (рис 6 27) очищенный и осушенный газ *I* под давлением 3,2 МПа охлаждается вначале пропаном, затем в двух рекуперативных теплообменниках (с промежуточной сепарацией) до –104 °С и после дросселирования с температурой –153 °С подается в колонну Снизу этой колонны отводится в основном метан Верх колонны охлаждается за счет рекуперации холода, отчего там поддерживается температура –191 °С, при которой сверху отводится смесь гелия и азота Эта смесь затем доохлаждается в двух рекуперативных теплообменниках и в двух сепараторах разделяется на концентрат гелия (85%) и концентрат азота (99,5%) Последний, расширяясь в турбодетандере *5*, охлаждает верх колонны и отводится как продукт По такому варианту извлекается около 95 – 96% гелия от его исходного содержания в газе (по варианту *I* степень извлечения ниже и не превышает 85%)

Абсорбционный способ получения гелиевого концентрата основан на использовании активных поглотителей метана (CCl_3F, CCl_2F_2 и др.). Их поглотительная способность по метану в 10 – 20 раз выше, чем по гелию, а при пониженных до минус

20 – минус 30 °С температурах это различие еще более возрастает. В итоге в газе концентрируется гелий, но получаемый при этом концентрат хуже, чем полученный криогенным способом.

Способ гидратообразования основан на том, что в отличие от метана, этана, углекислого газа и азота гелий не образует с водой гидратов при низких температурах и высоких давлениях. Если при таких условиях создать интенсивный контакт воды и газа в соотношении от 20 : 1 до 100 : 1, то почти все компоненты газа перейдут в твердое состояние (гидраты), а из контактора выйдет гелиевый концентрат. Недостаток способа – потребность в больших количествах воды и усложнение последующей глубокой осушки гелиевого концентрата.

Мембранный способ основан на высокой проникающей способности гелия в сравнении с другими газами и способностью его селективно проникать (фильтроваться) через очень мелкие поры различных материалов, выполненных в виде пленок – мембран. Сущность такого способа разделения газовых смесей была рассмотрена в гл. 4. Исследовательские работы по мембранному способу извлечения гелия из природного газа [118] показали возможности такой технологии, но в промышленности такой способ пока не реализован.

Глубокую очистку гелиевого концентрата ведут с использованием более глубокого охлаждения, чем при его получении. Она сопровождается удалением из концентрата примесей водорода, азота, метана и др. Такое обогащение включает по крайней мере четыре ступени:

очистку концентрата от примеси водорода каталитическим гидрированием на специальном катализаторе;

глубокую осушку от влаги, образующейся при гидрировании водорода, адсорбцией на оксид алюминия;

сжатие до 15 – 20 МПа и охлаждение до минус 207 °С гелиевого концентрата с последующим дросселированием его и сепарацией фаз в 1 или 2 ступени (газовая фаза после такой сепарации содержит 99,5% гелия);

адсорбционную доочистку такого концентрированного гелия активным углем, охлаждаемым жидким азотом, и получение гелия концентрацией 99,98%.

Для перевода газообразного гелия указанной чистоты в жидкое состояние газ охлаждают вначале жидким азотом, потом направляют в турбодетандер, а затем в парожидкостный турбодетандер (или дросселируют). В результате этих процессов часть гелия переходит в жидкую фазу, которую затем доочищают (от примесей воздуха и неона) в адсорберах, размещенных непосредственно в агрегатах охлаждения. Полученный жидкий гелий

заливают в сосуды Дьюара различной вместимости и транспортируют до мест потребления.

Крупнейшее в Европе производство гелия создано в Оренбурге на комбинированной установке по очистке газа и получению гелия, этана и более тяжелых углеводородов. Содержание гелия в исходном газе этой установки – 0,05 – 0,06%(об.), а годовая мощность по выработке гелия составляет 9000 тыс. $м^3$. В 1993 г. в составе этого производства пущена установка по ожижению гелия (КГУ-500) производительностью 500 л/ч жидкого гелия (12 $м^3$/сут).

Жидкий гелий с Оренбургского ГПЗ экспортируют в Западную Европу автокриогенными контейнерами (сосуды Дьюара фирмы "Гарднер Криогеник" вместимостью 40 $м^3$). Эти контейнеры способны сохранять в жидком состоянии гелий до 45 сут (испаряемость из них составляет 0,25% в сутки).

При разгазировании жидкого гелия из таких контейнеров получают газообразный гелий чистотой 99,0%(об.) – 30% от всего количества, чистотой 99,996%(об.) – 65% и 99,9999% – 5%.

Для хранения жидкого гелия используют криогенные хранилища. Сейчас в мире существует 10 таких хранилищ вместимостью по 120 $м^3$, и одно из них – в Оренбурге.

6.8. СТАБИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

В общем случае газовыми конденсатами являются как смесь тяжелых углеводородов (ШФЛУ), выделяемая из газа перед его отправкой в магистральные газопроводы, так и жидкая смесь тяжелых углеводородов, выносимая газом из скважин в капельном виде и отделяемая от газа механически на первых же ступенях сепарации.

Первый из упомянутых, называемый иногда газовым бензином, содержит смесь углеводородов от этана до гексана с небольшой примесью гептана и октана (см. табл. 6.13) и обычно перерабатывается на газофракционирующих установках (ГФУ) с получением отдельных углеводородов как сырья для нефтехимии. В частности, возможен следующий вариант его переработки, предусматривающий выделение этановой фракции для производства этилена, пропан-бутановой фракции, используемой как сжиженный бытовой газ или моторное топливо, а также пентана для производства растворителей или получения уксусной кислоты и смеси углеводородов от гексана и выше, направляемой на производство ароматических углеводородов каталитическим риформингом.

Иногда отдельно выделяют пропан и бутан, направляемый на дегидрирование и производство каучуков.

Сырой газовый конденсат, выносимый газом в виде капельной жидкости из скважины (10 – 500 г/нм^3), по своему составу более тяжелый и содержит углеводороды от этана (в малых количествах) до додекана (C_{20}) и выше. Технология переработки этого конденсата включает процессы (см. рис. 6.4): стабилизации; обезвоживания и обессоливания; очистки от серы; перегонки и выделения фракций моторных топлив (с последующим их облагораживанием).

Иногда стабильный конденсат смешивают со стабильной нефтью, тогда последних три процесса совмещены с технологией первичной переработки нефти.

По нормам, регламентированным ОСТ 51.65–80, стабильный газовый конденсат должен иметь (не более):

Давление насыщенных паров, кПа	93
Содержание воды, %	0,1 (0,5 – II группа)
Содержание хлоридов, мг/л	10
Содержание механических примесей, %	0,005

Групповой химический и фракционный состав газовых конденсатов различается для разных месторождений, и для того чтобы установить определенный подход к их оценке, введена стандартная их классификация (ОСТ 51.56–79). Классификационными признаками при этом служат: содержание общей серы, массовая доля ароматических и нормальных алкановых углеводородов и фракционный состав. Соответствующие нормы приведены ниже:

Признак классификации	Обозначения	Наименование	Нормы
Содержание серы	I	Малосернистые	Не более 0,05%(мас.)
	II	Сернистые	От 0,05 до 0,8%(мас.)
	III	Высокосернистые	Выше 0,8%(мас.)
Содержание ароматических углеводородов	A_1	Высокоароматизованные	Более 20%(мас.)
	A_2	Среднеароматизованные	15–20%(мас.)
	A_3	Малоароматизованные	Менее 15%(мас)
Содержание *н*-алканов во фракции 200–320 °С	H_1	Высокопарафинистые	Не менее 25%(мас.)
	H_2	Парафинистые	18–25%(мас.)
	H_3	Малопарафинистые	12–18%(мас.)
	H_4	Беспарафинистые	Менее 12%(мас.)
Фракционный состав	$Ф_1$	Облегченного состава	80%(мас.) выкипает при температуре не выше 250 °С
	$Ф_2$	Промежуточного состава	Полностью выкипают при 250–320 °С
	$Ф_3$	Тяжелые	Выкипают при температуре выше 320 °С

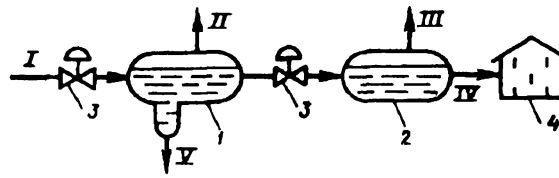


Рис. 6.28. Схема двухступенчатой дегазации газового конденсата:
1, 2 – сепараторы; *3* – дроссельные клапаны; *4* – емкость стабильного конденсата; *I* и *IV* – нестабильный и стабильный конденсат; *II* и *III* – газы дегазации 1-й и 2-й ступеней; *V* – вода

Как уже отмечалось, по мере выработки газового месторождения количество выносимого из пласта конденсата уменьшается, а его состав облегчается, и это следует учитывать при проектировании технологических установок для его переработки (если он перерабатывается не в смеси с нефтью).

Газовые конденсаты стабилизируют обычно одним из двух методов – ступенчатой дегазацией или ректификацией в стабилизационных колоннах.

Ступенчатая дегазация – это простейший метод стабилизации (рис. 6.28), состоящий в том, что за счет 2–3-ступенчатого сброса давления происходит однократное испарение наиболее легких компонентов, которые в виде газа отделяются от конденсата.

Конденсат *I* из низкотемпературного сепаратора дросселируется в сепаратор *1*, а затем в *2*; из них отводится газ на первой *II* и второй *III* ступенях. Обычно газ первой ступени подают эжектором в основной поток газа процесса НТС.

Газ второй ступени используют как топливо для собственных нужд промысла.

Такая схема стабилизации конденсатов характерна для промыслов, где стабильный конденсат хранится в атмосферных резервуарах и подается затем на переработку на нефтеперерабатывающие заводы.

Поскольку при однократных испарениях не происходит четкого отделения легких углеводородов и часть их остается в жидкой фазе, то схема ступенчатой дегазации не позволяет обеспечить полное извлечение легколетучих углеводородов (до гексана), и поэтому они в последующем теряются (выветриваются) из конденсата второй ступени в емкостях. Для того чтобы исключить потери ценных углеводородов и предотвратить загрязнение ими атмосферы, наибольшее применение получили методы "закрытой" стабилизации в ректификационных колоннах.

Современные стабилизационные установки газового конденсата ректификацией (рис. 6.29) включают две колонны – абсорбционно-отпарную (АОК) и стабилизационную.

Газовый конденсат *I* из сепаратора установки НТС через дроссель *6* поступает в предварительный сепаратор *1*, откуда обе фазы (газовая и жидкая) после

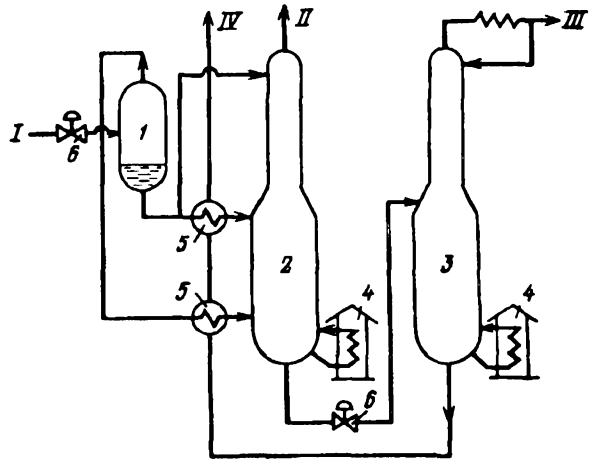


Рис 6 29 Схема стабилизации газового конденсата ректификацией

1 - предварительный сепаратор, *2* - АОК, *3* - стабилизационная колонна, *4* - печи, *5* - теплообменники, *6* - дроссели, *I* и *IV* - нестабильный и стабильный конденсат, *II* - газ стабилизации, *III* - ШФЛУ

рекуперативного нагрева горячим потоком стабильного конденсата поступают в АОК Давление в этой колонне 2,0–2,5 МПа, температура наверху 15 - 20 °С, внизу 170 - 180 °С, а сверху колонны отбирается сухой газ (метан-этан) Деэтанизированный конденсат снизу АОК через дроссель вводится в стабилизационную колонну *3*, где путем ректификации от него отделяют ШФЛУ (пропан-пентановую фракцию) и снизу - стабильный газоконденсат Давление в этой колонне обычно 1,0 - 1,5 МПа, температура 50 - 75 °С (верх) и 180 - 190 °С (низ)

Усредненные составы продуктов одной из установок, работающих по такой схеме, приведены ниже [в %(мас.)]:

Продукты	Выход, %(мас)	CH_4+N_2	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6
Нестабильный конденсат *I*	100	2,62	5,97	12,7	13,17	2,11	63,43
Газ сепарации из *I*	2,17	53,17	27,65	13,47	4,40	1,09	0,2
Газ стабилизации *II*	8,67	16,92	59,43	20,55	2,78	0,32	-
ШФЛУ *III*	18,57	-	1,42	44,97	52,91	0,70	-
Стабильный конденсат *IV*	69,11	-	0,01	0,06	2,39	1,71	95,83

Глава 7

ПОДГОТОВКА НЕФТИ К ПЕРЕРАБОТКЕ

Нефть подготавливается к переработке в два этапа – на нефтепромысле и на нефтеперерабатывающем предприятии. В задачу подготовки к переработке на обоих этапах входит отделение от нефти примесей, которые выходят из скважины вместе с нею, – попутного газа, механических примесей, воды и минеральных солей (см. раздел 2.1).

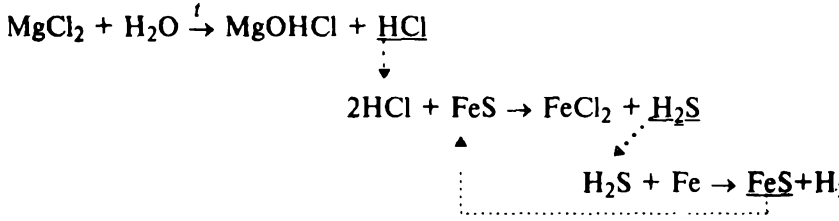
На стадии промысловой подготовки нефти (см. рис. 1.10 и 7.1) от нефти отделяют основное количество попутного газа, направляемого на дальнейшую переработку (см. гл. 6), пластовую воду и механические примеси.

Попутный газ ($ПГ_1$) отделяют в сепараторах высокого и низкого давления гравитационным разделением. Полного разделения при этом достичь не удается, и в нефти остается в растворенном состоянии 0,5 – 1,5% углеводородов до бутана включительно.

Эту растворенную часть газа извлекают после отделения на промысле остальных примесей на стадии стабилизации нефти ($ПГ_2$).

Механические примеси из нефти также извлекают за счет отстоя в соответствующих сепараторах на промысле.

Пластовая вода извлекается вначале в отстойниках промысла ($ПВ_1$), а диспергированная ее часть (эмульсия "вода в нефти") разделяется в специальных аппаратах – электродегидраторах – в два приема: сначала на промысле ($ПВ_2$), а оставшаяся часть воды [около 0,5 – 1,0%(мас.) от нефти] доизвлекается на нефтеперерабатывающем заводе ($ПВ_3$). По мере обезвоживания нефти удаляются и минеральные соли ($MgCl_2$, $CaCl_2$, NaCl и др.), растворенные в этой воде. Наличие в нефти минеральных солей придает последней высокие коррозионно-активные свойства, поскольку при повышенных температурах (выше 100 °С) в присутствии воды они подвергаются гидролизу с образованием хлороводородной кислоты, разрушающей стальное оборудование:



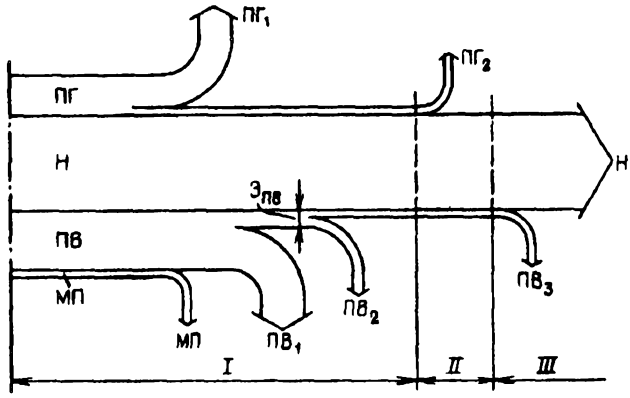


Рис 7 1 Распределение потоков при подготовке нефти к переработке
I, II, III – стадии подготовки на промысле, стабилизации и глубокого обезвоживания и обессоливания на НПЗ, $ПГ_1$ и $ПГ_2$ – попутный газ и газ стабилизации, $ПВ_1$, $ПВ_2$ и $ПВ_3$ – вода, отделяемая в сепараторах, в промысловых электродегидраторах и электродегидраторах НПЗ, Н и $Н_1$ – исходная и поступающая на дистилляцию нефть, $Э_{пв}$ – эмульгированная пластовая вода

В этой цепочке реакций образующийся дихлорид железа в свою очередь также гидролизуется с выделением хлороводородной кислоты.

По степени активности в реакции гидролиза указанные соли располагаются в следующем ряду:

$$FeCl_2 > MgCl_2 > CaCl_2 > NaCl.$$

О последствиях воздействия минеральных солей, присутствующих в нефти, можно судить по следующим данным В 50-х годах обессоливание нефти проводилось до остаточного содержания солей 40 – 50 мг/л, и установки дистилляции нефти имели межремонтный пробег 90 – 100 сут, после чего из-за коррозии оборудования и отложения в нем солей они подвергались серьезному ремонту В настоящее время на дистилляцию поступает нефть с содержанием солей 3 – 5 мг/л, и межремонтный пробег установки достигает 500 сут и более.

В добываемой из скважин нефти общее содержание минеральных солей составляет от 3000 до 12000 мл/л нефти После промысловой подготовки в зависимости от категории содержание солей в нефти снижается до 40 – 3600 мг/л (см. с 49) при остаточном содержании воды 0,2 – 1,0%(мас.) Окончательное обезвоживание и обессоливание нефти проводится на нефтеперерабатывающем заводе до содержания солей не более 5 мг/л и воды не более 0,2%(мас.).

Не касаясь далее отделения газа, механических примесей и воды методами отстоя ($ПГ_1$, МП и $ПВ_1$), рассмотрим процессы обезвоживания и обессоливания нефти на стадиях отделения эмульгированной воды ($ПВ_2$ и $ПВ_3$) и вопросы стабилизации нефти.

7.1. ВОДОНЕФТЯНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И ИХ СВОЙСТВА

Вода и нефть, как известно, взаимно нерастворимы (лиофобны) и при интенсивном перемешивании образуют водонефтяную дисперсную смесь (эмульсию "вода в нефти"), разделение которой в обычных отстойниках не происходит из-за малого размера частиц диспергированной воды.

Образуется такая эмульсия за счет турбулизации водонефтяной смеси при движении ее по стволу скважины, через задвижки и штуцеры и по трубопроводам от скважины до узла подготовки нефти. Основное количество воды, как уже отмечалось, отделяется отстоем ($ПВ_1$) и представляет собой также дисперсную систему "нефть и воде", т. е. воду, в которой диспергированы мелкие капли нефти. Отделение этой диспергированной нефти в пластовой воде производят на установке подготовки воды (см. рис. 1.10), и отделенную нефть возвращают в основной поток нефти.

Для отделения оставшейся в нефти эмульгированной воды ($Э_{пв}$ на рис. 7.1) используют специальные методы разрушения водонефтяных эмульсий.

Структура водонефтяной эмульсии схематично показана на рис. 7.2. Капли (глобулы) диспергированной воды имеют диаметр ($d_к$) от 0,1 до 1000 мкм, и каждая из них окружена адсорбированной на поверхности глобул сольватной оболочкой – концентратом высокомолекулярных полярных веществ нефти, называемых поэтому эмульгаторами. Наличие этого сольватного слоя толщиной δ создает как бы защитную "скорлупу" вокруг каждой глобулы воды, препятствующую слиянию (коалесценции) глобул даже при самопроизвольном столкновении.

Процесс образования сольватных оболочек начинается сразу же в момент дробления воды на мелкие глобулы и продолжается в течение всего времени, пока существует эмульсия. Поэтому чем больше время существования эмульсии, тем толще становится сольватный слой δ и тем прочнее его защитное действие.

Интенсивность адсорбции эмульгаторов на поверхности глобул воды определяется тем, что дисперсная фаза (вода) при указанных выше размерах капель имеет огромную межфазную поверхность (десятки квадратных метров в литре нефти). На такой

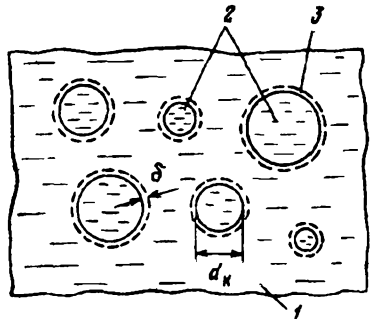


Рис 7.2 Структура эмульсии "вода в нефти"
1 – нефть (дисперсионная среда), *2* – глобулы воды, *3* – оболочки

поверхности может поэтому адсорбироваться большое количество веществ, стабилизирующих эмульсию, т. е. придающих ей характер кинетически устойчивой среды

Одной из важнейших характеристик эмульсии является дисперсность частиц воды, которая зависит от распределения частиц по их диаметрии или выражается удельной поверхностью дисперсной фазы (т. е. отношением общей поверхности этой фазы к ее объему)

Удельная поверхность частиц эмульгированной воды $S_{уд}$ может быть вычислена по уравнению (в см $^{-1}$):

$$S_{уд} = 6/d_к, \qquad (7.1)$$

где $d_к$ – средний диаметр частиц воды, см

Эмульсия с $d_к = 0{,}1 \div 20$ мкм считается мелкодисперсной (при $d_к < 0{,}1$ – коллоидные системы), с $d_к = 20 - 50$ мкм – среднедисперсной и с $d_к > 50$ мкм (обычно 50 – 100 мкм) – грубодисперсной Нефти после подготовки на нефтепромысле содержат эмульсии, которые можно отнести к мелкодисперсным системам, имеющим, например, следующий спектр диаметров частиц воды [3]:

Размер частиц, мкм	Содержание, %
0,1 – 2	3
2 – 4	56
4 – 6	18
6 – 10	15
> 10	8

Очень важно для характеристики эмульсии и выбора методов ее разрушения знание свойств эмульгаторов, образующих защитные сольватные оболочки и определяющих поэтому устойчивость эмульсии.

Наиболее заметный вклад в изучение эмульгаторов нефти и методов их выделения внесли профессора В.Г.Беньковский и А.А.Петров с сотр. Они установили, что основными эмульгаторами и стабилизаторами эмульсий вода – нефть являются асфальтены, смолы и высокоплавкие парафины, а также высокодисперсные твердые частицы (минеральные и карбоиды). При этом устойчивость эмульсий зависит не столько от концентра-

ции перечисленных эмульгаторов, сколько от степени их коллоидности, которая, в свою очередь, определяется наличием в нефти парафиновых и ароматических углеводородов.

Прочность сольватной оболочки, где сконцентрированы эмульгирующие вещества, зависит также от pH водной фазы. Химический состав глобул воды и наличие в ней ионов некоторых соединений оказывают влияние на состав и свойства адсорбированных эмульгаторов. Имеются данные, показывающие, что прочность сольватной оболочки, образованной асфальтенами, максимальна в кислой среде водной фазы и минимальна в щелочной. Эмульгирующие свойства асфальтенов выше в кислой среде, а смол – в щелочной среде, поэтому в зависимости от pH водной фазы будет различна также прочность сольватной оболочки, содержащей в различных соотношениях смолы и асфальтены.

Д.Н.Левченко с соавт. [3] изучали эмульгаторы различных по составу нефтей (ромашкинской, арланской и мангышлакской), создавая искусственно эмульсию их с пластовой водой соответствующего месторождения, и затем выделяли эту эмульсию многократной промывкой (1:2) растворителями, в качестве которых использовали керосин и петролейный эфир. Из отмытой таким путем эмульсии отделяли воду и оставшийся эмульгатор растворяли в бензоле. Результаты этого исследования приведены в табл. 7.1.

Обращает на себя внимание большая (примерно в 5 раз) разница в количестве выделенного органического вещества при отмывке эмульсии керосином и петролейным эфиром. Объясняется она тем, что керосином отмываются действительно только вещества, адсорбированные на поверхности глобул воды, а при отмывке петролейным эфиром в экстрагированную фракцию попадает также часть асфальтенов из основной массы нефти.

Значительная доля эмульгатора растворима в бензоле (остальное – это карбоиды и неорганические вещества) и состоит в основном на 60 – 70% из асфальтенов и на 10 – 30% из парафина.

Общих закономерностей между составом исходной нефти и составом эмульгатора не обнаруживается, и для каждого конкретного случая состав эмульгатора определяется своими пока не выясненными законами.

Важным свойством лиофобных эмульсий является их устойчивость к расслоению, под которой понимается время, необходимое для полного разделения эмульсии отстоем, либо количество диспергированной фазы (воды), выделившееся отстоем за определенное время.

Таблица 7 1 **Характеристика нефтей, пластовой воды и выделенных эмульгаторов**

Показатель	Нефть		
	ромашкинская	арланская	мангышлакская
I Исходная безводная нефть			
Плотность ρ_4^{20}	0,867	0,893	0 843
Молекулярная масса	207	277	353
Вязкость при 50 °С, мм^2/с	6,5	10,9	15,5
Содержание, %(мас)			
смолы силикагелевые	11,6	20,3	14,0
асфальтены	4,2	5,2	0,2
механические примеси	0,05	0,03	0 05
сера	1,62	2,96	0,25
парафин	5,0	4,90	19,6
Кислотное число, мг КОН/г	0,18	0,13	0,06
II Пластовая вода			
Плотность ρ_4^{20}	1.1318	1,1372	1,0110
pH	4,5	6,5	7,0
Содержание хлоридов, мг/л	129540	182434	15067
III Выделенные эмульгаторы			
Выход, % на безводную нефть, при выделении эмульсии			
керосином всего	0,34	0,78	–
в том числе растворимых в бензоле	0,26	0,52	–
петролейным эфиром всего	1,79	4,28	0,79
в том числе растворимых в бензоле	1,61	3,88	0,73
Характеристика состава эмульгатора, отмытого керосином			
молекулярная масса	1350	845	–
содержание, %(мас)			
асфальтены	63	75	–
смолы силикагелевые	7	12	–
парафин	29	9	–
карбоиды	1	2	–

К факторам, определяющим устойчивость эмульсий, относятся следующие

1 Средний диаметр глобул воды Чем меньше диаметр глобулы, тем медленнее будет глобула оседать в массе нефти и тем более устойчивой будет эмульсия Это иллюстрируется известной формулой Стокса для расчета скорости оседания частиц (w_o, в м/с) в спокойной жидкости, т. е в области гидродинамических условий, характеризуемых малыми числами Рейнольдса (Re < 1):

$$w_o = d_к^2(\gamma_в - \gamma_н)/18\eta, \qquad (7\ 2)$$

где $d_к$ – диаметр капли, м, $\gamma_в$, $\gamma_н$ – плотность воды и нефти, кг/м^3, η – динамическая вязкость нефти, Па с

Для того чтобы снизить устойчивость эмульсии и облегчить (ускорить) отделение от нее воды, необходимо, как следует из этой формулы, укрупнить капли воды, т. е. создать условия для их коалесценции (слияния).

2. Время "жизни" эмульсии. Чем больше прошло времени с момента образования эмульсии, тем толще сольватный слой эмульгирующих веществ вокруг капель воды и тем прочнее эта защитная оболочка, препятствующая коалесценции капель при их соударении. Кроме того, имеет значение и характер гидродинамических воздействий на поток нефти в процессе ее движения от места добычи к месту переработки (число перекачивающих насосов, длина и профиль трассы нефтепроводов, число задвижек и других местных сопротивлений по трассе и т. д.).

Чем больше нефть подвергается таким местным воздействиям, тем мельче становится средний диаметр капель и тем устойчивее эмульсия.

3. Физико-химические свойства нефти и химический состав эмульгированной воды. Имеются в виду главным образом плотность нефти, ее вязкость и состав эмульгаторов.

Из формулы (7.2) следует, что скорость осаждения капель при прочих равных условиях зависит от плотности нефти антибатно (чем больше $\gamma_н$, тем меньше w_0). При этом следует учесть, что разность плотностей воды и нефти возрастает с увеличением температуры, так как плотность нефти при этом снижается существенно быстрее, чем воды.

Обратно пропорционально влияет на скорость осаждения капель воды вязкость: снижение ее (например, за счет повышения температуры) также увеличивает скорость осаждения, т. е. понижает устойчивость эмульсии.

Об эмульгаторах нефти и их влиянии на устойчивость эмульсии было сказано выше.

4. Температура эмульсии. Она определяет, как уже отмечалось, плотность и вязкость нефти, которые влияют на скорость осаждения капель. Кроме того, с повышением температуры меняются (хотя и незначительно) состав и толщина сольватного слоя вокруг капель воды, и за счет этого устойчивость эмульсии также несколько снижается.

Склонность нефти к образованию эмульсии вода–нефть принято называть *эмульсионностью*.

Предложенный во ВНИИ НП [3] метод ее определения заключается в следующем. В стакане емкостью 0,5 л смешивают (мешалкой с частотой вращения 500 об/мин) 140 мл безводной нефти и 60 мл дистиллированной или соленой (20% NaCl) воды

в течение 20 мин. Определяют количество воды, образовавшей эмульсию. Затем эмульгированную нефть центрифугируют в лабораторной центрифуге и определяют количество воды, выделившейся из нефти в процессе центрифугирования. Отношение этого количества к количеству воды в эмульсии до центрифугирования (в процентах) называют эмульсионностью нефти.

По этому показателю все нефти относят к трем группам.

Первая – нефти высокоэмульсионные (80 – 100%) плотностью $\rho_4^{20} = 0{,}867 \div 0{,}967$, с высоким содержанием асфальтенов (2,3 – 6,9%).

Вторая – с эмульсионностью около 40% по дистиллированной воде и 15 – 30% по соленой, имеющие плотность 0,826 – 0,869 и содержащие 0,6 – 1,0% асфальтенов (западно-сибирские, бакинские и туркменские нефти).

Третья – низкоэмульсионные нефти (1,3 – 8,0%) плотностью 0,807 – 0,810, с низким содержанием асфальтенов (до 0,3%).

Такая классификация позволяет выбрать оптимальные режим и технологическую схему обезвоживания и обессоливания нефти.

7.2. МЕТОДЫ РАЗРУШЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Все существующие методы подразделяют на три группы – механические, термохимические и электротермохимические. Общим для всех этих методов является стремление достичь максимальной скорости осаждения w_0 воздействием в той или иной степени на параметры, определяющие ее по формуле (7.2).

Механические методы. Простейшим из них является гравитационное отстаивание в сосудах большой емкости (100 – 150 м^3), где нефть пребывает в течение 1 – 2 ч при температуре 120 – 140 °С (воздействие только на $\gamma_н$ и η) и давлении до 1,5 МПа.

Метод малопроизводителен и в чистом виде практически не применяется, но он входит как обязательный элемент во все термохимические и электротермохимические методы.

Эффективность механического разделения эмульсии можно существенно повысить, если вместо сил гравитации использовать центробежную силу, т. е. подвергать эмульсию центрифугированию. В этом случае центробежная сила $F_ц$ может быть вычислена по уравнению

$$F_ц = mrn^2/900, \qquad (7.3)$$

где m – масса вращающейся частицы, кг, r – радиус вращения осаждаемой частицы, м; n – частота вращения, об/мин.

Скорость осаждения частицы в центрифуге $w_ц$ всегда больше, чем скорость свободного осаждения под действием силы тяжести w_o, и их отношение легко вычисляется как отношение соответствующих ускорений:

$$K_ц = w_ц/w_o = \sqrt{v^2/rg} = \sqrt{4\pi^2 r^2 n^2/60^2 rg} = \sqrt{rn^2/900}. \quad (7.4)$$

Из этого следует, что $K_ц \cong \sqrt{F_ц}$ при $m = 1$, т. е. скорость осаждения в центрифуге для частиц одинаковой массы в $\sqrt{F_ц}$ раз больше скорости гравитационного осаждения (в десятки или сотни раз). Эффективность разделения эмульсии в центрифугах поэтому очень высока, однако из-за сложности аппаратурного оформления такой метод для промышленного разделения эмульсии применения не нашел. Применяется он для разделения небольших масс нефтяных эмульсий в лабораторных условиях или в пищевой промышленности.

К механическим методам разрушения эмульсий можно отнести также фильтрование через фильтры избирательной смачиваемости. Если фильтрующий элемент (песок, древесная стружка) смачивается только водой и не смачивается нефтью, то пропуская через такой фильтр нефтяную эмульсию, можно отделить значительное количество воды от нефти (особенно если эмульсия грубодисперсная). Такой метод также применяется в лабораторной практике и неприемлем для промышленного обезвоживания нефти из-за быстрого выхода из строя фильтрующего элемента и необходимости его частой замены.

Термохимический метод сочетает ввод в систему химического вещества (деэмульгатора), разрушающего защитную сольватную оболочку вокруг глобул воды, с осаждением коалесцированных капель воды в нагретой нефти. Метод позволяет существенно увеличить скорость осаждения капель за счет снижения плотности и вязкости нефти (нагрев нефти до 60 – 100 °С) и ускорения укрупнения капель (увеличение $d_к$) за счет ослабления защитных оболочек и облегчения их коалесценции в процессе движения нефти.

Деэмульгатор вводят (рис. 7.3) в поток нефти в специальном смесителе, в небольших количествах (5–50 г/т нефти). Обладая хорошими поверхностно-активными свойствами, деэмульгатор воздействует на адсорбированные вокруг капель воды сольватные оболочки эмульгаторов за счет:

адсорбционного вытеснения (замещения) эмульгатора сольватной оболочки;

химического взаимодействия с компонентами эмульгатора и разрушения сольватного слоя;

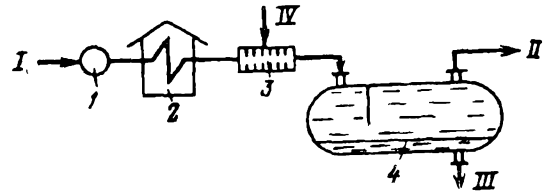


Рис. 7.3. Принципиальная схема термохимического обезвоживания нефти:
I – насос, *2* – подогреватель; *3* – смеситель, *4* – отстойник, *I* и *II* – сырье и обезвоженная нефть; *III* – вода, *IV* – деэмульгатор

образования эмульсии противоположного типа, т. е. инверсии фаз.

В результате пленка из эмульгирующих веществ вокруг капли воды разрушается, резко снижаются ее прочность и защитные свойства, что способствует коалесценции капель воды.

Термохимический метод в чистом виде используют обычно на промыслах (для отделения $ПВ_2$, см. рис. 7.1) как метод обезвоживания нефти с небольшой глубиной обессоливания.

Поскольку основное воздействие в этом методе обеспечивает деэмульгатор, следует кратко рассмотреть основные требования к нему и его характеристики.

Деэмульгаторы – это химические вещества, которые, удовлетворяя следующим требованиям, должны:

не взаимодействовать с основным веществом нефти и не изменять ее свойства;

не вызывать коррозию аппаратуры;

обеспечивать высокую деэмульгирующую активность при малых расходах;

легко извлекаться из сточной воды, отделенной от нефти;

быть неядовитыми для людей;

быть относительно дешевыми и недефицитными.

Выше уже отмечалось, что состав эмульгаторов связан как с химическим составом нефти, так и с составом пластовой воды, хотя строгой их коррелируемости пока не обнаружено. Соответственно в зависимости от группы нефти по ее эмульсионности подбор деэмульгатора и его расход определяются только экспериментально и индивидуально для каждой нефти.

Существует два типа деэмульгаторов – неэлектролитные и коллоидного типа.

К неэлектролитным деэмульгаторам относятся органические вещества (бензол, спирты, бензиновые фракции, керосин), растворяющие эмульгаторы нефти и снижающие при этом ее вязкость. Это способствует быстрой коалесценции капель воды и их осаждению. Их используют главным образом в лабораторной и исследовательской практике.

В промышленной технологии обезвоживания нефти неэлектролиты не применяют из-за большого их расхода и высокой стоимости, а также из-за сложности их отделения от нефти после осаждения воды.

Наибольшее применение в промышленности получили поэтому поверхностно-активные вещества (ПАВ) коллоидного типа. Они бывают трех видов: анионоактивные, катионоактивные и неионогенные.

Анионоактивные (сульфанол, сульфоэфиры, карбоновые кислоты) в присутствии воды диссоциируют на отрицательно заряженные ионы углеводородной части и положительные ионы металла или водорода.

Катионоактивные в присутствии воды распадаются на положительно заряженный радикал и отрицательно заряженный остаток кислоты. В качестве деэмульгаторов используются очень редко.

Неионогенные деэмульгаторы ионов в водных средах не образуют. Они нашли самое широкое применение в технологии обезвоживания нефтей. По растворимости в воде их условно можно разделить на водорастворимые, водонефтерастворимые и нефтерастворимые.

К водорастворимым относятся оксиэтилированные жидкие органические кислоты (ОЖК), алкилфенолы (ОП-10 и ОП-30), а также органические спирты (неонол, синтанол, оксанол). В процессе деэмульсации нефти эти деэмульгаторы на 75 – 85% переходят в дренажную воду. К водонефтерастворимым неионогенным деэмульгаторам относят блок-сополимеры этилен- и пропиленоксидов (диссольван 4411, проксанолы 186 и 305, проксамин 385, сепарол WF-25 и др.). В процессе разрушения эмульсии они на 30 – 60% переходят в дренажную воду, а остальная часть остается в нефти.

Нефтерастворимые деэмульгаторы образуют в нефти истинные или коллоидные растворы и почти совсем не растворяются в воде. В дренажную воду они переходят на 10 – 15%. К этим деэмульгаторам относятся дипроксамин 157, оксафоры 1107 и 43, прохинор 2258 и др. Характеристики этих деэмульгаторов приведены в табл. 7.2.

Электротермохимический метод сочетает описанный выше термохимический метод с интенсивным осаждением частиц воды в сильном электрическом поле и с интенсивной водной промывкой нефти. Это позволяет достичь глубокой очистки нефти от воды [до 0,1% (мас.)] и минеральных солей (до 3 – 5 г/т).

Действие электрического поля на эмульсию иллюстрирует рис. 7.4.

Таблица 7.2. **Характеристика некоторых деэмульгаторов**

Наименование	Внешний вид	Плотность, кг/м³	Вязкость при 20 °С, мм²/с	Температура, °С		Растворимость* в		
				вспышки	застывания	воде	ароматических углеводородах	керосине
ОЖК	Паста темно-коричневая	1050	–	420	42	Р	Р	НР
Диссольван 4411	Желтая жидкость	1050	1158	–	–	Р	Р	НР
Проксанол 305	То же	1045	650	45	–35	Р	Р	НР
Проксамин 385	"	1050	800	46	–37	Р	Р	НР
Сепарол WF-25	"	–	300	23	–50	Р	Р	Р
Дипроксамин 157	"	1030	40	50	–40	ОР	Р	Р
Оксафор 1107	Коричневая жидкость	1040	400	60	–40	НР	Р	–
Прохинор 2258	Темно-коричневая жидкость	970	120	132	–22	Д	Р	–

*Р – растворим, НР – нерастворим, ОР – ограниченно растворим, Д – образует дисперсию

В обычном состоянии (*а*) взвешенные в нефти капли воды имеют сферическую форму. Если на этот объем эмульсии наложено электрическое поле переменного тока (*б*), то капли воды приобретают грушевидную форму, вытягиваясь по направлению к электроду, где э. д. с. положительна (соленая вода как электролит приобретает в поле отрицательный заряд). По истечении одного периода времени полярность электродов меняется (*в*), и картина воздействия поля на капли становится иной – они вытягиваются в обратном направлении.

Поскольку частота переменного тока равна 50 $с^{-1}$, то с такой же частотой меняется картина деформации капель в электрическом поле. Внешне это проявляется в виде "дрожания" ка-

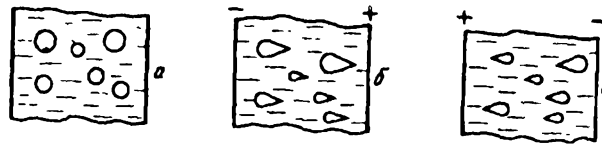


Рис. 7.4. Схема воздействия электрического поля на эмульсию:
а – без наложения поля; *б* и *в* – эмульсия в электрическом поле при смене полярности электродов

пель, которое увеличивает вероятность их соударения и способствует интенсивной их коалесценции (т. е. росту $d_к$). Таким образом, в электротермохимическом методе действуют все факторы, увеличивающие скорость оседания капель эмульсии: снижены плотность и вязкость среды (за счет повышения температуры), разрушены или ослаблены защитные сольватные оболочки вокруг капель (введением деэмульгаторов) и создана принудительная вибрация капель, способствующая интенсификации их столкновения (за счет электрического поля).

Напряженность электрического поля, оцениваемая как отношение напряжения на электродах к межэлектродному расстоянию, составляет обычно от 1 до 5 кВ/см. Такая напряженность электрического поля способствует коалесценции и увеличивает эффективность разрушения эмульсии. При дальнейшем повышении напряженности достигается критическое ее значение, при котором вибрация капель настолько усиливается, что они вместо слияния начинают дробиться на более мелкие, и обезвоживание прекращается.

Все упомянутые выше факторы способствуют интенсификации выделения воды из эмульсии, но не влияют на засоленность остающихся после обезвоживания капель воды в нефти. С целью достижения не только глубокого обезвоживания, но и обессоливания нефти используют промывку нефти свежей пресной водой. Роль этой промывной воды двояка. С одной стороны, смешиваясь с солеными каплями воды эмульсии, она разбавляет их и уменьшает концентрацию солей в них, а с другой стороны, турбулизирует поток нефтяной эмульсии, способствуя также коалесценции капель, т. е. оказывает гидромеханическое воздействие на эмульсию.

Показано [3], что при подаче промывной воды [5 – 6%(мас.) на нефть] только около 1% этого количества [15 – 20%(отн.)] участвует в разбавлении капель соленой воды, находящейся в эмульсии, а остальное количество промывной воды является только турбулизатором. Из этого был сделан вывод, что пресной воды можно подавать до 1%, а остальные 4 – 5% (для турбулизации) – рециркулирующая, уже использованная вода. Это позволяет в 5 – 6 раз снизить количество сбрасываемой сточной соленой и загрязненной воды и уменьшить мощности по ее обезвреживанию.

На рис. 7.5 показана принципиальная схема электротермохимического метода обезвоживания и обессоливания нефти.

В нагретую до 120 – 130 °С нефть (под давлением 1,0 – 1,5 МПа), перед смесителем *3*, подают деэмульгатор и смешанную промывную воду (смесь сточной рециркулирующей воды *V* и свежей пресной воды *VI*). После смесителя этот поток нефти с промывной водой поступает в электродегидратор *4*. Маточ-

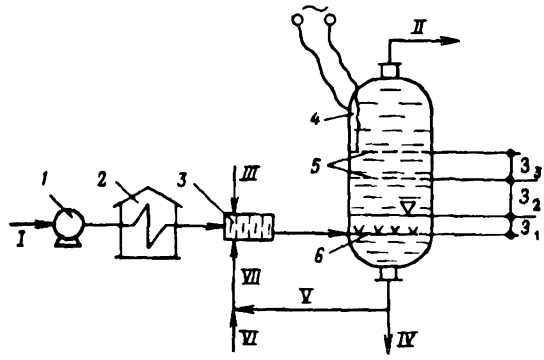


Рис 7.5. Схема электротермохимического обезвоживания и обессоливания нефти

I – насос; *2* – нагреватель; *3* – смеситель, *4* – электродегидратор, *5* – электроды, *6* – маточник ввода нефти, *I–II* – сырая и обезвоженная нефть, *III* – деэмульгатор, *IV* – дренажная соленая вода, *V, VI* и *VII* – рециркулирующая, свежая и смешанная промысловая вода, ▽ – уровень раздела фаз нефть–вода, $З_1$–$З_3$ – зоны барботажной промывки нефти, слабого и сильного электрического поля соответственно

ник (распределитель) *6* находится под уровнем воды, и нефть, поднимаясь от него струями вверх, проходит три зоны

$З_1$ – зону барботажа через водный слой, где отделяются наиболее крупные капли (пузыри) воды;

$З_2$ – зону слабого электрического поля в подэлектродном пространстве, где в слабом поле начинается коалесценция средних капель воды;

$З_3$ – зону сильного электрического поля с напряженностью около 3 – 4 кВ/см между электродами *5*, где коалесцируют и выпадают самые мелкие капли

Солевой баланс при промывке нефти показан на рис. 7.6. Если нефть поступает в электродегидратор с содержанием воды

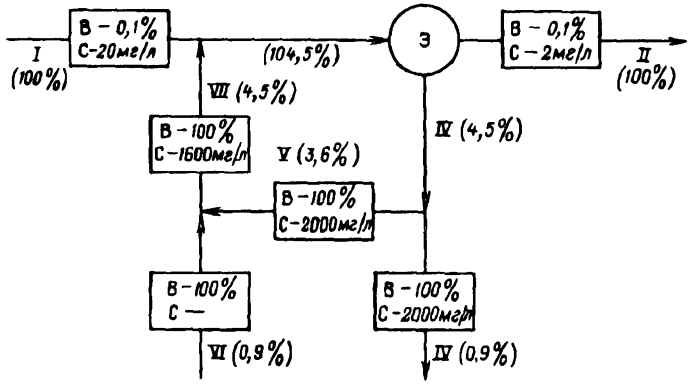


Рис. 7.6. Схема промывки нефти с рециркуляцией воды и солевой баланс по воде (*I–VII* – см. рис. 7.5; цифры в скобках у потоков – количество потока, % от нефти; Э – электродегидратор; В – количество воды, %; С – содержание солей, мг/л)

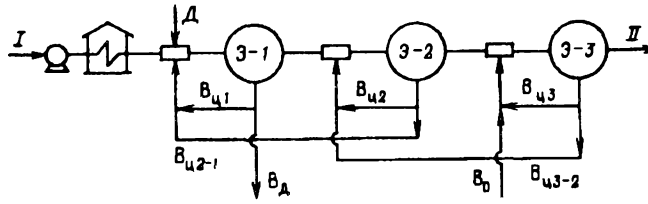


Рис. 7.7. Схема 3-ступенчатого обезвоживания и обессоливания нефти с противоточной циркуляцией воды:

I, II – сырье и обессоленная нефть, Э-1, Э-2, Э-3 – электродегидраторы 1-й, 2-й и 3-й ступени; $В_{ц1}$, $В_{ц2}$ и $В_{ц3}$ – вода, рециркулирующая на 1-й, 2-й и 3-й ступенях, $В_{ц2-1}$ и $В_{ц3-2}$ – вода, циркулирующая соответственно между 2-й и 1-й ступенями и между 3-й и 2-й ступенями; $В_о$ и $В_д$ – свежая и дренажная вода, Д – деэмульгатор

0,1% (мас.) и с содержанием солей 20 мг/л нефти (соленость воды в нефти в этом случае составляет 20000 мг/л воды) и если принять, что на выходе из электродегидратора содержание воды в нефти останется таким же [0,1%(мас.)], а содержание солей снизится в 10 раз, т. е. составит 2 мг/л нефти (соленость оставшейся воды 2000 мг/л), то это может быть достигнуто подачей на нефть всего 0,9% (мас.) свежей воды и 3,6% (мас.) рециркулирующей воды, дренируемой из электродегидратора.

Для достижения глубокого обезвоживания и обессоливания нефти на конечной стадии (отделение $ПВ_3$, см. рис. 7.1) электротермохимический процесс осуществляют в две или в три ступени (рис. 7.7). Процесс промывки нефти водой в этом случае ведется противоточно: свежая вода поступает на вход последней ступени, а дренажная выводится из первой. Кроме противоточной межступенчатой циркуляции промывной воды ($В_{ц3-2}$ и $В_{ц2-1}$) на каждой ступени вода циркулирует как турбулизатор ($В_{ц3}$, $В_{ц2}$ и $В_{ц1}$).

Число ступеней обессоливания нефти определяется в основном содержанием солей в исходной нефти и прочностью водонефтяной эмульсии.

Рекомендуемые количества ступеней и расходы промывной воды приведены ниже в табл. 7.3.

Таблица 7.3. **Расход промывной воды по ступеням, % на исходную нефть**

Содержание солей в исходной нефти, мг/л	Число ступеней	1 ступень (Э-1)			2 ступень (Э-2)				3 ступень (Э-3)		
		$В_{ц2-1}$	$В_{ц1}$	всего	$В_{ц3-2}$	$В_{ц2}$	$В_о$	всего	$В_о$	$В_{ц3}$	всего
До 100	2	До 3	До 5	До 6	–	До 5	До 3	До 6	–	–	–
100–300	2	До 3	До 5	До 7	–	До 5	До 3	До 7	–	–	–
100–300	3	До 4	До 2	До 6	До 4	До 5	–	До 7	До 4	До 5	До 7
Выше 300	3	4–7	До 1	4–7	4–7	До 5	–	4–10	4–7	До 5	4–10

7.3. ТЕХНОЛОГИЯ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ОБЕССОЛИВАНИЯ НЕФТИ

Современная электрообессоливающая установка (ЭЛОУ) может быть как автономной, так и блоком в комплексе с установкой дистилляции нефти. Последний вариант является наиболее распространенным и показан на рис. 7.8.

Сырьевым насосом *1* нефть прокачивается через группу рекуперативных теплообменников *11*, где за счет тепла дистиллятов, получаемых из нефти, нагревается до 130 – 140 °С и под давлением 1,4 – 1,5 МПа через смесительный клапан *9* входит через маточник в электродегидратор первой ступени *5*. Перед смесительным клапаном в поток нефти подаются деэмульгатор и промывная вода, рециркулирующая со второй ступени $В_{ц2-1}$ и на первой ступени $В_{ц1}$. Оба этих потока воды в заданном количестве подаются насосами *3* и *4* из емкостей отстойников *8* и *7*.

Спуск воды из электродегидратора *5* осуществляется через регулирующий клапан *10* по уровню раздела фаз вода – нефть. После первой ступени нефть направляется также через смесительный клапан в электродегидратор второй ступени *6*. На вход смесителя этой ступени подается насосом *2* свежая пресная вода и рециркулирующая вода этой ступени $В_{ц2}$.

После второй ступени обессоливания нефть проходит группу высокотемпературных теплообменников *12*, где нагревается до 200 – 230 °С, и поступает в первую дистилляционную колонну.

Вместе с водой в емкости *7* и *8* попадает нефть (эмульсия "нефть в воде"), которая в этих емкостях отстаивается и периодически откачивается на прием насоса *1*.

Дренажная вода *IV* после отстоя в течение 1 ч в емкости *7* сбрасывается в промышленную канализацию и поступает на очистку.

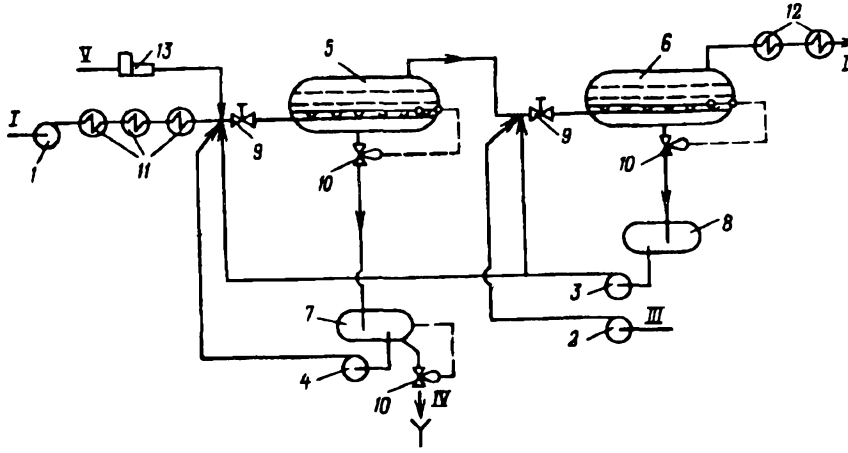


Рис. 7.8. Схема современной ЭЛОУ:

1–4 – насосы; *5, 6* – электродегидраторы; *7, 8* – промежуточные емкости-отстойники, *9* – смесительные устройства; *10* – регулирующие клапаны; *11, 12* – теплообменники, *13* – дозатор; *I, II* – сырая и обезвоженная нефть; *III* – свежая пресная вода; *IV* – дренажная соленая вода, *V* – раствор деэмульгатора

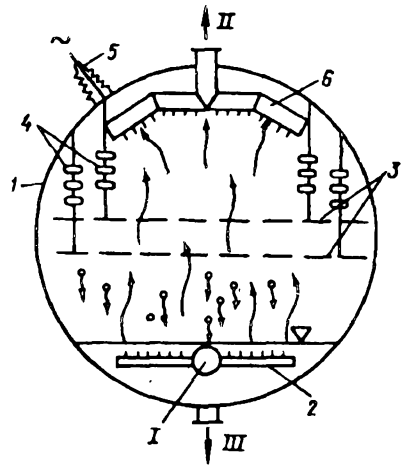


Рис. 7.9. Схема устройства электродегидратора 2ЭГ-160 (поперечное сечение):

1 – корпус, *2* – маточник ввода нефти; *3* – решетчатые электроды; *4* – подвески электродов; *5* – проходной высоковольтный изолятор; *6* – коллектор для вывода нефти; *I–II* – сырая обезвоженная нефть; *III* – дренажная вода

Основными аппаратами ЭЛОУ являются электродегидраторы. Они могут быть различные по устройству (шаровые, вертикальные, цилиндрические, горизонтальные цилиндрические), но наиболее эффективной и получившей наибольшее распространение конструкцией стали горизонтальные электродегидраторы ВНИИнефтемаш типа 2ЭГ-160 (рис. 7.9). Они имеют диаметр 3,4 м, длину около 18 м, рассчитаны на давление 1,8 МПа и включают два решетчатых электрода, подвешенных через изоляторы к корпусу аппарата.

Электроды представляют собой горизонтальные решетки, сваренные из металлических прутков диаметром 15 – 18 мм, с окном решетки 150 × 150 мм или 200 × 200 мм. Одна из решеток соединена с корпусом аппарата (нулевой электрод), а к другому подведено высокое напряжение (20 – 30 кВ).

Устройство электродегидраторов, используемых при промысловой подготовке нефти (обезвоживании), несколько иное и также отличается большим разнообразием. Схема одной из современных конструкций показана на рис. 7.10 [76].

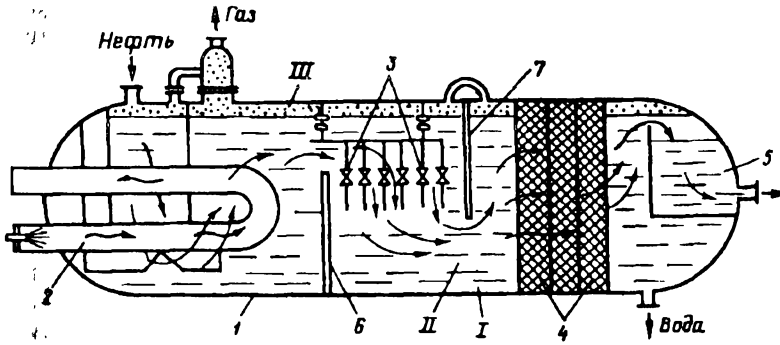


Рис. 7.10. Промысловый электродегидратор нефти:

1 – корпус; *2* – огневая нагревательная труба; *3* – электроды; *4* – пакет коалесцирующих пластин; *5* – карман отвода обезвоженной нефти; *6* и *7* – перегородки; *I* – водный слой; *II* – нефть; *III* – газовая подушка

Таблица 7 4 **Технологический режим ЭЛОУ**

Показатель	Нефти			
	зап - сибирская	ромашкин- ская	арланская	мангышлак- ская
Плотность нефти, кг/м^3	850	865	890	840
Содержание солей (исход- ное), мг/л	До 100	100–300	Выше 100	Выше 100
Число ступеней ЭЛОУ	2	3	3	3
Режим работы электроде- гидраторов 2 ЭГ 160				
температура, °С	70	100–120	120–140	100–120
производительность, м^3/ч [об/(об ч)]	480 [3,0]	360 [2,25]	240 [1,5]	360 [2,25]
Расход деэмульгатора (диссольван 4411), г/т	10	10	20	15

В аппарате совмещены три зоны, слева от перегородки *6* – термическая, где нефть нагревается и крупные капли оседают, между перегородками *6* и *7*, где для коалесценции капель используется электрическое поле, и справа от перегородки *7* – зона механической коалесценции за счет фильтрации нефти через пакеты гофрированных пластин из полистирола (гофры под углом 30 – 60 ° расположены поперечно у смежных пакетов) Сочетание этих зон дает большой эффект как по производительности аппарата, так и по глубине обезвоживания Температура нефти после зоны нагрева обычно 65 – 70 °С При начальной обводненности нефти 9 – 10%(мас) на выходе из такого аппарата содержание воды составляет не более 0,3% [обычно 0,1 – 0,25%(мас)] Размеры аппарата диаметр – 2,4 м, длина – 7,6 м

Технологический режим глубокого обезвоживания и обессоливания нефти на ЭЛОУ (см. рис. 7 8) зависит от конкретной нефти и для нескольких различных по составу нефтей приведен в табл. 7.4.

Если нефть содержит большое количество органических кислот, то в нефть (после ЭЛОУ или на ее последнюю ступень) подают раствор щелочи обычно в количестве 1 – 5 г/т (из расчета обеспечения pH 5,5 – 7,0).

Важным элементом технологии установок ЭЛОУ является промывная вода. Для того чтобы сократить или свести до нуля использование пресной воды из внешних источников (водопровода, реки), в качестве свежей воды на ЭЛОУ подают технологические конденсаты водяного пара, образующиеся на установке перегонки нефти, в состав которой входит блок ЭЛОУ, а также конденсаты с других технологических установок (каталитического крекинга, гидроочистки и др.). Конденсат с установки перегонки нефти используют обычно без специальной обработки, конденсаты с других установок часто содержат сульфиды и гидросульфиды аммония, которые при нагревании распадаются на сероводород и аммиак. Такие конденсаты перед

подачей на ЭЛОУ продувают водяным паром для отдувки сероводорода и аммиака.

В процессе эксплуатации блоков ЭЛОУ обычно контролируют следующие показатели:

температуру и давление в электродегидраторах;

содержание воды и хлоридов на входе и выходе блока ЭЛОУ;

содержание хлоридов в свежей воде (в том числе технологическом конденсате) и воде, сбрасываемой в промышленную канализацию с ЭЛОУ;

содержание нефтепродукта в дренажной воде;

содержание деэмульгатора в дренажной воде.

Методы определения этих показателей (стандартные и нестандартные) рассмотрены в [3].

7.4. ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ

В последнее время в технологии обезвоживания и обессоливания нефти появилась новая проблема, связанная с расширением добычи тяжелых, высоковязких нефтей (ВВН), а в перспективе – природных нефтебитумов (ПНБ).

К высоковязким относят нефти плотностью 0,92 – 0,99 г/см^3 и вязкостью до 1000 Па · с при 20 °С.

Природные нефтебитумы – это органическая масса нефтебитуминозных пород (песчаников, известняков) плотностью около единицы и выше и вязкостью до 5000 Па · с.

Как ВВН, так и ПНБ характеризуются высоким содержанием смол и асфальтенов [в сумме до 40%(мас.)], серы [до 5%(мас.)], азота (до 1,0%) и металлов (до 1500 мг/кг).

Добывают ВВН главным образом термическими воздействиями на пласт – внутрипластовым горением или закачкой высокотемпературного водяного пара.

Для извлечения ПНБ из пород используют два метода – вытеснительный, путем внутрипластового горения, и экстракционный, когда породу добывают, дробят и обрабатывают горячей водой или органическими растворителями, извлекающими органическое вещество.

В нашей стране используют метод внутрипластового горения [77].

Добыча шахтным или карьерным способом и подготовка к переработке ПНБ используется главным образом в Канаде и состоит в следующем (рис. 7.11).

Извлеченную из недр нефтебитуминозную породу транспортируют самосвалами или по конвейеру к месту ее дробления и измельчения.

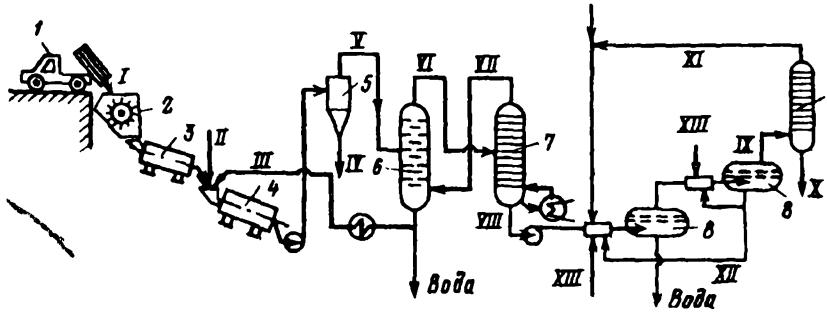


Рис. 7.11. Схема подготовки битуминозной породы к переработке:
1 – транспортное средство; *2* – дробилка; *3, 4* – мельницы сухого и мокрого помола; *5* – гидроциклон; *6* – экстракционная колонна; *7* и *9* – ректификационные колонны; *8* – электродегидраторы; *I* – битуминозная порода; *II* – горячая щелочная вода; *III* – циркуляционная вода; *IV* – сгущенный шлам породы; *V* – водно-битумная эмульсия; *VI* – раствор битума в бензине; *VII* – бензин; *VIII* – природный нефтебитум (ПНБ); *IX* – смесь керосина с ПНБ; *X* – обезвоженный и обессоленный ПНБ; *XI* – керосин (растворитель); *XII* – промывная вода; *XIII* – деэмульгатор

Породу, содержащую ПНБ, измельчают в дробилках, а затем в мельницах, причем проведение этой операции зависит от того, в какой породе находится ПНБ и к какому классу он относится.

Деление ПНБ на классы ведут по плотности, вязкости и содержанию масел следующим образом:

Класс ПНБ	Плотность, кг/м^3	Вязкость, Па · с	Содержание масел, %(мас.)
Мальты	960–1000	1–100	40–55
Асфальты	1000–1050	Выше 100	25–40
Асфальтиты	1050–1150	Пластичные	15–25
Кериты	1150–2000	Неплавкие	10–15

Обычно ПНБ присутствуют в пористых породах – песках, песчаниках и известняках. Битумсодержащие пески по структуре рыхлые и непрочные и специального дробления не требуют. Песчаники и известняки обладают достаточно высокой твердостью, что затрудняет извлечение из них органической массы, и поэтому их требуется дробить и тонко измельчать.

На третьей стадии отделяют органическое вещество от минеральной породы, совмещая этот технологический этап с измельчением или осуществляя его отдельно. Существует три способа отделения нефтебитума от породы.

Первый, наиболее распространенный способ – способ горячей отпарки щелочной водой, нагретой до 85 – 90 °С, во вращающихся барабанах с последующей экстракцией битума бензином (см. рис. 7.11). Извлечение битума из породы в этом случае достигает 90% от его содержания в породе, но оно зави-

сит от последнего и при содержании битума в породе ниже 11% резко снижается. Существенный недостаток такого способа – большой расход воды и большое количество шлама (поток IV на рис. 7.11), загрязненного битумом и щелочью. Шлам этот сбрасывается в специальные пруды-отстойники, существенно загрязняющие окружающую среду.

Второй способ – прямая экстракция битума из измельченной породы органическими растворителями (бензин, керосин, хлоруглеводороды). Такой способ дает возможность извлечь всего от 60 до 80% битума из породы, сопряжен с большими потерями дорогого растворителя (со шламом) и большими энергозатратами на регенерацию огромного количества растворителя (при кратности его подачи порядка 3 – 5).

Третий способ (пока изученный лишь в пилотных условиях) – прямая термокаталитическая переработка измельченной битуминозной породы. Для этого ее в кипящем слое продувают смесью углекислого газа с водяным паром при температуре от 100 до 500 °С с расходом парогазовой смеси до 100% на органическую массу. Конверсия битума в породе достигает 95%, а полученным продуктом (кроме газа) является дистиллят со средней молекулярной массой от 170 до 280, т. е. фракция с пределами кипения 200 – 350 °С.

Во всех упомянутых случаях добычи ВВН или извлечения битума из породы образуется очень стойкая эмульсия воды с органической массой за счет влаги, образующейся при горении в пласте, либо за счет экстрагирующей воды. Стойкость такой эмульсии определяется тем, что как ВВН, так и ПНБ богаты эмульгаторами, плотность их близка к плотности воды, а размеры частичек воды очень малы (более 50% капелек воды имеют диаметр меньше 10 мкм). Разделение этих эмульсий представляет крайне сложную задачу и обычными технологическими приемами ЭЛОУ невозможно, даже при подаче деэмульгатора в 20 – 30 раз большей, чем для обычных нефтей.

Для того чтобы обезводить и обессолить извлеченные описанными методами ВВН или ПНБ, к ним до ЭЛОУ добавляют 10 – 15% легкого растворителя – керосина (см. рис. 7.11), который заметно снижает плотность и вязкость смеси и одновременно, являясь неэлектролитным деэмульгатором, растворяет часть сольватных оболочек у глобул воды. В этом случае свойства эмульсии приближаются к свойствам обычной нефти и становится возможным отделение воды в 2 – 3 ступени по схеме обычной ЭЛОУ. Растворитель циркулирует в системе ЭЛОУ: он подается в поток нефти до ЭЛОУ вместе с неионогенным деэмульгатором, а после ЭЛОУ отгоняется от нефти и возвращается на вход в ЭЛОУ. Затраты на дополнительное испарение

и циркуляцию растворителя несколько увеличивают затраты на обезвоживание и обессоливание, но цель в данном случае оправдывает средства.

Возможна и другая схема, когда в качестве растворителя используют спирт (например, изопропиловый), обладающий способностью неограниченно поглощать воду. В этом случае растворитель снижает плотность и вязкость нефти и одновременно действует как деэмульгатор, растворяющий защитные оболочки глобул воды и поглощающий воду. Эффективность обезвоживания в этом случае повышается, однако способ имеет два недостатка: исключается подача промывной воды на ЭЛОУ (и соответственно снижается эффективность по глубине обессоливания) и требуется специальная ступень для отделения обводненного спирта от нефти и обезвоживания спирта до его возврата на смешение с нефтью.

По этим причинам для обезвоживания и обессоливания ВВН и ПНБ используют только бензиновые или керосиновые фракции.

Промышленный опыт в этом направлении у нас в стране пока мал, и по мере роста добычи тяжелых нефтей технология будет совершенствоваться.

Значительно больший опыт накоплен за рубежом (Канада), где ежегодно перерабатывается более 10 млн т ВВН и ПНБ, обезвоживание и обессоливание которых производится с рециркуляцией бензиновой фракции.

7.5. СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕФТИ

Основное назначение стабилизации нефти – отделение растворенных в ней легких углеводородов C_1 – C_4 (или C_1 – C_5) с целью предотвращения их безвозвратных потерь в атмосферу.

Имеются данные, что если нефть не подвергается стабилизации или не принимаются другие меры по предотвращению потерь ее легких фракций, то на пути от промысла до НПЗ из нефти теряется до 2% этих фракций. Это, с одной стороны, обусловливает большие экономические потери, так как углеводороды C_1 – C_5 – ценное нефтехимическое сырье, а с другой стороны, – значительное загрязнение воздушного бассейна углеводородами.

Источниками этих потерь являются главным образом нефтяные резервуары, где легкие фракции теряются за счет испарения при операциях заполнения – опорожнения резервуаров ("большое дыхание") и суточного их "дыхания" за счет изменения температуры окружающей среды ("малые дыхания"). Ве-

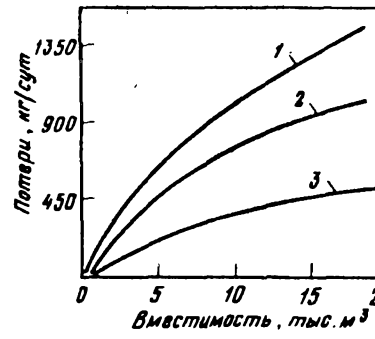


Рис. 7.12. Потери паров от "малого дыхания" в резервуарах различной вместимости:
1 – легкий бензин; *2* – бензин; *3* – нефть

личина потерь зависит от вместимости резервуара, его оборачиваемости (число заполнений-опорожнений) и климатических условий. Так, потери за счет "большого дыхания" в наземных резервуарах со стационарными крышами в южной зоне страны составляют [21]:

Вместимость резервуара, м³	Потери, т/год, при оборачиваемости резервуара:	
	12	96
1000	12	58
3000	35	160
5000	60	227

Суточные потери резервуаров от "малых дыханий" показаны на рис. 7.12. Для нефтяного резервуара вместимостью 5 тыс. м³ они составляют около 200 кг/сут, т. е. около 70 т/год, возрастая до 160 – 180 т/год для резервуара вместимостью 15 – 20 тыс. м³.

Все существующие **методы борьбы с потерями** можно разделить на пассивные и активные.

К пассивным относятся достаточно полно описанные в [21] методы, уменьшающие потери от "дыханий" резервуаров (устройство понтонных или плавающих крыш резервуаров), или централизованный сбор паров "дышащих" резервуаров в общий газгольдер. Однако все эти решения не предотвращают потери от испарений при сливно-наливных операциях и перекачках нефти.

Радикальным решением поэтому является активный метод – стабилизация нефти, при котором из нефти после ее промысловой подготовки извлекаются все легкие углеводороды и используются как товарный продукт.

На рис. 7.13 показана схема одноступенчатой стабилизации нефти с небольшим содержанием (до 1,0 – 1,5%) растворенных газов.

Подготовленная на промысле нефть в этом случае из сепаратора *I* направляется в ректификационную колонну *2*, где за счет подвода тепла внизу колонны нагревателем *4* от нее отпариваются легкие углеводороды. Последние конденсируются в конденсаторе *5* и в сепараторе *3* разделяются на несконденсированный газ *III* и жидкую фазу *IV*, содержащую углеводороды C_3 – C_5 с небольшой примесью гексанов.

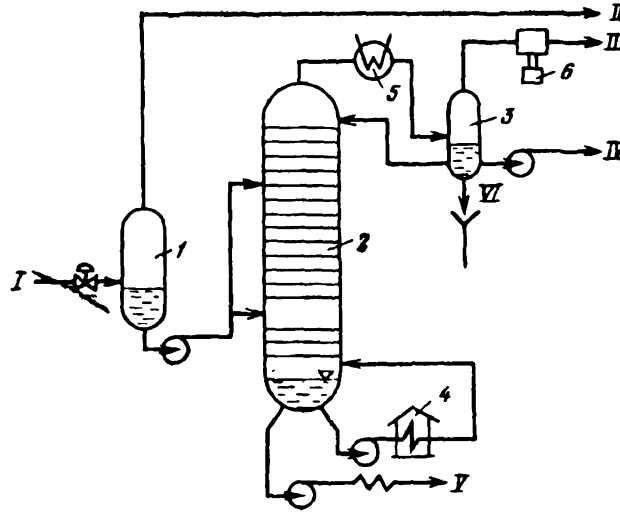


Рис. 7.13. Принципиальная схема установки стабилизации нефти:

1 – сепаратор, *2* – ректификационная колонна, *3* – газосепаратор; *4* – нагреватель; *5* – конденсатор; *6* – газовый компрессор, *I* и *V* – нестабильная и стабильная нефть; *II–III* – углеводородный газ; *IV* – сжиженный газ; *VI* – водный конденсат

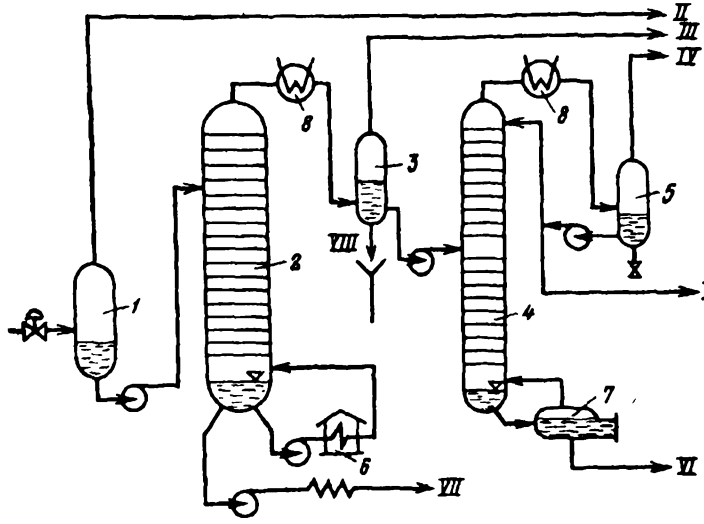


Рис. 7.14. Принципиальная схема установки двухступенчатой стабилизации нефти:

1, 3, 5 – сепараторы; *2, 4* – ректификационные колонны, *6, 7* – нагреватели; *8* – конденсаторы; *V* – углеводородный газ; *VII* – легкая бензиновая фракция (30–80 °С). Остальные обозначения – см. рис. 7.13

Если подготовленная на промысле нефть имеет повышенное содержание газа (выше 1,5%), то для ее стабилизации используют двухступенчатую схему (рис. 7.14).

Нагретую до температуры 100 – 120 °С нефть *I* направляют в первую колонну *2*, где при давлении 0,2 – 0,5 МПа от нее отгоняют широкую бензиновую фракцию, а снизу выводят стабильную нефть *VII*. Широкую бензиновую фракцию после отделения от нее в сепараторе *3* газа *III* направляют в колонну вторичной ректификации (стабилизации) *4*, где под давлением 0,8 – 1,0 МПа эту фракцию разделяют на газ *IV*, сжиженные углеводороды C_3 – C_4 и легкую бензиновую фракцию *VI*, состоящую из углеводородов C_4 – C_7.

Об изменении состава нефти после стабилизации можно судить по следующим данным:

Содержание, %	Углеводороды						
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7 и выше
В нефти *I*	0,6	2,3	2,7	2,3	3,6	7,0	81,5
В нефти *VII*	–	–	–	2,0	4,2	7,4	86,4

Глава 8

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

Первичной перегонкой нефти называют ее дистилляцию, при которой нефть разделяют на отдельные фракции без изменения природного состава. Краткая история появления этой технологии, ее развития и место в современной технологии переработки нефти были описаны в вводном разделе (см. рис. 0.4).

Варианты дистилляции нефти в принципе были описаны в гл. 2 (см. 2.2) применительно к методам определения фракционного состава нефти.

В настоящей главе рассматриваются пути реализации этих принципов применительно к промышленной технологии.

8.1. ПРИНЦИПЫ ПРОСТОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

Под простой перегонкой понимают процесс одно- или многократного испарения нефти с конденсацией образующейся паровой фазы без ее обогащения. Теоретические основы равновесного состояния такого процесса приведены в гл. 4 (см. разд. 4.1.1), а на рис. 8.1 показаны варианты однократной перегонки нефти.

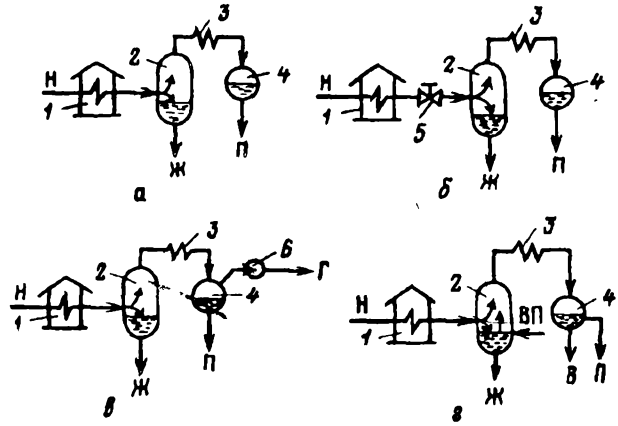


Рис. 8.1. Принципиальные схемы вариантов (*а–г*) простой перегонки:
1 – нагреватель, *2* – испаритель, *3* – конденсатор; *4* – приемник конденсата; *5* – дроссельный клапан; *6* – вакуумный насос, Н – нефть, П и Ж – паровая и жидкая фазы; ВП – водяной пар; В – конденсат водяного пара; Г – эвакуируемый из системы газ Остальные пояснения в тексте

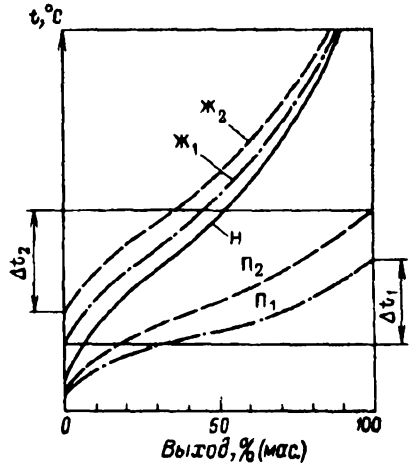


Рис. 8.2. Относительное распределение кривых ИТК нефти (Н), паровой (П) и жидкой (Ж) фаз при двух температурах ($t_2 > t_1$) однократного испарения (Δt_1 и Δt_2 – области температурного "налегания" составов $П_1$–$Ж_1$ и $П_2$–$Ж_2$)

В простейшем случае (8.1, *а*) нефть нагревают в нагревателе *1* (печь или другой тип подогревателя) до определенной температуры (например, t_1), и при отсутствии перепада давления между нагревателем и испарителем она с той же температурой поступает в испаритель. При определенном давлении P_A (атмосферное или несколько выше) в последнем однократно испаряются легкие фракции нефти (паровая фаза), которые конденсируются и поступают в сборник *4* конденсата паровой фазы *II*. Жидкая фаза отбирается снизу испарителя и также охлаждается.

Составы паровой и жидкой фаз определяются уравнениями (4.3) – (4.5) по известному составу нефти.

Графически кривые ИТК нефти и ИТК паровой и жидкой фаз при температуре t_1 и давлении P_A показаны на рис. 8.2 (кривые Н, $П_1$ и $Ж_1$). Если тот же процесс провести при более

высокой температуре $t_2 > t_1$, то кривые ИТК паровой и жидкой фаз ($П_2$ и $Ж_2$) будут иметь иной вид: утяжеляется по концу кипения $П_2$ и по началу кипения – $Ж_2$.

Выход паровой фазы (доля отгона) зависит как от состава исходной нефти, так и от режимных параметров процесса (t и P). При давлениях, близких к атмосферному (0,1 – 0,3 МПа), перегонку называют атмосферной, и из нефти при ее нагреве перед испарителем до 330 – 350 °С может быть отобрана паровая фаза, выкипающая по ИТК до 360 – 400 °С.

При однократном испарении таких сложных смесей, как нефть, на границе раздела паровой и жидкой фаз достигается наименьшая четкость разделения углеводородов между фазами, и часть их распределяется как в той, так и в другой фазах. На рис. 8.2 это видно по тому, что температура конца кипения по ИТК паровой фазы выше, чем температура начала кипения по ИТК жидкой фазы. Соответствующие разности температур $\Delta t_1 = t^{п_1}_{к.к} - t^{ж_1}_{н.к}$ и $\Delta t_2 = t^{п_2}_{к.к} - t^{ж_2}_{н.к}$ представляют температурный интервал распределенных между фазами компонентов, называемый иногда "налеганием" температур. Чем меньше это налегание, тем четче разделение фаз. В идеальном случае, когда $\Delta t = 0$, четкость разделения абсолютная, т. е. распределенных углеводородов между фазами нет. Максимальное налегание наблюдается при однократном испарении, когда нет обогащения целевым компонентом ни паровой, ни жидкой фаз.

Налегание температур (Δt) зависит также от того, каким методом определяется фракционный состав смежных продуктов (П и Ж). Чем выше разрешающая способность метода определения этого состава, тем ближе к истинному будет значение Δt.

На практике для удобства пользуются оценкой налегания на основе стандартного состава по ГОСТ 2177 – 87. Разрешающая способность этого метода, как уже говорилось (см. гл. 4), наименьшая, однако метод общепринят и стандартизован, и это позволяет оценить налегание температур в сопоставимых значениях. Однако в этом случае значения Δt могут быть и отрицательными за счет того, что стандартный метод определения фракционного состава не позволяет фиксировать близкими к истинным температуры конца и начала кипения П и Ж.

Наиболее типичным вариантом простой перегонки нефти следует считать изображенный на рис. 8.1, *б*, когда между нагревателем и зоной испарения имеется гидравлическое сопротивление (на рисунке показано в виде дроссельного клапана). В этом случае температура в испарителе всегда будет ниже, чем после нагревателя, так как при снижении давления между на-

гревателем и испарителем поток нефти будет испаряться без подвода тепла извне, но при неизменной энтальпии.

Основные положения, описанные выше для варианта *а*, сохраняются и в этом варианте, но при температуре и давлении в испарителе, отличных от тех же параметров в нагревателе.

Если нефть очень тяжелая по составу или перегонке подвергается мазут (тяжелый остаток нефти выше 350 °С), то перегонка возможна двумя путями: повышением температуры при том же давлении в испарителе или при той же температуре нагрева, но при пониженном давлении в испарителе.

Первый из этих путей неприемлем потому, что при повышении температуры нагрева нефти (мазута) выше 350 – 370 °С начинается термическая деструкция тяжелых углеводородов, т. е. химические их превращения. Поэтому приемлем и широко используется в нефтепереработке другой путь – перегонка при пониженном давлении (рис. 8.1, *в*), которое создается вакуумным насосом *б*, откачивающим из системы неконденсируемые (воздух и легкие углеводороды) газы (Г). Обычно создается остаточное давление порядка 1,5 – 10,0 кПа, в этом случае при температуре нагрева 380 – 400 °С может быть отогнано, например, от мазута до 60% паровой фазы с концом кипения ее до 550 – 560 °С (в пересчете на атмосферное давление). Остаток такой перегонки (Ж) – гудрон – не может быть подвержен дальнейшей перегонке без разложения.

Эффект, подобный понижению давления в испарителе, может оказать ввод в него какого-либо низкомолекулярного инертного газа (рис. 8.1, *г*), в качестве которого часто используют перегретый водяной пар, конденсат которого легко отделяется от сконденсированных нефтяных паров.

В соответствии с законом Дальтона парциальное давление нефтяных паров ($p_{нп}$) связано с общим давлением в испарителе ($P_о$) следующим соотношением:

$$p_{нп} = P_о \Big/ \left(1 + \frac{Z}{18}\frac{M_{нп}}{G_{нп}}\right), \qquad (8.1)$$

где Z – количество поступающего в систему водяного пара, кг/ч; $G_{нп}$ – количество образующихся в системе нефтяных паров, кг/ч; $M_{нп}$ – средняя мольная масса нефтяных паров.

Из этого соотношения следует, что чем больше подается водяного пара в систему, тем ниже $p_{нп}$, а это снижение при определенной температуре в испарителе стимулирует дополнительное испарение легких компонентов от жидкой фазы.

Все рассмотренные варианты простой перегонки касались случая разделения нефти на две фракции – легкую (П) и остаток

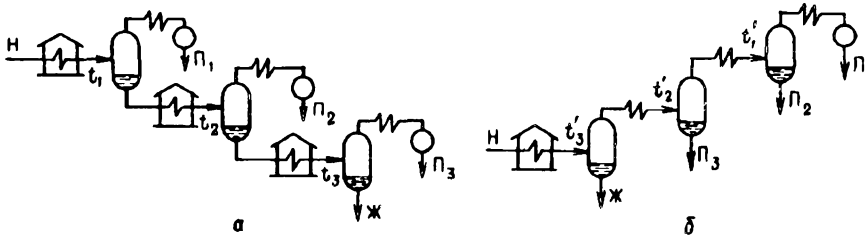


Рис. 8.3. Принцип разделения нефти на 4 фракции 3-ступенчатым нагревом (*а*) и 3-ступенчатой конденсацией (*б*). Буквенные обозначения – см. рис. 8.1 и 8.2

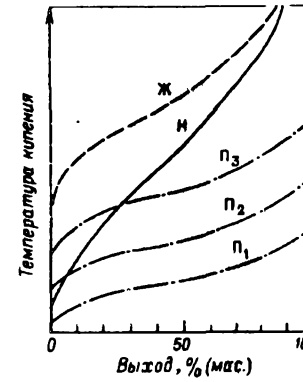


Рис. 8.4. Относительное расположение кривых ИТК потоков $П_1$–$П_3$ и Ж по рис. 8.3, *б*

(Ж). В действительности же при первичной перегонке нефть разделяют одновременно на 3 и более фракций, используя многоступенчатую перегонку или конденсацию. Принципы такого разделения показаны на рис. 8.3.

По варианту ступенчатого нагрева *а* нефть нагревают вначале до температуры t_1 (например, 120 °С), отделяют образовавшуюся легкую паровую фазу $П_1$, а жидкую снова нагревают. Температура нагрева на второй ступени выше (например, t_2 = 160 °С), и из нефти выделяются среднекипящие углеводороды. Образовавшуюся среднюю паровую фазу ($П_2$) также отделяют. Жидкую фазу после второй ступени нагревают до температуры t_3 (например, до 300 – 330 °С) и испарившиеся при этом еще более тяжелые углеводороды в виде тяжелой паровой фазы ($П_3$) также выводят на конденсацию.

Таким же путем можно продолжить перегонку остатка 3-й ступени, но при пониженном давлении.

По второму варианту (рис. 8.3, *б*) нефть нагревают однократно, но до высокой температуры t'_3, близкой к температуре t_3 (например, до 330 – 350 °С). В состав паровой фазы, отделяемой при этом в первом испарителе, входят почти все углеводороды, определяющие состав паровых фаз $П_1$, $П_2$ и $П_3$ по варианту *а*. Остаток перегонки выводится при этом из первого испарителя, а широкая фракция паров из него проходит две ступени парциальной конденсации, на которых конденсируются и выводятся фракции $П_3$ и $П_2$, а легкая фракция $П_1$ из последнего испарителя конденсируется полностью.

На установках промышленной дистилляции нефти наибольшее распространение получила именно эта схема последовательной конденсации. Кривые ИТК получаемых при этом фракций $П_1$, $П_2$ и $П_3$, а также остатка показаны на рис. 8.4.

8.2. ПЕРЕГОНКА НЕФТИ С РЕКТИФИКАЦИЕЙ (ДИСТИЛЛЯЦИЯ)

Задачей первичной перегонки нефти является не только разделение ее на фракции, но и обеспечение заданных свойств этих фракций (по фракционному составу и другим физико-химическим свойствам). Поэтому простая перегонка нефти на фракции в однократно-ступенчатом виде (см. рис. 8.3) практически не применяется, а является лишь исходным элементом технологии.

Для того чтобы при перегонке получить фракции нефти с определенными параметрами (по интервалу выкипания, плотности, температуре вспышки и др.), паровая и жидкая фазы после однократного испарения должны быть подвергнуты **концентрированию по низкокипящим целевым углеводородам** (П) **и высококипящим углеводородам** (Ж). Эта цель достигается ректификацией паровой и жидкой фаз. Сущность процесса ректификации [11, 68] (как уже отмечалось в разд. 2.2.3) состоит в многократном контактировании встречных потоков паров и жидкости, каждый акт контакта которых сопровождается парциальной конденсацией паров и парциальным испарением жидкости, при этом пары обогащаются более низкокипящими компонентами, а жидкость – более высококипящими.

На рис. 8.5 показана схема ректификации нефти на две фракции.

На структурной схеме (*а*) выделены отдельные элементы процесса – испарение нефти *2*, обогащение (укрепление) паровой фазы П *3* и обогащение высококипящими компонентами жидкой фазы Ж за счет отгона от нее легкокипящих компонентов *4* При этом отогнанные от жидкости легкокипящие компоненты $П_о$ поступают на конденсацию в укрепляющую часть *3*, а сконденсированные в последней высококипящие компоненты в виде жидкого потока (флегмы) $Ж_у$ поступают в отгонную часть *4*

В укрепляющей части *3* поток паров $(П + П_о)$, поднимаясь вверх по колонне, проходит каскад контактных устройств (тарелок), на которых встречается со стекающей вниз по ним жидкостью, поступающей на верхнюю тарелку в виде орошения Ор Такой многократный встречный контакт обогащает пары легкими фракциями, а жидкость – более тяжелыми, так как в каждом таком контакте наиболее высококипящие углеводороды конденсируются из паров в жидкость, а из последней за счет тепла конденсации испаряются наиболее низкокипящие углеводороды и переходят в поток паров Обогащенный поток паров сверху колонны направляется в конденсатор *5*, после чего продукт конденсации собирается в приемник *6*, из которого отбирается легкий дистиллят (ректификат) – Д, а часть его возвращается в колонну на орошение (Ор)

Наиболее легкие углеводороды, несконденсированные в конденсаторе, отбираются из приемника в виде углеводородного газа (УГ)

В отгонной части *4*, куда поступает жидкая фаза из испарителя Ж и жидкий поток флегмы $Ж_у$ из укрепляющей части этот жидкий поток $(Ж + Ж_у)$ также проходит каскад тарелок, где встречается с поднимающимся кверху потоком паров Последний создается под нижней тарелкой либо за счет ввода перегрето-

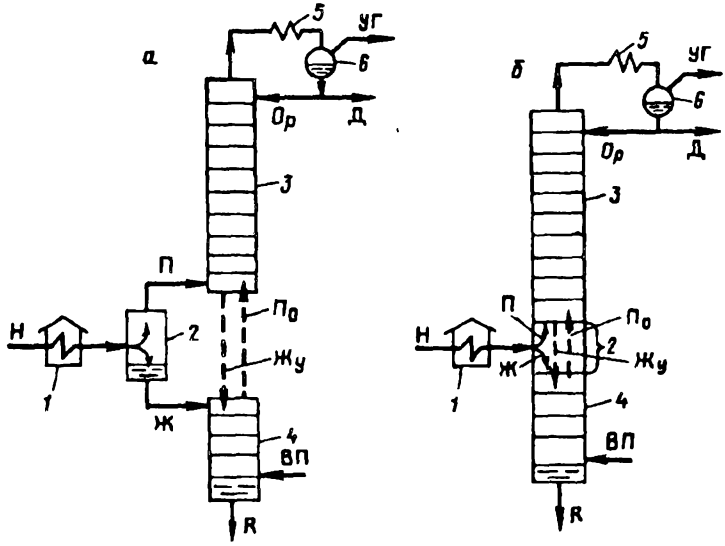


Рис. 8.5. Схема ректификационного разделения нефти на две фракции – структурная (*а*) и совмещенная в одной колонне (*б*):

1 – нагреватель; *2* – испаритель; *3* и *4* – укрепляющая и отгонная части колонны; *5* – конденсатор; *6* – приемник дистиллята; Д и *R* – дистиллят и остаток; УГ – углеводородный газ; $Ж_у$ – жидкий поток (флегма) из укрепляющей части; $П_о$ – паровой поток из отгонной части. Остальные обозначения – см. рис. 8.1

го водяного пара, либо за счет дополнительного подвода тепла и испарения части остатка *R*. На тарелках отгонной части, также за счет многократности контакта, в паровом потоке концентрируются более легкокипящие компоненты (и затем потоком $П_о$ направляются в укрепляющую часть), а в жидком потоке конденсируются более высококипящие компоненты и выводятся снизу колонны остатком *R*.

В действительности зону испарения нефти *2* не выносят из колонны, а совмещают ее с колонной, образуя между нижней тарелкой укрепляющей части и верхней тарелкой отгонной части зону испарения (рис. 8.5, *б*), называемую также эвапорационным пространством.

Качественная картина изменения фракционного состава по ИТК основных потоков показана на рис. 8.6. На выходе из испарителя (простая перегонка, т. е. однократное испарение) кривые ИТК паровой П и жидкой Ж фаз имеют большое налегание температур $\Delta t'$. За счет ректификации этих фаз (т. е. их концентрации по целевым компонентам) кривые ИТК ректификата Д и остатка *R* имеют значительно меньшую область налегания Δt, т. е. четкость разделения этих фракций значительно выше и соответственно будут другими физико-химические показатели качества Д и *R* (вязкость, температура вспышки, плотность и т. д.) в сравнении с П и Ж.

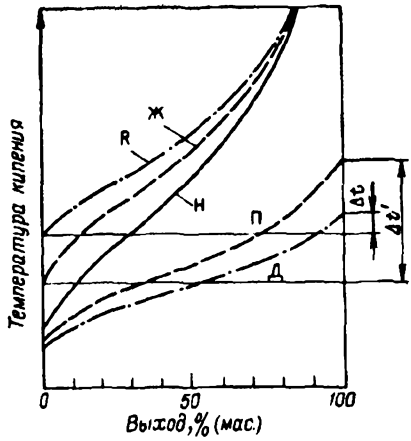
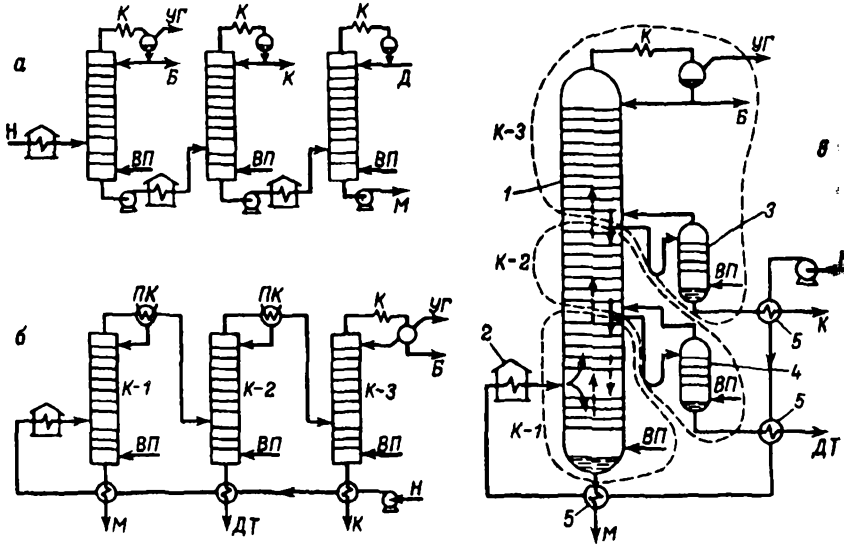


Рис. 8.6. Относительное расположение кривых ИТК потоков, показанных на рис. 8.5

Рис. 8.7. Принципиальные схемы ректификации нефти (Н) на три дистиллята (Б, К, ДТ) и остаток (М) трехкратным испарением нефти (*а*), трехкратной конденсацией ее паров (*б*) и в одной сплошной колонне (*в*):

К-1, К-2, К-3 – ректификационные колонны 1-й, 2-й и 3-й ступеней; ПК и К – парциальный и полный конденсаторы, *1* – сплошная колонна, *2* – трубчатая печь; *3, 4* – стриппинги; *5* – теплообменники, Н – нефть, УГ – углеводородный газ; Б – бензиновая фракция (30–150 °С), К – керосин (140–280 °С); ДТ – дизельное топливо (200–300 °С); М – мазут (фр > 350 °С)



Для ректификационного разделения нефти на несколько фракций должно быть использовано несколько ректификационных колонн, по принципу действия аналогичных описанной (рис. 8.5, *б*).

На рис. 8.7 схематично показаны три варианта такого разделения (*а*, *б* и *в*).

По варианту *а*, так же как и в простейшем случае на рис. 8.3, *а*, ректификационные колонны работают последовательно по остатку: перед каждой колонной сырье нагревается, а сверху колонн получают соответствующий ректификат, в данном случае – бензин (Б), керосин (К), дизельное топливо (Дт). Оста-

ток дистилляции – мазут (М) выводится в этом случае снизу последней по ходу технологии колонны.

Вариант *б* представляет собой развитие простой перегонки (см рис. 8 3, *б*) за счет многоступенчатой ректификации паровой фазы нефти, однократно нагретой в печи перед первой колонной (вначале в теплообменниках, а затем в печи). В этом случае в первой колонне К-1 ректификатом является сумма всех дистиллятов, которые отделяют от нефти (Б + К + ДТ), а остатком – мазут. Во второй колонне К-2 остатком получают наиболее тяжелый дистиллят (дизельное топливо), а сверху ректификатом является сумма двух остальных дистиллятов (бензин и керосин). В третьей колонне К-3 происходит ректификационное разделение этих паров на бензин (сверху колонны) и керосин – снизу. Ректификаты первых двух колонн проходят парциальные конденсаторы, в которых конденсируемые тяжелые фракции возвращаются в колонну как орошение. Пары сверху 3-й колонны конденсируются полностью, и часть сконденсированного бензина возвращается на орошение.

Развитием варианта *б* является ректификация нефти на несколько фракций в одной сложной колонне (рис. 8 7, *в*). В этом случае укрепляющие части колонн К-2 и К-3 как бы поставлены на колонну К-1, а отгонные части колонны К-2 и К-3 вынесены в виде отдельных отпарных колонн (стриппингов) *3* и *4*, связанных со своими укрепляющими частями потоками флегмы и паров (соответствующие колонны К-1, К-2 и К-3 очерчены пунктирными контурами) Такое устройство позволяет значительно упростить схему разделения и иметь всего одну колонну вместо трех самостоятельных. Поток паров нефти в этом случае проходит от эвапорационного пространства до верха колонны, парциально конденсируясь за счет встречного потока орошения, перетекающего из одной укрепляющей части в другую.

Сконденсированный поток флегмы по переточным трубам поступает в заданных количествах в соответствующие стриппинги *3* и *4*, куда подается в качестве отпаривающего агента водяной пар и снизу которых выводятся соответствующие боковые дистилляты (керосин и дизельное топливо). Такая сложная (составная) колонна обычно называется атмосферной колонной для перегонки нефти, так как процесс в ней ведется при давлении, близком к атмосферному (0,15 – 0,2 МПа).

Для того чтобы отобрать из нефти дистилляты, кипящие выше 350 °С, используют, как уже отмечалось выше, перегонку под вакуумом. Схема ректификационной вакуумной колонны приведена на рис. 8.8.

Мазут снизу атмосферной колонны *1*, в этом случае без охлаждения, догревается (от 300 – 320 °С до 400 – 410 °С) в печи *3* и в парожидком состоянии [доля отгона 40 – 70%(мас.)] поступает в эвапорационное пространство вакуумной колонны *2* Пониженное давление (5 – 10 кПа) в колонне поддерживается за счет откачки из системы насосом *7* смеси неконденсируемых газов *VI* (подсасываемый через неплотности воздух и легкие неконденсируемые углеводороды, образующиеся при незначительном термическом разложении мазута при нагреве в печи). В остальном процесс ректификации в вакуумной колонне аналогичен описанному выше в сложной атмосферной колонне.

Очень важным элементом технологии ректификации нефти на фракции являются **подвод и отвод тепла в колонны**, поскольку ректификация – это термодинамический процесс с непрерывным подводом и отводом тепла, что позволяет формировать температурный профиль по высоте колонны и соответственно

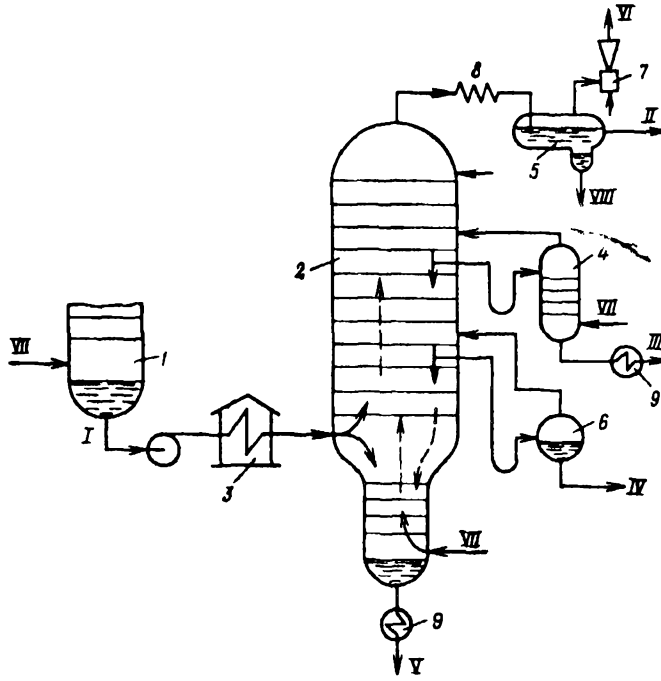


Рис. 8.8. Принципиальная схема вакуумной ректификации мазута:
1 и *2* – атмосферная и вакуумная колонны, *3* – трубчатая вакуумная печь; *4* – стриппинг; *5* – сепаратор; *6* – вакуумный приемник; *7* – вакуумсоздающее устройство (эжектор); *8* – конденсатор; *9* – теплообменники; *I* – мазут; *II* – легкая газойлевая фракция (до 360 °С); *III–IV* – первый и второй боковые дистилляты (350–420 °С и 420–500 °С); *V* – остаток (гудрон, выше 500 °С); *VI* – смесь неконденсируемых газов; *VII* – водяной пар; *VIII* – конденсат водяного пара

движущую силу процесса ректификации. Чем больший тепловой поток подводится в ректификационную колонну (и соответственно – отводится), тем больше будет в колонне кратность орошения (отношение количества флегмы на тарелках к количеству отбираемого ректификата) и тем выше будет в итоге четкость ректификации. Одновременно растут и удельные энергозатраты на процесс, т. е. ухудшаются экономические показатели.

Подвод тепла в ректификационных колоннах осуществляется в двух сечениях – ниже укрепляющей части, потоком нагретого во внешнем нагревателе сырья, и внизу отгонной части.

Возможности нагрева теплового потока с сырьем обычно ограничены. Так, нефть при давлениях, близких к атмосферному, можно нагревать в печи без заметного термического разложения до 350 – 360 °С, а мазут – при пониженных давлениях – до 400 – 410 °С.

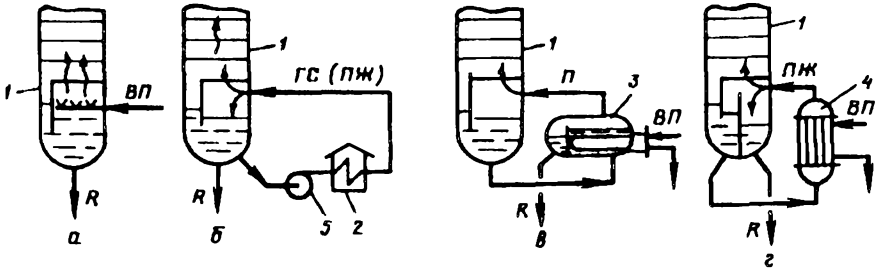


Рис. 8.9. Схемы подвода тепла внизу ректификационных колонн.
1 – колонны, *2* – печь; *3* – ребойлер (испаритель); *4* – прямоточный кипятильник, *R* – остаток, ГС – горячая струя; П – паровой поток, ПЖ – парожидкостный поток, ВП – водяной пар

Если учитывать указанное ограничение по верхнему температурному пределу нагрева нефти и мазута в ректификационных колоннах для их разделения на фракции, поток сырья является единственным источником тепла, определяющим параметры ректификации. Подвести тепловой поток внизу этих колонн также не представляется возможным из-за температурных ограничений, поэтому для создания потока паров в их отгонной части вводится перегретый водяной пар, понижающий парциальное давление углеводородных паров (рис. 8.9, *а*).

В отдельных случаях, когда от нефти отбирается только бензиновая фракция и температура внизу колонны не превышает 200 – 250 °С, возможны подвод тепла циркуляцией "остатка" колонны через печь (рис. 8.9, *б*) и подача нагретого до 300 – 350 °С потока в отгонную часть ("горячая струя"). Такой прием получил широкое применение для низкотемпературных нефтеперегонных колонн.

Если в колоннах подвергаются ректификации более легкие нефтепродукты (например, стабилизируется бензин или он разделяется на более узкие фракции), температуры термической деструкции которых выше, чем у нефти (450 °С и более), а температура испарения значительно ниже, то внизу таких колонн дополнительный тепловой поток можно подвести с помощью кипятильников (рис. 8.9,*в*, *г*), обогреваемых водяным паром или другим теплоносителем. При этом отличие вариантов *в* и *г* состоит в том, что в первом случае из кипятильника в колонну направляется только поток образовавшихся в нем паров П и остаток *R* выводится не из колонны, а из кипятильника. Во втором случае кипятильник является термосифоном, и весь нагретый в нем поток в парожидком состоянии (ПЖ) возвращается в колонну, а остаток *R* выводится поэтому снизу последней.

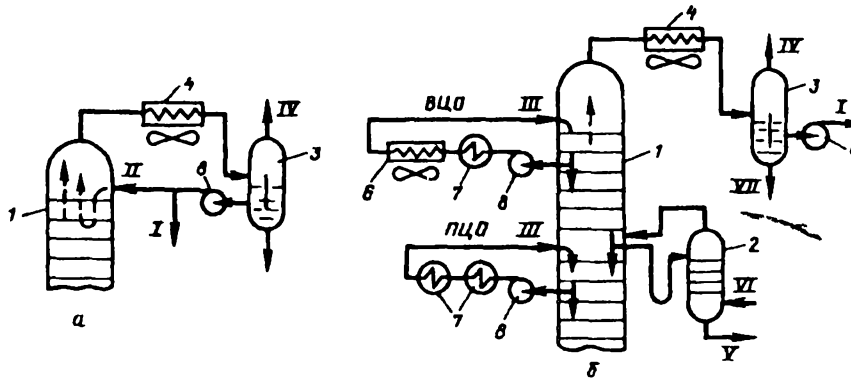


Рис. 8.10. Схемы отвода тепла из ректификационных колонн:

1 – колонны, *2* – стриппинг, *3* – сепараторы-отстойники, *4* и *5* – конденсаторы воздушного и водяного охлаждения, *6* – холодильник, *7* – теплообменники, *8* – насосы, *I* – ректификат (бензин), *II* и *III* – испаряющееся и неиспаряющееся орошение, *IV* – углеводородный газ, *V* – боковой дистиллят (керосин), *VI* и *VII* – водяной пар и его конденсат Остальные пояснения см. в тексте

Отвод тепла осуществляется только в укрепляющей части колонны и служит, как уже отмечалось, для создания жидкого потока внутреннего орошения тарелок. В простых колоннах, не имеющих отбора боковых дистиллятов, тепло отводится всегда в одном сечении – наверху колонн. В сложных колоннах, где кроме верхнего дистиллята выводятся через стриппинги боковые дистилляты, тепло может отводиться как в одном сечении (наверху), так и в нескольких сечениях по высоте колонны.

Наиболее типичные схемы отвода тепла из колонн дистилляции нефти показаны на рис. 8.10. Схема, приведенная на рис. 8.10, *а*, отражает отвод тепла за счет испарения части верхнего дистиллята, возвращаемого на верхнюю тарелку колонны (острое испаряющееся орошение).

Из сепарационной емкости *3* верхний дистиллят колонны (ректификат) откачивается как готовый продукт *I*, а остальная часть *II* возвращается в колонну в качестве орошения Попадая вновь в колонну, этот поток нагревается, испаряется полностью и в виде паров вновь конденсируется в конденсаторе *4*, затем поступает в сепаратор Таким образом, сверху колонны в конденсатор непрерывно поступает количество паров, равное сумме (*I* + *II*), из которых поток *II* циркулирует (испаряясь и конденсируясь), а поток *I* отводится как балансовый.

Если ректификат может быть сконденсирован достаточно полно при температуре 40 – 45 °С (например, бензин), применяют конденсатор воздушного охлаждения *4*. Если верхним продуктом являются более низкокипящие углеводороды (например, C_3 – C_5), для конденсации используют аппарат водяного охлаждения (вместо *4*) или искусственное охлаждение.

Другой способ отвода тепла – неиспаряющееся циркуляционное орошение (рис. 8.10, *б*).

В этом случае часть флегмы, стекающей с одной из тарелок (2-й – 4-й сверху) забирается насосом, прокачивается через аппараты для отвода тепла (теплообменники *7* и холодильник *6*) и охлажденной возвращается на верхнюю тарелку колонны. Такое орошение называют верхним циркуляционным орошением (ВЦО). Циркулирующий поток жидкости в этом случае не испаряется, а за счет разности температур на выходе его из колонны и входе в нее (обычно Δt = 50 – 100 °С) конденсирует часть потока паров, поднимающихся в колонне, за счет этого создается орошающий лежащие ниже тарелки поток флегмы. В конденсатор *4* в этом случае поступает такое количество паров, которое равно выводимому балансовому потоку ректификата *1* Таким образом, ВЦО выполняет в этом случае роль парциального конденсатора смешения.

В некоторых случаях используют комбинированное верхнее орошение колонны, сочетая ВЦО и острое испаряющееся орошение.

При отводе тепла в сложной колонне только в верхнем сечении (ВЦО или острым орошением) должно быть отведено такое количество тепла, которое необходимо для создания орошающего потока жидкости по всей высоте колонны от верха до эвапорационного пространства. В этом случае в верхней укрепляющей части колонны (до вывода первого бокового погона) количество стекающей по тарелкам жидкости будет максимальным и по мере отвода боковых погонов будет уменьшаться книзу. Чтобы сделать этот поток равномернее, по секциям сложной колонны можно отводить тепло отдельно наверху каждой укрепляющей секции. Для этого на одной-двух верхних тарелках соответствующей секции циркулирует часть флегмы, охлаждаемой в теплообменниках (рис. 8.10, *б*). Такое неиспаряющееся орошение называют промежуточным циркуляционным орошением (ПЦО). Число ПЦО обычно бывает не более 2-х (по числу укрепляющих секций в сложной колонне). Сочетание острого орошения (или ВЦО) в верхней секции с ПЦО позволяет создать более равномерный поток флегмы по высоте колонны и сократить за счет этого ее диаметр.

8.3. УСТАНОВКИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

Установки первичной перегонки нефти у нас получили название трубчатых (по-видимому, в период перехода от кубовых перегонных установок к установкам с нагревом нефти в змеевике печи). Соответственно, если установка рассчитана на перегонку нефти с отбором только светлых дистиллятов (бензин, керосин, дизельное топливо), кипящих до 350 °С, то ее именуют атмосферной трубчатой (АТ) установкой. Если установка рассчитана на перегонку только мазута под вакуумом, она называется вакуумной трубчатой (ВТ) установкой. В общем же случае,

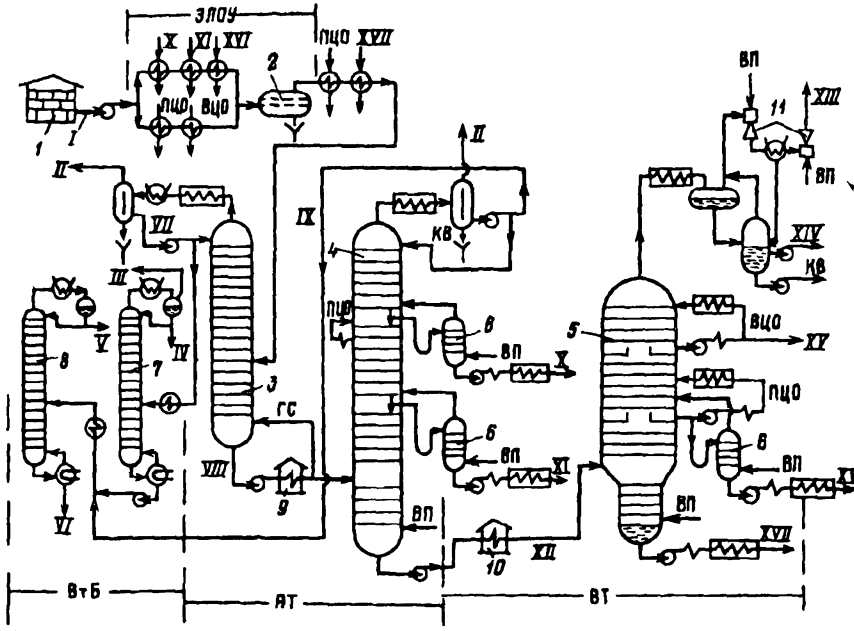


Рис. 8.11. Принципиальная технологическая схема ЭЛОУ-АВТ:

1 – резервуар с нефтью; *2* – электродегидраторы; *3, 4* и *5* – отбензинивающая, атмосферная и вакуумная колонны; *6* – стриппинги; *7* и *8* – колонны стабилизации и вторичной перегонки; *9, 10* – атмосферная и вакуумная печи; *11* – двухступенчатые пароэжекторные насосы; *I* – нефть, *II* и *III* – углеводородный газ низкого и высокого давления; *IV* – сжиженный газ; *V* – головка бензина (C_5 – 85 °С); *VI* – бензиновая фракция (85–180 °С); *VII* – нестабильный бензин; *VIII* – отбензиненная нефть; *IX* – тяжелый компонент бензина (100–180 °С); *X* – керосин (140–240 °С); *XI* – дизельное топливо (200–350 °С), *XII* – мазут; *XIII* – смесь неконденсируемых газов; *XIV* – легкая газойлевая фракция (до 300 °С); *XV* – легкий вакуумный газойль (280–360 °С); *XVI* – вакуумный газойль (350–500 °С); *XVII* – гудрон (выше 500 °С); ВП и КВ – водяной пар и его конденсат; ГС – горячая струя; ВЦО и ПЦО – верхнее и промежуточное циркуляционное орошение

когда установка предназначена для полной, глубокой перегонки нефти, ее называют атмосферно-вакуумной трубчатой (АВТ) установкой. При комбинировании ее с блоком глубокого обессоливания нефти установку называют ЭЛОУ-АВТ.

На рис. 8.11 показана принципиальная технологическая схема такой установки, включающая 4 блока – ЭЛОУ, АТ, ВТ и блок стабилизации и вторичной перегонки бензина (ВтБ).

Нефть из резервуара *1* сырьевым насосом под давлением 1,5 – 1,8 МПа прокачивается через две группы теплообменников, в которых она нагревается за счет тепла готовых или циркулирующих нефтепродуктов. В первой группе теплообменников (до электродегидратора *2*) нефть нагревается потоками керосина, ПЦО колонны *4*, дизельного топлива, ВЦО колонны *5* и вакуумного газойля и с температурой 130 – 140 °С при давлении 0,8 – 1,2 МПа поступает в электродегидраторы блока ЭЛОУ. Схема этого блока аналогична описанной в

предыдущей главе (см. рис. 7.8), но на рис. 8.11 условно показан один электродегидратор. За счет подачи деэмульгатора и промывной воды из нефти извлекаются минеральные соли (до 5 – 7 мг/л) и с остаточным содержанием эмульгированной воды 0,1 – 0,2%(мас.) нефть поступает во вторую группу теплообменников. Здесь она нагревается потоками ПЦО колонны *5* и гудрона до 220 – 240 °С и с долей отгона 5 – 15%(мас.) поступает в отбензинивающую колонну 3.

Назначение этой колонны – извлечь из нефти остатки растворенного в ней газа (если нефть не прошла стабилизацию) и легкую бензиновую фракцию с температурой конца кипения 85 °С (или 120 °С).

Для повышения четкости выделения этой фракции из нефти при кратности орошения 1,5 – 2,0 в низ отбензинивающей колонны подводится поток тепла 'горячей струей (ГС).

Число тарелок в отбензинивающей колонне обычно 20 – 25, диаметр ее 3,6 – 4,0 м, температура паров наверху – 110–115 °С, внизу – 240–260 °С.

Из сепаратора этой колонны отбирается жирный углеводородный газ *II* с давлением, близким к давлению в отбензинивающей колонне (0,2 – 0,4 МПа). Этот газ обычно используют как топливо в печах этой же установки АВТ. Нестабильный бензин 28 – 85 °С (или 120 °С) *VII* из этого же сепаратора, имеющий температуру 25 – 30 °С, насосом частично возвращают в колонну как орошение, а остальную балансовую часть прокачивают через теплообменник, нагревают до 50 – 70 °С и подают в колонну стабилизации *7*.

Колонна стабилизации (диаметр 1,2 – 1,4 м, число тарелок – 30–40) предназначена для отделения от нестабильной легкой бензиновой фракции углеводородов C_1—C_4. Давление в этой колонне поэтому повышенное (0,8 – 1,0 МПа), а конденсацию паров сверху колонны осуществляют в конденсаторе водяного охлаждения. Для обеспечения в этой колонне необходимой кратности орошения (2 – 4) внизу ее подводится тепловой поток через ребойлер, обогреваемый водяным паром или другим теплоносителем.

Из сепаратора колонны стабилизации выводят углеводородный газ (C_1 – C_3) под указанным выше давлением и сжиженные углеводороды C_3 – C_4 (с примесью C_5) *IV*, часть которых возвращается в колонну как холодное орошение, а балансовое количество выводится с установки. Стабильный бензин снизу колонны *7* (из ребойлера) насосом откачивается в колонну вторичной перегонки бензина *6*. В эту колонну поступает бензин, отбираемый сверху атмосферной колонны *4*.

Колонна *8* (диаметр 2,4 – 3,2 м, число тарелок 30 – 35) предназначена для разделения смеси бензина на две фракции – легкую головку н.к. – 85 °С (или н.к. – 62) и остаток 85 – 180 °С (или 62 – 180). Давление в этой колонне 0,3 – 0,4 МПа, кратность орошения – 2,0 – 2,5, дополнительное тепло подводится снизу также через ребойлер. Головка бензина *V* и тяжелый бензин *VI* отводятся с установки как балансовые продукты.

Отбензиненная нефть *VIII* снизу колонны *3* насосом прокачивается через трубчатую атмосферную печь *9*, где нагревается до 340 – 360 °С. По тепловой мощности атмосферная печь наибольшая на установке (120 – 130 МВт), поэтому часто устанавливают две трубчатые печи по 60 – 65 МВт, работающие параллельно.

Нагретый до 340 – 360 °С поток отбензиненной нефти частично (15 – 20%) возвращается в нижнюю часть отбензинивающей колонны (ГС) для создания в ней потока паров в отгонной секции, а балансовое количество в парожидком состоянии [доля отгона 45 – 60%(мас.)] поступает в секцию питания атмосферной колонны *4*. Эта колонна (диаметр 6,4 – 7,0 м, число тарелок 40 – 45) предназначена для разделения предварительно отбензиненной нефти на несколько светлых (топливных) фракций. Обычно это стабильная бензиновая фракция IX, выкипающая до 160 – 180 °С, керосиновая фракция (140 – 230 °С) *X* и фракция

дизельного топлива (200 – 350 °С) *XI*. Давление в этой колонне поддерживается близким к атмосферному (0,12 – 0,15 МПа в сепараторе бензина), а тепло подводится только потоком нагретого сырья из-за невозможности повысить температуру внизу колонны без опасности термического разложения остатка. Поэтому для создания потока паров в отгонной части колонны *4* под нижнюю тарелку отгонной части подают перегретый до 380 – 400 °С водяной пар в количестве 1,2 – 2,0%(мас.) на сырье колонны. Количество укрепляющих тарелок по секциям атмосферной колонны обычно составляет: от верха колонны до вывода 1-го бокового погона (керосина) – 12–16, между выводами 1-го и 2-го боковых погонов – 12–14, от вывода 2-го бокового погона до ввода сырья – 8–10 и ниже ввода сырья – 4–6. В стриппингах обычно по 4 тарелки, и под нижнюю из них вводят также перегретый водяной пар в количестве 5 – 8%(мас.) в расчете на отводимый снизу стриппинга дистиллят.

Для создания потока орошения во всех укрепляющих секциях избыточное тепло отводят острым орошением наверху колонны (возвратом части бензина из сепаратора) и одним промежуточным орошением (ПЦО) под тарелкой вывода.

Сверху атмосферной колонны из сепаратора отбирают оставшуюся в отбензиненной нефти часть бензиновой фракции *IX*, которая в смеси со стабильным бензином (остаток колонны *7*) поступает в колонну вторичной перегонки *8*. Из того же сепаратора отбираются оставшиеся легкие углеводороды C_4 – C_5 *II* в газовой фазе, используемые как газовое топливо в печах. Боковые погоны (керосин *X* и дизельное топливо *XI*) выводят снизу стриппингов *6*, прокачивают насосом через теплообменники для нагрева нефти, холодильники воздушного охлаждения и направляют в резервуарный парк. Температура паров бензина, уходящих сверху колонны, обычно составляет 115 – 125 °С, выхода керосина снизу стриппинга – 145 – 160 °С и дизельного топлива – 240 – 260 °С. ПЦО выходит из колонны с температурой 170 – 190 °С и возвращается охлажденным до 60 – 80 °С.

Подачей водяного пара в низ соответствующих стриппингов в них осуществляется отпарка легкокипящих фракций и регулируются точка начала кипения и температуры вспышки этих дистиллятов.

Изменение температуры конца кипения керосина или дизельного топлива производится за счет изменения количества флегмы, перетекающей из колонны в стриппинг (чем больше это количество, тем выше температура конца кипения).

Мазут *XII* снизу атмосферной колонны с температурой 300 – 310 °С насосом прокачивается через трубчатую вакуумную печь *10* мощностью 30–40 МВт, где нагревается до 400 – 420 °С, и в парожидком состоянии (доля отгона 60 – 70%) поступает в эвапорационное пространство вакуумной колонны *5* (диаметр 9 – 10 м, число тарелок 18 – 26). В зоне ввода сырья давление в этой колонне составляет обычно 10 – 15 кПа (0,01 – 0,015 МПа), а наверху ее – 5 – 7 кПа (0,005 – 0,007 МПа). Такое давление поддерживается за счет откачки из системы "печь – колонна – коммуникации" атмосферного воздуха (подсасываемого через неплотности фланцевых соединений) и легких углеводородов (C_1 – C_7), образующихся за счет небольшой деструкции мазута при его нагреве в печи *10* [обычно их образуется не более 0,1%(мас.) от мазута].

Для откачки этой смеси несконденсированных газов используют пароэжекторные насосы *11* (2- или 3-ступенчатые с конденсацией паров между ступенями). В качестве эжектирующего агента применяют перегретый водяной пар давлением 1,0 – 1,5 МПа. Поток несконденсированного газа *XIII* направляется обычно в топку печи *10* для сжигания, чтобы не загрязнять атмосферу углеводородами и сероводородом.

Пароэжекторный насос *11* откачивает газы и пары из сепаратора, в который поступает сконденсированный поток паров сверху колонны. После разделения

этого конденсата во втором сепараторе на легкую газойлевую фракцию (100 – 250 °С) и конденсат водяного пара они отдельными насосами выводятся из этого сепаратора (*XIV* и КВ).

На верху вакуумной колонны для отвода тепла на группе конденсационных тарелок (4 – 6 шт.) циркулирует ВЦО, задачей которого является полная конденсация углеводородного парового потока. Однако достичь полной конденсации не удается, потому что при температуре входа ВЦО в колонну около 60 – 80 °С температура паров на верху колонны обычно не ниже 70 °С, а при этой температуре и давлении 5 кПа в смеси с водяным паром не конденсируется до 1 – 2% на мазут легких углеводородных фракций (из-за их низкого парциального давления – около 1 – 3 кПа), и они, как уже отмечалось выше, выводятся из конденсационно-вакуумсоздающей системы *XIV*.

Часть циркулирующей наверху флегмы ВЦО выводится из колонны с температурой 220 – 260 °С как материальный поток легкого вакуумного газойля *XV*, выкипающего до 350 – 380 °С.

Основной дистиллят вакуумной колонны – вакуумный газойль 350 – 500 °С *XVI*, используемый обычно как сырье для каталитического крекинга. Между выводами этих боковых погонов *XV* и *XVI* обычно расположено 8 – 10 тарелок С нижней из этих тарелок (сборной) балансовая часть потока выводится в стриппинг *6*, в который подается водяной пар (4 – 6% на вакуумный газойль) и снизу которого откачивается через теплообменник нагрева нефти и воздушный холодильник вакуумный газойль, а другая часть насосом циркулирует (через холодильник) как ПЦО. Температура вывода вакуумного газойля из колонны – 320 – 340 °С.

Внизу отгонной части колонны вводится перегретый водяной пар в количестве 0,8 – 1,5%(мас.) на сырье колонны. Остаток вакуумной перегонки – гудрон с температурой 360–380 °С – насосом через теплообменники и холодильник откачивается в парк.

В тех случаях, когда нефть пригодна для получения смазочных масел (1-я или 2-я группа нефтей по их индексации), в вакуумной колонне вместо вакуумного газойля *XVI* получают обычно 2 – 3 фракции масляных дистиллятов (350 – 420 °С, 400 – 500 °С), которые направляют на очистку и получение из них масел.

Мощности действующих сейчас АВТ колеблются от 0,5 до 10 млн т/год. Небольшие по мощности установки (0,5 – 2,0 млн т/год) строились в основном до конца 1950-х гг. В 1960-х гг. было начато массовое строительство установок ЭЛОУ-АВТ вначале на 3, а затем на 6 и 8 млн т/год. Самая крупная установка АВТ мощностью 11 млн т/год была построена в 1975 г. в Антверпене. В те же годы в США были пущены две установки мощностью по 10,5 млн т/год. В последующем строительство таких мощных установок не велось, и в большинстве своем мощность установок ЭЛОУ-АВТ сохранилась на уровне 6 – 8 млн т/год как у нас в стране, так и за рубежом. В перспективе (вероятно, после 2000 г.) из-за дальнейшего падения добычи нефти не исключено, что более выгодными вновь станут установки АВТ средней и малой мощности (2 – 3 млн т/год).

На современном НПЗ установки АВТ являются головными во всей технологической цепи переработки нефти и определяют мощность завода в целом. Общее число дистиллятов, выделяе-

мых из нефти на АВТ, колеблется от 7 до 10, и каждый из них направляется на дальнейшие технологические операции (очистка, облагораживание химического состава, каталитическая переработка).

Первичная переработка нефти – это тепловой процесс, и поэтому он связан с существенными затратами энергоресурсов (топливо, вода, воздух на охлаждение, электроэнергия на перекачки, водяной пар). Удельные энергозатраты (расход энергоносителя, отнесенный к 1 т перерабатываемой нефти) для АВТ мощностью 6 млн т/год составляют:

топливо, сжигаемое в печах, – 35–38 кг/т (отдельно для АТ – 20–25 кг/т);

вода оборотная для охлаждения технологических потоков – 3–7 $м^3$/т;

электроэнергия – 7–8 кВт · ч/т;

водяной пар – 100–150 МДж/т.

Если перевести по соответствующим эквивалентам все эти энергоносители в топливный эквивалент, то на первичную перегонку 1 т нефти в среднем затрачивается 50 – 60 кг топлива с теплотой сгорания, близкой к теплоте сгорания нефти (или 60 – 80 кг условного топлива).

8.3.1. Материальный баланс перегонки нефти и использование дистиллятов

Перегонка нефти на АВТ – это многоступенчатый процесс (обессоливание, отбензинивание, атмосферная и вакуумная перегонка, стабилизация и вторичная перегонка бензина), поэтому может рассматриваться как общий, так и поступенчатый материальный баланс перегонки нефти. В первом случае под материальным балансом понимают выход [в %(мас.)] всех конечных продуктов перегонки от исходной нефти, количество которой принимают за 100%. Во втором случае под материальным балансом каждой ступени понимают выход [в %(мас.)] продуктов перегонки на данной ступени (они могут быть не конечными, а промежуточными, как, например, в отбензинивающей колонне) от сырья данной ступени, которое принимается для каждой ступени за 100%.

Ниже речь пойдет об общем материальном балансе по конечным продуктам перегонки. Поступенчатый материальный баланс составляется при технологических расчетах АВТ (см. разд. 8.4).

Нефть (*I*) (100%) поступает на установку с содержанием минеральных солей от 50 до 300 мг/л и воды 0,5 – 1,0% (мас.).

Углеводородный газ (*II*). Выход его от нефти зависит от содержания в ней растворенного после промысловой подготовки газа. Если нефть легкая (плотностью 0,8 – 0,85), то выход этого газа может составлять 1,5 – 1,8%(мас.). Для тяжелых нефтей этот выход меньше [0,3 – 0,8%(мас.)], а для нефтей, прошедших стабилизацию, он равен нулю.

Из указанного выше общего выхода газа около 90% составляет газ, отбираемый в отбензинивающей колонне. В состав этого газа входят насыщенные углеводороды C_1 – C_4 с примесью C_5. Низкое давление этого газа и его малые количества не позволяют использовать его на газофракционирующих установках (ГФУ) для выделения отдельных углеводородов, и этот газ часто используют как энергетическое топливо в печах АВТ.

При достаточно высоком выходе этого газа (1,5% и выше) может быть экономически выгодным его сжатие газовым компрессором до более высокого давления (2 – 4 МПа) и переработка на ГФУ.

Сухой углеводородный газ стабилизации бензина (*III*) – это часть легких углеводородов C_1 – C_3, оставшаяся растворенной в бензине. Выход его невелик [0,1 – 0,2%(мас.)]. Давление его – до 1,0 МПа, поэтому он может направляться на ГФУ, но из-за малого количества направляется часто в газовую линию *II* и сжигается в печах.

Сжиженная головка стабилизации бензина (*IV*) содержит в своем составе в основном пропан и бутаны с примесью пентанов. Выход ее также невелик [0,2 – 0,3%(мас.)]. Используется она в качестве компонента сжиженного бытового газа или газового моторного топлива для автомобилей (СПБТЛ или СПБТЗ).

Легкая головка бензина (*V*) – это фракция бензина н. к. – 85 °С. Выход ее от нефти 4 – 6% (мас.). Октановое число в зависимости от химического состава не превышает 70 (моторным методом), чаще всего составляет 60 – 65. Используется для приготовления нефтяных растворителей или направляется на каталитическую переработку (изомеризацию) с целью повышения октанового числа до 82 – 85 и вовлечения в товарные автомобильные бензины.

Бензиновая фракция 85 – 180 °С (*VI*). Выход ее от нефти в зависимости от фракционного состава последней может колебаться в широких пределах, но обычно составляет 10 – 14%. Октановое число этой фракции бензина низкое ($ОЧ_м = 45 \div 55$), и поэтому ее направляют на каталитическое облагораживание (каталитический риформинг), где за счет превращения *н*-алканов и нафтенов в ароматические углеводороды ее октановое число повышается до 88 – 92, и затем используют как базовый компонент автомобильных бензинов.

Керосин (*X*). Здесь могут быть два варианта отбора этого погона нефти. Один вариант – это отбор авиационного керосина – фракции 140 – 230 °С. Выход ее составляет 10 – 12% и она используется как готовое товарное реактивное топливо ТС-1. Если из нефти такое топливо получено быть не может (по содержанию серы, температуре начала кристаллизации или другим показателям), то первым боковым погоном *X* в атмосферной колонне выводят компонент зимнего или арктического дизельного топлива. Выход такого компонента (фракции 140 – 280 °С или 140 – 300 °С) составляет 14 – 18%(мас.). Используется он либо непосредственно как компонент этих топлив (если удовлетворяет нормам на содержание серы и температуры помутнения и застывания), либо направляется на очистку от серы и выделение *н*-алканов (депарафинизацию).

Дизельное топливо (*XI*). Выход его 22 – 26%(мас.), если потоком *X* отбирается авиакеросин, или 10 – 12%(мас.), если потоком *X* отбирается компонент зимнего или арктического дизельного топлива. Как правило, этот поток является компонентом зимнего или летнего дизельного топлива непосредственно (если удовлетворяет нормам на содержание серы и температуру помутнения) или после очистки от серы и *н*-алканов.

Легкая газойлевая фракция (*XIV*). Выход ее составляет 0,5 – 1,0%(мас.) от нефти. Как уже отмечалось, это фракция 100 – 250 °С, она является результатом частичной термодеструкции мазута при нагреве его в печи. В состав ее входят поэтому не только насыщенные, но и ненасыщенные алканы. Используют ее как компонент дизельного топлива, если последнее направляется на гидроочистку от серы, или направляют в легкое котельное топливо.

Легкий вакуумный газойль (*XV*) – фракция 240 – 380 °С, выход ее от нефти 3 – 5%(мас.). По своим качественным показателям она близка летнему дизельному топливу *XI* и чаще всего поэтому смешивается с ним и соответственно используется.

Вакуумный газойль (*XVI*) – основной дистиллят вакуумной перегонки мазута по топливному варианту (если нефть не позволяет получать масла высокого качества). Пределы его кипения 350 – 500 °С (в отдельных случаях 350 – 550 °С). Выход от нефти соответственно составляет 21 – 25%(мас.) (или 26 – 30%). Используется в качестве сырья процесса каталитического крекинга (для получения высокооктанового бензина и других моторных топлив) или гидрокрекинга (для получения авиационного керосина или высокоиндексных масел). Использовать его можно или непосредственно [если содержание серы в вакуумном газойле ниже 0,5%(мас.)], или после очистки от серы и других примесей (азота, металлов).

Если нефть (и соответственно мазут) позволяет получать высокоиндексные масла, то из вакуумной колонны *5* вместо одного погона *XVI* выводят два погона масляных дистиллятов 350 – 420 °С [выход от нефти 10 – 14%(мас.)] и 420 – 500 °С [выход 12 –16%(мас.)]. Оба погона направляют на очистку (от смол, высокомолекулярных ароматических соединений, парафина, серы) для получения из них базовых дистиллятных масел средней и высокой вязкости.

Гудрон (*XVII*) – остаточная часть нефти, выкипающая выше 500 °С, если отбирается вакуумный газойль с температурой конца кипения 550 °С. Выход его от нефти, в зависимости от содержания в ней асфальтосмолистых веществ и тяжелых углеводородных фракций, составляет от 10 до 20%(мас.). В некоторых случаях, например при переработке тенгизской нефти, доходит до 5, а каражанбасской нефти – до 45%(мас.).

Использование гудрона может быть осуществлено по нескольким вариантам:

как компонент тяжелых котельных топлив;

как остаточный битум (если нефть позволяет его получить) или как сырье для получения окисленного битума;

как сырье для коксования и получения из него ценного нефтяного кокса (если нефть малосернистая);

как сырье для получения базового остаточного масла (для нефтей 1 и 2 групп и подгруппы).

Кроме перечисленных целевых конечных продуктов перегонки нефти на АВТ получается несколько отходов переработки, к числу которых относятся следующие.

Сточная вода ЭЛОУ – это в основном вода, использованная для промывки нефти от солей Количество этой воды достаточно велико – 1–3%(мас.) от количества перерабатываемой нефти (на установке ЭЛОУ-АВТ мощностью 6 млн т/год это составит в сутки около 250 – 700 т).

Эта вода содержит растворенные минеральные соли, отмытые от нефти (от 10 до 30 г/л, pH 7,0 – 7,5), значительные количества деэмульгатора, а также эмульгированную в воде нефть (до 1%).

Из-за такого загрязнения сточная вода ЭЛОУ не может быть повторно использована в системе оборотного водоснабжения как хладагент и поэтому направляется на очистку. Очистка обычно многоступенчатая (см. гл. 11).

Конденсат водяного пара (КВ). Водяной пар при первичной перегонке используется как отпарной агент в ректификационных колоннах, как эжектирующий агент для отсоса парогазовой смеси из вакуумной колонны и как теплоноситель в ребойлерах. После конденсации все эти потоки образуют водяной конденсат разного качества.

Технологический конденсат (из колонн и эжекторов) непосредственно контактирует с нефтепродуктами и поэтому загрязнен эмульгированными в нем углеводородами и серосодержащими соединениями. Количество его составляет 2,5 – 3,0% на нефть. Направляется он на блок ЭЛОУ как промывная вода, либо на очистку, после чего может быть использован повторно для получения водяного пара.

Энергетический конденсат (из ребойлеров) является чистым и направляется на повторную генерацию водяного пара.

Неконденсируемый газ из эжекторов (*XIII*) представляет собой смесь легких углеводородов (до C_7), сероводорода, воздуха и водяного пара. Выход смеси этих газов составляет в среднем около 0,05%(мас.) на исходную нефть (максимум – до 0,1%). Направляют газы в топку одной из трубчатых печей для дожига горючих составляющих.

Важной характеристикой работы АВТ является отбор суммы светлых дистиллятов и отбор суммы масляных дистиллятов.

Отбор суммы светлых дистиллятов может быть оценен абсолютной и относительной величинами.

Под *абсолютным отбором суммы светлых дистиллятов* понимают суммарный фактический отбор дистиллятов, выкипающих до 350 °С ($О_{св}$), выраженный в процентах от нефти. Так, если на установке АВТ получают бензина (потоки *IV*, *V* и *VI*) – 18%, авиационного керосина – 11% и дизельного топлива – 24%, то отбор суммы светлых составит в этом случае 53%(мас.) от нефти. Эта величина зависит в первую очередь от фракционного состава нефтей, содержание фракций до 360 °С в которых может колебаться от 30 до 75%. С другой стороны, отбор суммы светлых зависит и от работы ректификационных колонн установки, т. е. от того, с какой полнотой отбираются в них светлые дистилляты. Для учета именно этого фактора введено понятие *относительного отбора суммы светлых дистиллятов* $R_{св}$, представляющего собой отношение абсолютного фактического отбора суммы светлых дистиллятов $О_{св}$ к потенциальному их содержанию в нефти $П_{св}^{нп}$, т. е. $R_{св} = О_{св}/П_{св}^{нп}$. В этом случае очень важным является то, что рассматривать как потенциальное (максимально возможное для данной нефти) содержание светлых нефтепродуктов или каким методом его определить. Таких методов следует упомянуть четыре.

Упрощенный метод. В этом случае за величину потенциала суммы светлых берется суммарный выход фракций до 360 °С по кривой ИТК $П_{св}^{ф}$, найденный при исследовании нефти (см. гл.5). Этот прием чисто условный, так как в нем

кроется существенная методологическая ошибка: сумма фракций до 360 °С, отобранная при периодической ректификации в аппарате АРН-2, по своим свойствам не соответствует нефтепродуктам, отобранным непрерывной ректификацией в колоннах АВТ. Поэтому этим методом значение $R_{св} = О_{св}/П^{ф}_{св}$ может получиться больше единицы, что противоречит определению самой величины $R_{св}$.

Метод ВНИИ НП [78]. Нефть также вначале перегоняют на АРН-2 и строят кривую ИТК, но в процессе перегонки отбирают узкие десятиградусные фракции до 400 °С (30 – 35 фракций). Затем из этих узких фракций составляют компаунды (смеси) максимального выхода нескольких нефтепродуктов, отвечающих требованиям ГОСТ по основным показателям для трех вариантов переработки нефти:

бензин – дизельное топливо;

бензин – авиационный керосин – дизельное топливо (летнее);

бензин – дизельное топливо (зимнее) – компонент летнего дизельного топлива.

По найденным значениям максимальных выходов каждого нефтепродукта в этих вариантах, по специальным формулам рассчитывают потенциальное содержание в нефти суммы светлых нефтепродуктов $П^{нп}_{св}$.

Методика достаточно обоснована и точна, но очень трудоемка: на одно определение $П^{нп}_{св}$ требуется до 10 – 15 дней.

Метод БашНИИ НП. На начальной своей стадии метод аналогичен предыдущему (перегонка на АРН-2, отбор фракций, компаундирование нефтепродуктов по трем вариантам). По полученным данным затем строят графики, которые используют для определения $П^{нп}_{св}$.

Экспресс-метод ГНИ – ГрозНИИ [64]. Метод основан на результатах статистической обработки результатов определения значений $П^{нп}_{св}$ методом ВНИИ НП для различных нефтей, в результате которой была построена зависимость, показанная на рис. 8.12.

Для пользования этим методом необходимо знать выход светлых фракций (до 360 °С) по ИТК ($П^{ф}_{св}$) и фактический (или принимаемый в расчете) отбор бензина $О_б$ или суммы бензина и керосина ($О_б + О_к$), имеющий место на АВТ.

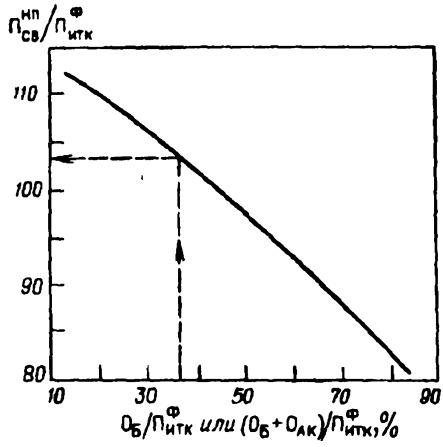


Рис. 8.12. График для определения потенциала суммы светлых нефтепродуктов ($П^{н}_{св}$) в нефти

Найденное по отношениям $О_б/П^{ф}_{св}$ или $(О_б + О_{ак})/П^{ф}_{св}$ значение отношения $П^{нп}_{св}/П^{ф}_{св}$ (построения показаны пунктиром на рис. 8.12) при известном знаменателе дает искомое значение $П^{нп}_{св}$.

Ошибка этого метода в сравнении с методом ВНИИ НП не более 3%(отн.). Метод очень удобен и оперативен, особенно в случаях, когда для получения кривой ИТК используют аппарат АРТ [39, 79], позволяющий получить эту кривую за 2 – 2,5 ч.

Для современных АВТ нормальные значения относительного отбора светлых от потенциала лежат в пределах $R_{св} = 0,96 - 0,98$ (96 - 98%).

Отбор вакуумных дистиллятов (вакуумного газойля или масляных дистиллятов) оценивается также в абсолютных и относительных величинах.

Абсолютный отбор вакуумного газойля ($О_{вг}$) или масляного дистиллята ($О_{мд}$) выражается в процентах от нефти, а относительный отбор – в долях (или процентах) от потенциального содержания этих дистиллятов в нефти. Последний для вакуумных дистиллятов находят упрощенным методом – по выходу соответствующих фракций по кривой ИТК, например

$$R_{вг} = О_{вг}/П^{ф}_{вг} \text{ или } R_{мд} = О_{мд}/П^{ф}_{мд}, \qquad (8.2)$$

где $R_{вг}$ и $R_{мд}$ – относительные отборы вакуумного газойля (фр. 350 – 500 °С) и масляного дистиллята (например, фр 350 - 460 °С), $П^{ф}_{вг}$, $П^{ф}_{мд}$ – выход по ИТК [%(мас.)] фракций в интервале температур 350 - 500 °С и 350 - 460 °С соответственно

При определении отбора суммы масляных дистиллятов ($R_{\Sigma мд}$) суммарное потенциальное содержание последних в нефти определяют по методике исследования нефтей (см. разд. 5.1).

8.3.2. Четкость ректификации при дистилляции нефти

Выше (см. разд. 8.1 и рис. 8.2 и 8.6) уже упоминалось о том, что при разделении на фракции таких сложных смесей, как нефть, часть компонентов распределяется между смежными дистиллятами, образуя так называемую область температурного "налегания".

Из теории ректификации известно, что распределение компонентов сложной смеси между ректификатом и остатком в простой ректификационной колонне (для сложной колонны АВТ – это укрепляющая и отгонная секции между смежными дистиллятами) определяют три фактора: свойства смеси (относительные летучести входящих в нее компонентов), число тарелок в колонне $N_т$ и флегмовое число φ – отношение количества орошающей жидкости к количеству ректификата данной простой колонны или секции.

Нефть – это сложная смесь большого числа углеводородов и других соединений, которая выкипает монотонно, и поэтому первый из этих факторов во всех случаях можно не учитывать. Разделительная способность колонн АВТ определяется в основном двумя другими из указанных выше факторов – $N_т$ и φ.

Под термином *четкость ректификации нефти в колоннах АВТ* понимают величину температурного интервала между концом кипения легкокипящего дистиллята и началом кипения смежного ему тяжелого дистиллята. Так, для колонны *4* на рис. 8.11 это составит

$$\Delta t_б = t_к^б - t_{нк}^к; \tag{8.3}$$

$$\Delta t_к = t_{кк}^к - t_{нк}^д; \tag{8.4}$$

$$\Delta t_д = t_{кк}^д - t_{нк}^м, \tag{8.5}$$

где $\Delta t_б$, $\Delta t_к$, $\Delta t_д$ – четкость ректификации дистиллятов в бензиновой, керосиновой и дизельно-топливной секциях колонны, $t^б$, $t^к$, $t^д$, $t^м$ – температуры кипения бензина, керосина, дизельного топлива и мазута по началу кипения (нк) к концу кипения (кк)

Выше (см. разд. 2.2) было показано, что температуры кипения при определении фракционного состава существенно зависят от разделительной способности того аппарата (метода), который используется для этих целей. Чем выше эта разделительная способность, тем ниже для одного и того же нефтепродукта будет фиксироваться температура начала кипения $t_{нк}$ и выше – конца кипения $t_{кк}$. Исходя из этого, для общей сопоставимости показателей четкости ректификации было принято оценивать

его по стандартному методу определения фракционного состава ГОСТ 2177–87 (или ASTM D–86). Но даже при таком "стандартном" подходе к оценке четкости ректификации оказалось, что определение ее по разностям температур конца и начала кипения приводит к большим случайным погрешностям. Дело в том, что по стандартному методу фиксация температур начала и конца кипения несколько условна и в значительной мере зависит от квалификации лаборанта и других субъективных факторов. Поэтому разброс значений этих температур по таким показателям точности, как "повторяемость" и "воспроизводимость", всегда больше, чем для всех остальных точек выкипания [5%(об.), 10%(об.), 30%(об.) и т. д.]. Так, например, по методу ASTM D–86 (аналог ГОСТ 2177–87) при определении фракционного состава дизельного топлива разброс значений температур начала кипения составляет 11 °С, температур выкипания 10%(об.) – 6,5 °С, 50%(об.) – 4,5 °С [80]. По этой причине чаще показатель четкости ректификации оценивают по более надежным значениям температур – температурам выкипания 5%(об.) и 95%(об.), т. е.

$$\Delta t'_{\text{б}} = t^{\text{б}}_{95} - t^{\text{к}}_{5}; \tag{8.6}$$

$$\Delta t'_{\text{к}} = t^{\text{к}}_{95} - t^{\text{д}}_{5}; \tag{8.7}$$

$$\Delta t'_{\text{д}} = t^{\text{д}}_{95} - t^{\text{м}}_{5}, \tag{8.8}$$

где t_{95} и t_5 – температуры выкипания 95%(об.) и 5%(об.) соответствующих дистиллятов (обозначены верхними индексами).

В результате обобщения показателей работы большого числа колонн АВТ [81] автором была получена зависимость показателей четкости ректификации Δt и $\Delta t'$ от параметров работы соответствующих секций колонн – числа тарелок $N_{\text{т}}$ и флегмового числа (рис. 8.13).

При этом надо отметить, что наиболее высокая четкость разделения (минимальные значения Δt и $\Delta t'$) отмечается в бензиновых (верхних) секциях атмосферных колонн, где произведение $\varphi N_{\text{т}}$ максимально за счет высоких значений φ (число тарелок колеблется в узких пределах – от 8 до 12). Наименьшая четкость ректификации – в нижних секциях атмосферных колонн (линия *5*) и в секциях вакуумных колонн (*7*, *8*) из-за малых значений φ в этих секциях. Величины Δt и особенно $\Delta t'$ в определенной области $\varphi N_{\text{т}}$ приобретают отрицательные значения (т. е. вместо "налегания" температур имеет место "разрыв"). Это не означает, что для разделяемых пар дистиллятов отсутствует область распределенных компонентов, а является следствием того,

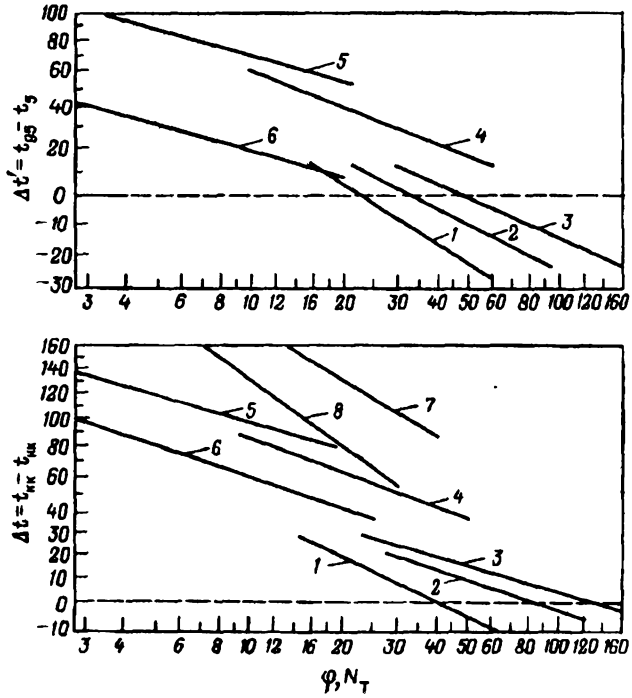


Рис. 8.13. Зависимость показателя четкости ректификации в колоннах АВТ от комплексного параметра $\varphi N_т$ для секций колонн, разделяющих:

1 – бензин–лигроин; *2* – бензин–керосин; *3* – бензин–дизельное топливо; *4* – керосин–дизельное топливо; *5* – дизельное топливо–солярную фракцию; *6* – дизельное топливо–мазут; *7* – легкий вакуумный газойль–вакуумный газойль; *8* – 1-й и 2-й боковые погоны в вакуумных колоннах

что значение Δt определяется по фракционным составам по ГОСТ 2177–87, т. е. по методике с наименьшей разделительной способностью (при определении фракционных составов по ИТК отрицательные значения Δt получены быть не могут).

В связи с понятием "четкость ректификации" возникает вопрос о том, к какому уровню этой четкости необходимо стремиться при дистилляции нефти. Ответ на этот вопрос неоднозначен. В одних случаях (например, при разделении газовых смесей на отдельные углеводороды или при стабилизации и вторичной перегонке бензина на узкие фракции) эта четкость должна быть максимальной, т. е. область распределенных компонентов – минимальной.

В других случаях (перегонка нефти на топливные и масляные дистилляты) четкость ректификации носит подчиненный характер и определяется нормами на другие физико-химические свойства нефтепродуктов.

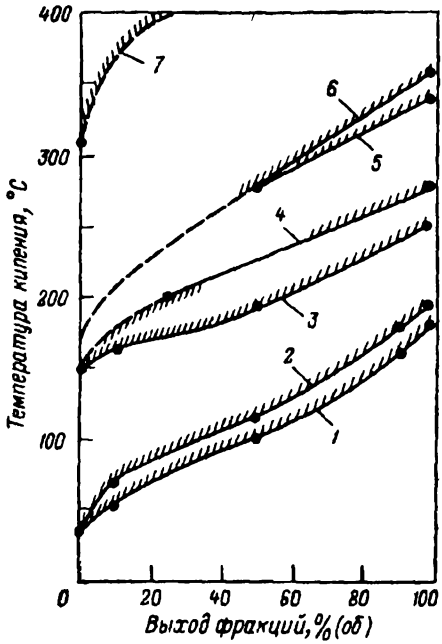


Рис. 8.14. Нормируемые по ГОСТ фракционные составы

1, 2 – бензины (зимний и летний), *3* – топливо ТС-1, *4* – осветительный керосин КО-30, *5* – дизельное топливо марок З и Л, *7* – мазут (точками обозначены нормы на температуры выкипания не более, если штриховки вверх от точек, и не менее, если штриховки вниз, штриховкой – области не допустимых нормами значений)

На рис. 8.14 показаны нормируемые по стандартам на каждый вид нефтепродуктов точки кипения по ГОСТ 2177–87. Очевидно, что для того, чтобы при дистилляции нефти обеспечить эти нормы на фракционный состав, необходимо, чтобы налегание между бензином и авиационным керосином ТС-1 было как минимум 45 °С (обычно же оно составляет 50 – 55 °С), между авиационным керосином и дизельным топливом как максимум 70 °С (обычно оно составляет 50 – 60 °С). Таков же порядок налегания температур между дизельным топливом и мазутом, хотя для последнего норм нет, но на рис. 8.14 показана начальная часть кривой состава мазута при содержании в нем 5%(об.) фракций до 350 °С (обычная норма при проектировании АВТ).

Фактический состав дистиллятов АВТ в пределах нормируемых значений температур обычно подбирается экспериментально так, чтобы обеспечивались такие показатели, как температура вспышки, вязкость, плотность, температура начала кристаллизации (для ТС-1) и др.

8.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕЖИМА ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

Установка АВТ на нефтеперерабатывающем заводе является головной, вариант ее работы в значительной мере определяет профиль завода в целом – топливный, топливно-масляный или топливно-масляно-нефтехимический.

Под вариантом первичной перегонки нефти понимают ассортимент дистиллятов, который в дальнейшем обеспечит работу НПЗ по одному из указанных профилей.

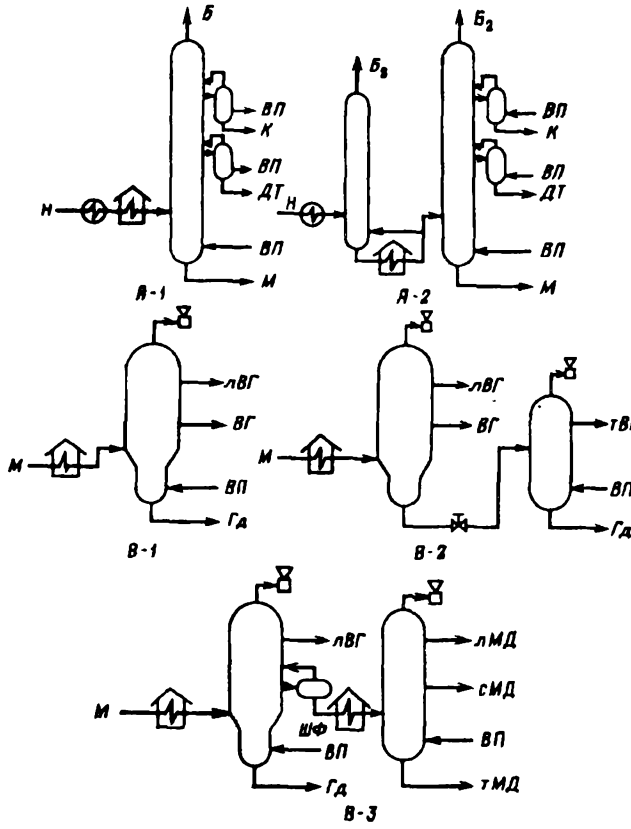


Рис. 8.15. Варианты схем атмосферных (А-1, А-2) и вакуумных (В-1 – В-3) ступеней АВТ:

Н – нефть, М – мазут; Б – бензин; К – керосин; ДТ – дизельное топливо, лВГ и тВГ – легкий и тяжелый вакуумный газойль; ВГ – вакуумный газойль; лМД, сМД и тМД – легкий, средний и тяжелый масляные дистилляты, ШФ – широкая фракция (300–550 °С), Гд – гудрон; ВП – водяной пар

Вариант перегонки нефти выбирают на основе шифра нефти и качества основных нефтепродуктов, получение которых из нее возможно.

В связи с тем что светлые фракции нефти (до 350 °С) во всех случаях используют как топлива, топливный или масляный профиль определяют по группе и подгруппе нефти (см. раздел 5.1).

Принципиальную технологическую схему АВТ выбирают после уточнения варианта перегонки. При этом исходят из следующих соображений.

В атмосферной части (рис. 8.15) схема перегонки может быть одноколонной – А-1 и двухколонной – А-2 (с предварительным

отбензиниванием нефти). Выбор той или иной из них зависит в первую очередь от типа нефти и ее класса (особенно по содержанию меркаптановой серы) и от содержания в нефти растворенных газов. Каждая из этих схем имеет достоинства и недостатки, о которых будет сказано далее (см. раздел 10.1).

Принципиальная схема вакуумной ступени АВТ может иметь варианты:

В-1 – одноколонная схема, где дистилляты могут быть как масляные, так и топливные;

В-2 – одноколонная схема с доиспарителем гудрона, от которого доотгоняется тяжелый дистиллят (тВГ) с температурой конца кипения до 540 – 560 °С. Такая схема обычно целесообразна для получения только топливных дистиллятов;

В-3 – двухколонная схема масляного профиля, где первая колонна служит для отделения фракции до 350 °С (лВГ) и получения широкой фракции (ШФ) 350 – 550 °С, которая после повторного нагрева разделяется на масляные дистилляты (лМД и сМД) во второй колонне.

Выбор той или иной схемы вакуумной ступени определяется вариантом переработки нефти, а также рядом других соображений (глубина отбора дистиллятов, энергозатраты, простота обслуживания установки и др.).

При составлении общей схемы рассчитываемой АВТ включаются также блоки ЭЛОУ и вторичной дистилляции бензиновых фракций.

В соответствии с принятым вариантом переработки нефти составляется общий и поступенчатый материальный баланс дистилляции нефти. Исходной информацией для этого служит фракционный состав нефти по ИТК (табл. 8.1).

Выходы конечных продуктов в общем материальном балансе АВТ (см. раздел 8.3.1) принимаются равными выходу соответствующих фракций по ИТК.

Поступенчатый материальный баланс дистилляции нефти составляется для каждой ступени установки и записывается по форме, приведенной в табл. 8.2. Принятые выходы продуктов пересчитывают затем в массовые количества (в кг/ч и тыс. т/г.) в зависимости от заданной мощности АВТ по нефти.

На основании поступенчатого баланса составляется общий (сводный) материальный баланс установки (табл. 8.3). В этом балансе суммированы углеводородные газы и фракции дизельного топлива (потоки *XI*, *XIV* и *XV*).

На основе составленного материального баланса по каждой ступени выполняют технологический расчет этих ступеней, принципы которого излагаются ниже (применительно к схеме АВТ, показанной на рис. 8.11, сочетающей А-2 – В-1 по рис. 8.15).

Таблица 8.1. **Фракционный состав по ИТК ставропольской (высокопарафинистой) нефти**

Пределы выкипания фракции, °С	Средняя температура кипения, °С	Выход, %(мас.)		Пределы кипения фракций, °С	Средняя температура кипения, °С	Выход, %(мас.)	
		каждой фракции	суммарный			каждой фракции	суммарный
Газ C_1–C_4	~ –30	0,5	0,5	320–330	325	2,0	47,5
30–40	35	0,3	0,8	330–340	335	2,0	49,5
40–50	45	0,3	1,1	340–350	345	1,3	50,8
50–60	55	0,5	1,6	350–360	355	0,7	51,5
60–70	65	0,8	2,4	360–370	365	1,5	53,0
70–80	75	0,8	3,2	370–380	375	1,5	54,5
80–90	85	0,8	4,0	380–400	390	4,5	59,0
90–100	95	0,8	4,8	400–420	410	4,5	63,5
100–110	105	0,9	5,7	420–440	430	4,5	68,0
110–120	115	1,7	7,4	440–460	450	4,4	72,4
120–130	125	1,6	9,0	460–470	465	1,6	74,0
130–140	135	1,8	10,8	470–480	475	2,5	76,5
140–150	145	1,7	12,5	480–490	485	1,0	77,5
150–160	155	1,7	14,2	490–500	495	1,8	79,3
160–170	165	1,8	16,0	500–510	505	1,7	81,0
170–180	175	2,0	18,0	510–520	515	1,2	82,2
180–190	185	1,6	19,6	520–530	525	0,9	83,1
190–200	195	1,8	21,4	530–540	535	0,9	84,0
200–210	205	1,6	23,0	540–560	550	2,8	86,8
210–220	215	1,5	24,5	560–580	570	2,4	89,2
220–240	230	3,0	27,5	580–600	590	2,3	91,5
240–260	250	4,5	32,0	600–640	620	3,5	95,0
260–280	270	5,0	37,0	640–680	660	2,0	97,0
280–300	290	4,5	41,5	Выше 680	~720	3,0	100
300–320	310	4,0	45,5				

Таблица 8.2. **Материальный баланс дистилляции нефти по ступеням АВТ**

Ступень	Наименование потоков*		Выход			
	взято	получено	%(мас.)		кг/ч	тыс. т/год
			от нефти	от сырья ступени		
ЭЛОУ	Сырая нефть (*I*)	–	100	100		
	–	Обессоленная нефть	99,8	99,8		
Отбензинивание	Обессоленная нефть	–	99,8	100		

Таблица 8.2 (окончание)

Ступень	Наименование потоков*		Выход			
	взято	получено	%(мас.)		кг/ч	тыс. т/год
			от нефти	от сырья ступени		
		Углеводородный газ (*II*)	0,2	0,2		
		Нестабильный бензин (*VII*)	5,2	5,21		
		Отбензиненная нефть (*VIII*)	94,4	94,59		
Атмосферная колонна	Отбензиненная нефть (*VIII*)	–	94,4	100		
		Углеводородный газ (*II*)	0,1	0,1		
		Бензин (*IX*)	12,5	13,25		
		Керосин 180–240 °С (*X*)	10,5	11,12		
		Дизельное топливо 240–350 °С (*XI*)	22,7	24,05		
		Мазут (*XII*)	48,6	51,48		
Вакуумная колонна	Мазут (*XII*)	–	48,6	100		
		лГФ (*XIV*)	0,1	0,20		
		лВГ (*XV*)	1,5	3,09		
		Вакуумный газойль (*X*)	28,5	58,65		
		Гудрон (*XVII*)	18,5	38,06		
Стабилизация бензина	Нестабильный бензин (*VII*)	–	5,2	100		
		Углеводородный газ (*III*)	0,1	1,9		
		Сжиженный газ (*IV*)	0,4	7,7		
		Стабильный бензин	4,7	90,4		
Вторичная перегонка бензина	Стабильный бензин	–	4,7+12,5	100		
		Головка бензина (*V*)	3,1	18,1		
		Фр. 85–180 °С (*VI*)	14,1	82,0		

*В скобках указаны номера потоков по схеме АВТ на рис. 8.11.

Таблица 8.3 **Общий материальный баланс АВТ**

Наименование	Выход, %(мас) от нефти
Взято: сырая нефть	100
Получено:	
углеводородные газы	0,4
сжиженный газ	0,4
головка бензина (н. к. – 85 °С)	3,1
бензин (85 – 180 °С)	14,1
керосин (180 – 240 °С)	10,5
дизельное топливо (240 – 350 °С)	24,3
вакуумный газойль (350 – 500 °С)	28,5
гудрон (выше 500 °С)	18,5
потери	0,2
Итого	100,0

8.4.1. Расчет ректификационных колонн

Задачей расчета каждой из колонн является определение температурного режима и основных ее размеров. Решение этой задачи связано во всех случаях с решением двух уравнений – теплового и материального баланса для колонны в целом и для отдельных ее секций.

Для каждой из колонн этого блока задача решается следующим образом.

При **расчете отбензинивающей колонны** *3* (см. рис. 8.11) вначале принимают число и тип ректификационных тарелок. Для этих колонн рекомендуются (см. раздел 12.1) тарелки клапанные, клапанные прямоточные или тарелки из S-образных элементов (в укрепляющей части – 10–14, в отгонной – 6–8 тарелок).

Определяют абсолютное давление P_c в емкости – сепараторе бензина. В зависимости от типа нефти (по содержанию в ней светлых фракций и растворенного газа) это давление принимают или рассчитывают из условия полной конденсации паров бензина (от C_4 – C_5 и выше) при температуре, достигаемой в конденсаторе-холодильнике. При воздушном охлаждении (температура составляет 45 – 50 °С) P_c обычно 300 – 450 кПа, при водяном доохлаждении соответственно 35 – 40 °С и 180 – 250 кПа.

Определяют давление по высоте колонны (наверху – $P_в$, в зоне ввода сырья – $P_{вс}$ и внизу колонны – $P_н$):

$$P_в = P_c + P_{кх}; \qquad (8.9)$$

$$P_{вс} = P_в + n_у \Delta P_т; \qquad (8.10)$$

$$P_н = P_{вс} + n_о \Delta P_т, \qquad (8.11)$$

где $P_{кх}$ – падение давления от верха колонны до сепаратора (обычно 30 – 50 кПа); $\Delta P_т$ – средний для колонны перепад давлений на одной тарелке (0,6 – 0,8 кПа); $n_у$, $n_о$ – число укрепляющих и отгонных тарелок.

Определяют температурный режим работы колонны: температура нефти на входе в колонну $t_{вн}$ либо должна быть известна из предварительно выполненного расчета теплообменников, либо ее принимают равной 220 – 230 °С и затем определяют температуру низа $t_н$, используя эмпирическое уравнение, приведенное в [82, 83], и тепловой поток с остатком колонны:

$$t_н = t_{вн} + 100[1 + 1{,}05\lg(Q_{гс}/Q_{вн})], \qquad (8.12)$$

где $Q_{гс}$ и $Q_{вн}$ – тепловые потоки горячей струи и нефти на входе в колонну.

Для того чтобы температура внизу колонны была выше температуры нефти на входе в колонну, обычно принимают $Q_{гс}/Q_{вн} = 0{,}14 \div 0{,}16$. При таких значениях отношения $Q_{гс}/Q_{вн}$ разность температур $t_н - t_{вн}$ составляет 10 – 16 °С. При температуре $t_{вн}$ и давлении в секции ввода нефти $P_{вс}$ находят долю отгона нефти на входе в колонну, используя уравнения (2.7) – (2.10).

Для этого состав нефти по ИТК (см. табл. 8.1) представляют 15 – 20-ю узкими фракциями (условными компонентами x_{Fj}: до температуры кипения нефти 100 °С – 10-градусными фракциями, от 100 до 200 °С – 20-градусными, а остальные – 50-градусными. Переводят состав в мольные доли x'_{Fj}, определяют при $t_{вн}$ значения констант фазового равновесия k_j и, решая (с помощью ЭВМ) уравнения равновесия фаз, получают искомое значение $e'_{вн}$, а затем его пересчитывают в массовую долю отгона $e_{вн}$.

Тепловой поток, вносимый нефтью в колонну, вычисляют по уравнению

$$Q_{вн} = G_{вн}\left[e_{вн} J^{п}_{вн} + (1 - e_{вн}) J^{ж}_{вн}\right], \qquad (8.13)$$

где $G_{вн}$ – количество нефти, поступающей в колонну, кг/ч; $J^{п}_{вн}$ и $J^{ж}_{вн}$ – энтальпии паровой и жидкой фаз нефти при $t_{вн}$, кДж/кг.

Для дальнейшего расчета теплового баланса колонны необходимо найти составы бензина и отбензиненной нефти. Для этого по данным табл. 8.1 строят кривую ИТК нефти (кривая *1* на рис. 8.16) и на ней откладывают точки, соответствующие выходу отдельных фракций, взятых в материальном балансе (см. табл. 8.3) как выход конечных нефтепродуктов.

Определяют "идеальный" состав бензина первой колонны и состав отбензиненной нефти по уравнениям

$$x_{б1j} = x_{нj} / g_{б1} \qquad (\Sigma x_{нj} = g_{б1}), \qquad (8.14)$$

$$x_{онj} = (x_{нj} - g_{б1})/(1 - g_{б1}), \qquad (8.15)$$

где $x_{нj}$, $x_{б1j}$ и $x_{онj}$ – содержание фракций (условного компонента j) в нефти, бензине $Б_1$ и отбензиненной нефти, %(мас.); $g_{б1}$ – выход бензина от нефти, мас. доля.

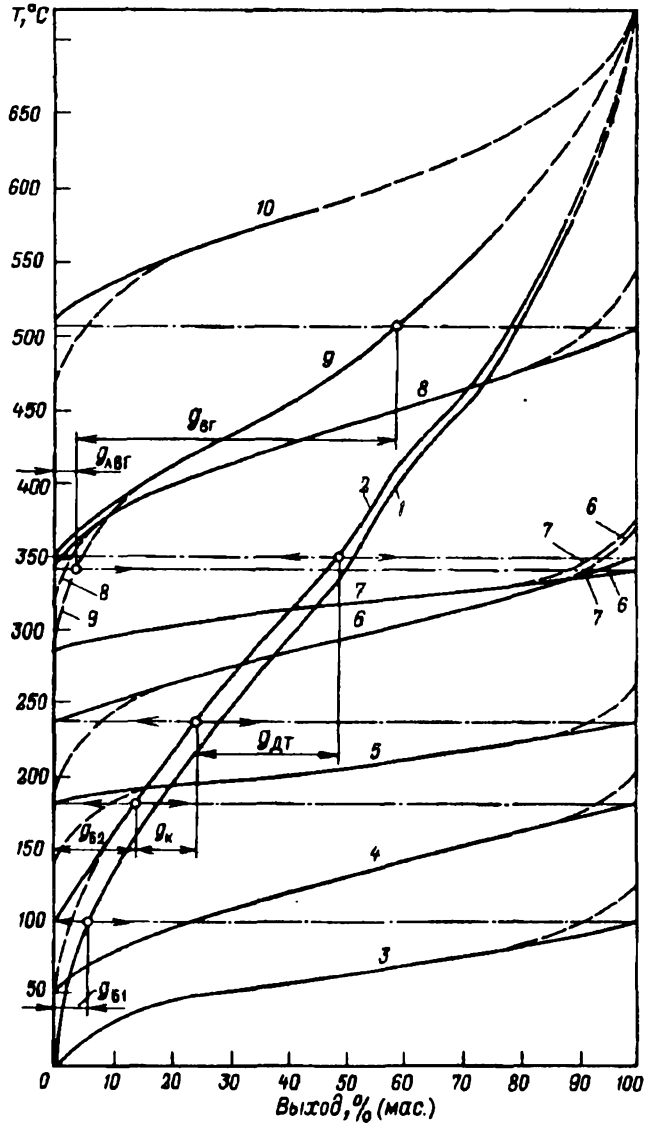


Рис. 8.16. Фракционный состав по ИТК нефти и продуктов ее ректификации на АВТ (пунктиром показаны "исправленные" составы в областях температурных налеганий):

1 – ставропольская нефть; *2* – отбензиненная нефть; *3* – бензин первой колонны ($Б_1$); *4* – бензин атмосферной колонны ($Б_2$); *5* – керосин; *6* – дизельное топливо, *7* – легкий вакуумный газойль; *8* – вакуумный газойль; *9* – мазут; *10* – гудрон. Остальные обозначения – см. рис. 8.15

По результатам расчета по формулам (8.14) и (8.15) строят кривые ИТК бензина, отбензиненной нефти (рис. 8.16, кривые *3* и *2*). Применительно к приведенному примеру (табл. 8.1 и 8.2) точки конца кипения бензина $Б_1$ и начала кипения отбензиненной нефти будут соответствовать выходу 5,41%(мас.) $g_{б1}$ по ИТК нефти (сумма $Б_1$ и газа, отбираемых в этой колонне). Однако, как упоминалось выше, в реальных условиях дистилляции имеет место налегание температур кипения смежных дистиллятов. В отбензинивающих колоннах АВТ это налегание обычно составляет 60 – 80 °С ($\varphi N_т \leq 10$). Исходя из этого, конечную часть ИТК бензина и начальную часть ИТК отбензиненной нефти "исправляют", проводя плавные кривые (пунктирные линии), образующие указанный выше интервал температурного налегания (40 – 80 °С).

После этого определяют тепловой баланс колонны. По значению $t_н$, найденному по уравнению (8.12), находят соответствующую энтальпию и вычисляют тепловой поток отбензиненной нефти $Q_н$. При этом количество отбензиненной нефти (в кг/ч) берут по материальному балансу, приведенному в табл. 8.2.

Затем определяют температуру верха колонны $t_в$ и тепловой поток ректификата – газа и бензина. Для этого вначале принимают $t_в$ равным 105 – 110 °С и находят тепловой поток ректификата (в кДж/г):

$$Q_{б1+г} = G_{б1} J^{п}_{б1} + G_г J_г, \qquad (8.16)$$

где $G_{б1}$ и $G_г$ – массовые потоки бензина и газа, в кг/ч; $J^{п}_{б1}$, $J_г$ – энтальпии бензина и газа.

С учетом того, что известны тепловые потоки нефти на входе в колонну $Q_{вн}$, отбензиненной нефти $Q_н$ и бензина $Q_{б1}$ на выходе из колонны, по уравнению теплового баланса можно вычислить количество тепла, отводимого на орошение $Q_{ор}$ (в кДж/ч), его расход $G_{ор}$ (в кг/ч):

$$Q_{ор} = (Q_{вн} + Q_{гс}) - (Q_{б1+г} + Q_н), \qquad (8.17)$$

$$G_{ор} = Q_{ор} / \left(J^{п}_{б1+г} - J^{ж}_{б} \right). \qquad (8.18)$$

После этого находят парциальное давление паров бензина $П_{б1}$ на верху колонны (в мм рт. ст.):

$$П_{б_1} = \frac{P_в}{1 + (Z / M_{вп})[M_{б1} / (G_{б1} + G_{ор})]}, \qquad (8.19)$$

где Z и $M_{вп}$ – количество паров воды (берут по содержанию воды в нефти) и их мольная масса; $M_{б1}$ – мольная масса бензина, рассчитанная по кривой ИТК и плотности.

При давлении $П_{б_1}$ вычисляют температуру паров на верху колонны (методом Трегубова), решая уравнение

$$\Sigma x'_{б1j}/k_j = 1, \qquad (8.20)$$

где $x'_{б1j}$ – мольная доля j-го компонента в парах бензина; k_j – константа фазового равновесия того же компонента.

Уравнение решают подбором температуры верха колонны и соответственно констант фазового равновесия k_j. Фракционный состав бензина для этого расчета берут по составу $Б_1$, найденному выше (исправленная кривая на рис. 8.16).

По найденной таким путем температуре $t_в$ определяют уточненное значение $Q_{б1+г}$, из уравнения (8.17) находят уточненное значение количества орошения $G_{ор}$ и затем кратность холодного орошения $G_{ор}/G_{б+г}$.

Для нахождения диаметра колонны определяют количество паров, проходящих в наиболее нагруженном ее сечении (для отбензинивающей колонны – это сечение под верхней тарелкой укрепляющей части, где отводится орошением тепло), в $м^3/с$:

$$V_{сек} = 2{,}28 \cdot 10^{-6} \frac{T_в}{P_в}\left(\frac{G_{б1} + G_{ор}}{M_{б1}} + \frac{G_г}{M_г} + \frac{Z}{18}\right). \qquad (8.21)$$

Допустимую скорость паров (в м/с) в рассчитываемом сечении колонны определяют по уравнению

$$w_{доп} = 8{,}47 \cdot 10^{-5} m_1 c_{max} \sqrt{(\rho_ж - \rho_п)/\rho_п}, \qquad (8.22)$$

где $\rho_ж$ и $\rho_п$ – плотность жидкости и паров при $t_в$ и $P_в$;

$$\rho_п = \frac{G_{б1} + G_{ор} + Z}{3600 V_{сек}}. \qquad (8.23)$$

Коэффициенты m_1 и c_{max} принимают в зависимости от расстояния между тарелками, типа тарелок и технологических условий работы колонны.

Ниже приведены значения m_1 для тарелок различных типов:

Желобчатые тарелки	0,8
Тарелки из S-образных элементов	1,0
Клапанные тарелки	1,15
Ситчатые (струйные) тарелки	1,20

Значения c_{max} для различных технологических режимов работы колонн в зависимости от расстояний между тарелками следующие:

Колонны	Расстояние между тарелками, мм			
	500	600	700	800
Отбензинивающие и атмосферные колонны	–	760	840	900
Вакуумные колонны	–	580	645	685
Колонны стабилизации бензина	480	550	620	–

Диаметр колонны (в м) находим по уравнению

$$D_к = 0{,}886\sqrt{V_{сек} / w_{доп}}. \qquad (8.24)$$

Если полученное значение $D_к$ не совпадает с нормализованным рядом диаметров колонных аппаратов, то принимают диаметр по нормали, ближайший к рассчитанному.

Конструктивная высота колонны (в м) определяется как сумма ее технологических частей:

$$H_к = h_т(n - 2) + h_{эв} + h_в + h_н, \qquad (8.25)$$

где $h_т$, $h_{эв}$, $h_в$, $h_н$ – расстояния между тарелками, высота эвапорационного пространства, высота над верхней тарелкой колонны и под нижней тарелкой колонны соответственно; $h_т$ – принимается при расчете $w_{доп}$; $h_{эв}$ – принимается не менее $2h_т$ (обычно 1,5–3 м); $h_в$ – принимается не менее $0{,}5D_к$ (сферическое днище), но обычно $(0{,}5D_к + h_т)$; $h_н$ – принимается из условия обеспечения не менее чем 10-минутного запаса отбензиненной нефти, но обычно $h_н = 0{,}5D_к + (3 - 5)h_т$.

Общая высота колонны над уровнем земли составит

$$H_{ко} = H'_к + H_{пост}, \qquad (8.26)$$

где $H_{пост}$ – высота постамента, на который опираются опорные лапы колонны; $H'_к$ – высота от верха колонны до опорных лап.

Расчет атмосферной колонны также начинают с выбора типа и числа тарелок в ней. Тип тарелок принимают тот же, что и в К-1. Рекомендуется следующее число тарелок:

в верхней укрепляющей секции	12–16;
в средней секции	12–14;
в нижней секции (до ввода сырья)	10–12;
в отгонной секции	4–6;
в стриппингах	по 4.

Общее число тарелок в колонне обычно не превышает 50 (в отдельных случаях 55 – 56).

Расчет атмосферной колонны ведут в том же порядке, как и отбензинивающей, но со следующими отличиями.

Поскольку компонент бензина, отбираемый сверху атмосферной колонны, тяжелее, абсолютное давление в газосепараторе $P_с$ принимают близким к атмосферному (обычно 130 – 150 кПа). Характерные сечения колонны – верх колонны, под тарелкой вывода ПЦО, под тарелкой вывода флегмы дизельного топлива, эвапорационное пространство и низ колонны. В этих сечениях определяют абсолютное давление (соответственно $P_в$, $P_{пцо}$, $P_{дт}$, $P_{эв}$, $P_н$), пользуясь приведенными выше рекомендациями по числу тарелок и их гидравлическому сопротивлению.

Тепловой поток отбензиненной нефти $Q_{он}$ находят, приняв температуру нефти на входе в колонну $t_{он}$ порядка 350 – 370 °С, и при давлении $P_{эв}$ определяют долю отгона $e_{он}$ (по той же, что

и для нефти, программе на ЭВМ). Состав отбензиненной нефти принимают по исправленной кривой ИТК (кривая *8*, рис. 8.16), разбив ее на 15 – 20 условных компонентов – $x_{он\,j}$.

После расчета доли отгона отбензиненной нефти $e_{он}$ и энтальпий паровой и жидкой фаз при температуре $t_{он}$ по уравнению, аналогичному (8.18), вычисляют тепловой поток, вносимый в атмосферную колонну отбензиненной нефтью $Q_{он}$. Затем определяют фракционный состав дистиллятов и остатка атмосферной колонны, используя методику, описанную выше для отбензинивающей колонны. Для этого на кривой ИТК отбензиненной нефти (см. рис. 8.16) наносят точки, соответствующие выходу бензина Б$_2$ – $g_{б2}$, керосина – $g_к$ и дизельного топлива – $g_{дт}$ по материальному балансу этой колонны (см. табл. 8.2). По температурам в этих точках определяют "идеальные" пределы выкипания этих дистиллятов (штрих-пунктирные горизонтальные линии на рис. 8.16) и строят кривые ИТК этих дистиллятов по уравнениям

$$x_{б2j} = x_{онj}/g_{б2}, \quad x_{онj} \le g_{б2}; \tag{8.27}$$

$$x_{кj} = (x_{онj} - g_{б2})/g_к, \quad g_{б2} \le x_{онj} \le (g_{б2} + g_к); \tag{8.28}$$

$$x_{дтj} = [x_{онj} - (g_{б2} + g_к)]/g_{дт}, \quad (g_{б2} + g_к) \le x_{онj} \le (g_{б2} + g_к + g_{дт}); \tag{8.29}$$

$$x_{мj} = [x_{онj} - (g_{б2} + g_к + g_{дт})]/g_м, \quad x_{онj} \le (g_{б2} + g_к + g_{дт}), \tag{8.30}$$

где $x_{онj}$ – выход фракций при текущей температуре t_j в отбензиненной нефти, %(мас.); $x_{б2j}$, $x_{кj}$, $x_{дтj}$, $x_{мj}$ – содержание фракций при той же температуре t_j в бензине, керосине, дизельном топливе и мазуте, %(мас.); $g_{б2}$, $g_к$, $g_{дт}$, $g_м$ – балансовый выход бензина, керосина, дизельного топлива и мазута, мас. доли.

Вычислив по 5 – 6 значений x_j для каждого дистиллята, строят кривые ИТК этих дистиллятов и остатка (кривые *4*, *5*, *6* и *9* на рис. 8.16) и затем на начальных и конечных участках этих кривых "исправляют" их, задавая определенные области температурных налеганий и руководствуясь при этом данными рис. 8.13 и 8.14 (пунктирные участки кривых *3* – *6*).

По исправленным кривым ИТК дистиллятов (кривые *4*, *5* и *6* на рис. 8.16) расчетным путем, используя графики пересчета Эдмистера (см. рис. 2.13 и 2.14), строят кривые фракционного состава по ГОСТ 2177–81, который нормирует качество этих дистиллятов.

Для составления полного теплового баланса атмосферной колонны необходимо далее найти температуры всех дистиллятов и остатка, выходящих из этой колонны. Известно, что эти температуры соответствуют точкам начала ОИ (для жидких дистиллятов) и конца ОИ (для дистиллята, выходящего в паровой фазе), т. е. зависят от их фракционного состава. Учитывая это обстоя-

Таблица 8.4. **Коэффициенты к формуле (8.31)**

Точка отгона по ГОСТ, %(об.)	Атмосферные колонны АВТ		Колонны вторичной перегонки бензина	
	A	*B*	*A*	*B*
Дистилляты в паровой фазе сверху колонны				
50	0,89	58	0,98	35
70	0,95	67	1,03	42
90	1,11	82	1,12	49
95	1,13	88	1,13	53
Дистилляты в жидкой фазе боковыми погонами				
5	0,81	62	0,85	31
10	0,91	60	0,86	37
50	1,12	58	0,91	43
70	1,17	62	–	–

тельство, на основе большого числа промышленных данных была установлена эмпирическая зависимость температурного режима колонн АВТ с фракционным составом дистиллятов [83]:

$$t_a = A(t - 60) + B, \qquad (8.31)$$

где t_a – температура отгона a [%(об.)] по ГОСТ 2177–81, °С; t – температура выхода дистиллята из колонны, °С, A и B – эмпирические коэффициенты, приведенные в табл. 8.4.

Для атмосферных колонн АВТ эта зависимость показана графически на рис. 8.17 (заштрихованы области разброса экспериментальных точек). В качестве опорной точки здесь использована $t_{50}^{\text{ГОСТ}}$ как менее чувствительная к колебаниям температур. Эту точку берут по рассчитанным выше составам дистиллятов по ГОСТ 2177–81, однако можно ее взять и на основе составов по ИТК тех же дистиллятов, поскольку известно (см. рис. 2.13), что точки $t_{50}^{\text{ГОСТ}}$ и $t_{50}^{\text{ИТК}}$ различаются незначительно. Это видно из следующих сопоставительных данных:

$t_{50}^{\text{ГОСТ}}$	–100	150	200	250	300	350
$t_{50}^{\text{ИТК}}$	–96	148	200	252	305	360

Откладывая по оси ординат на рис. 8.17 соответствующее значение $t_{50}^{\text{ГОСТ}}$ (или $t_{50}^{\text{ИТК}}$), находят по линиям *1* и *2* температуры выхода дистиллятов из колонны: бензина (t_{62}), керосина ($t_к$), дизельного топлива ($t_{дт}$). Температуру мазута, выходящего

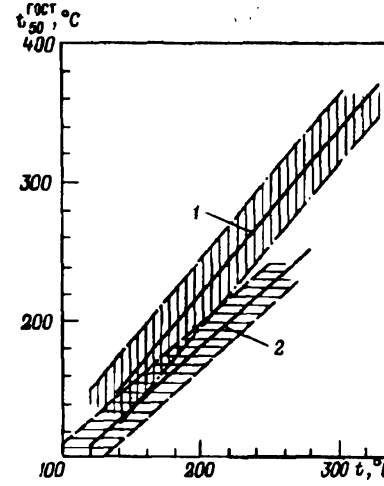


Рис. 8.17. Зависимость температуры выкипания 50% (об.) дистиллята $t_{50}^{ГОСТ}$ от температуры выхода его из атмосферной колонны:

1 – жидкие боковые дистилляты; *2* – пары сверху колонны (заштрихованы области усредненных фактических данных)

снизу атмосферной колонны ($t_м$), ориентировочно можно определить по температуре отбензиненной нефти, входящей в колонну. Для этого задают количество водяного пара вниз атмосферной колонны [обычно от 1 до 4%(мас.) на мазут] и определяют разность $t_{он} - t_м$, пользуясь зависимостью, приведенной на рис. 8.18.

Для нахождения суммарного количества тепла, отводимого из колонны всеми орошениями (острым наверху и промежуточным циркуляционным сбоку), определяют "средневзвешенную" разность температур в атмосферной колонне по уравнению

$$\Delta t_{св} = (t_{он} - t_в)О_{б2} + (t_{он} - t_к)О_к + (t_{он} - t_{дт})О_{дт} + (t_{он} - t_м)О_м, \quad (8.32)$$

где $О_{б2}$, $О_к$, $О_{дт}$ и $О_м$ – отбор (выход) бензина $Б_2$, керосина, дизельного топлива и мазута от сырья данной колонны (отбензиненной нефти), мас. доли.

По найденной $\Delta t_{св}$, пользуясь графиком (рис. 8.19), находят удельный "теплосъем" орошениями $\Delta J_{ор}$, а на его основе – полное (суммарное) количество тепла, отводимого орошениями (в кДж/ч):

$$\Sigma Q_{ор} = \Delta J_{ор} G_{он}. \quad (8.33)$$

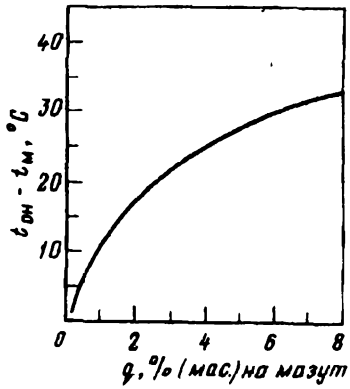
Это количество тепла распределяют между острым орошением ($Q_{оо}$) и промежуточным циркуляционным ($Q_{цо}$), приняв $Q_{оо} = (0{,}35 \div 0{,}4)\Sigma Q_{ор}$.

Находят количество острого орошения:

$$G_{оо} = Q_{оо}/(J_в^п - J_{оо}^ж), \quad (8.34)$$

где $J_в^п$ и $J_{оо}^ж$ – энтальпии паров, уходящих сверху колонны при температуре $t_в$ и холодного острого орошения, подаваемого на верхнюю тарелку колонны при температуре в газосепараторе (обычно 30 – 35 °С).

Принимают расходы водяного пара в низ колонны и в стриппинги дизельного топлива и керосина. Количество водя-



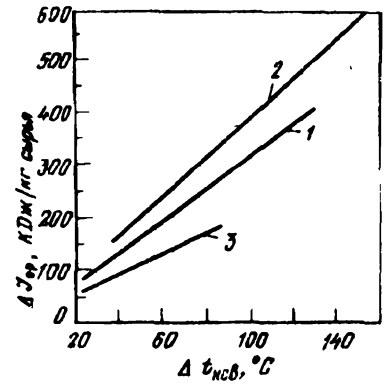


Рис. 8.18. Влияние количества подаваемого водяного пара на температуру мазута, выходящего из колонны

Рис. 8.19. График для определения удельного теплосъема орошениями:
1 – атмосферные колонны; *2* – вакуумные колонны, *3* – простые колонны без вывода боковых погонов

ного пара в низ колонны $Z_н$ было задано выше при определении температуры низа колонны.

Количество пара в стриппинги дизельного топлива $Z_{дт}$ и керосина $Z_к$ принимают из расчета 4 – 6% от количества соответствующего дистиллята, выводимого снизу стриппинга.

По уравнению, аналогичному (8.19), рассчитывают парциальное давление паров бензина наверху колонны, подставляя вместо Z сумму ($Z_н + Z_{дт} + Z_к$), а вместо $G_б$ сумму ($G_{б2} + G_{оо}$). Далее по описанной для отбензинивающей колонны методике при этом парциальном давлении рассчитывают уточненную температуру верха колонны.

По этой уточненной температуре и найденным выше температурам выхода боковых дистиллятов и остатка составляют общий тепловой баланс колонны, из которого находят уточненное общее количество тепла, которое должно быть отведено из колонны орошениями $\Sigma Q_{ор}$. Это количество тепла вновь распределяют между острым орошением и промежуточным циркуляционным орошением в соотношении, приведенном выше, и определяют уточненное количество острого орошения по формуле (8.34), а количество циркуляционного орошения по уравнению

$$G_{цо} = (\Sigma Q_{ор} - Q_{оо}) / (J''_{цо} - J'_{цо}), \qquad (8.35)$$

где $J''_{цо}$ и $J'_{цо}$ – энтальпии в жидкой фазе промежуточного циркуляционного орошения на выходе и входе в колонну при соответствующих температурах.

При этом температуру выхода ПЦО из колонны принимают в соответствии со следующими соображениями. Пользуясь приведенными выше данными (см. рис. 8.18), при принятом значении $Z_к$ находят разность температур флегмы, поступающей в стриппинг, и выхода керосина снизу стриппинга ($t_к^ф - t_к$) и по известной $t_к$ находят $t_к^ф$, т. е. температуру жидкости на тарелке вывода флегмы авиационного керосина.

На ПЦО принимают две тарелки, ниже тарелки вывода флегмы в стриппинг керосина, и температуру вывода ПЦО ($t_{пцо}^{вых}$) находят как $t_к^ф$ + (8 – 10) °С (считая, что прирост температуры флегмы составляет 4 – 5 °С на одну тарелку).

Температуру входа ПЦО в колонну принимают в пределах 60 – 100 °С. Далее находят секундный расход паров в характерных сечениях: под верхней тарелкой (сечение *I*) и под тарелкой вывода ПЦО из колонны (сечение *II*).

Для этого составляют для каждого из этих сечений уравнения материального и теплового балансов.

Для сечения *I*:

$$G_I = g_I + G_{б2} + G_г, \tag{8.36}$$

$$G_I J_I^п = g_I J_I^ж + Q_{б2} + Q_г + Q_{оо}. \tag{8.37}$$

Для сечения *II*:

$$G_{II} = g_{II} + G_{б2} + G_г + G_к, \tag{8.38}$$

$$G_{II} J_{II}^п = g_{II} J_{II}^ж + Q_{б2} + Q_г + Q_к + Q_{оо} + Q_{пцо}, \tag{8.39}$$

где G_I и G_{II} – количество паров, поступающих в рассчитываемую секцию, кг/ч; g_I и g_{II} – количество жидкости (флегмы), уходящей из рассчитываемой секции в нижележащую, кг/ч.

Для каждого сечения систему уравнений решают относительно потока паров (G_I и G_{II}). При этом для нахождения энтальпий исходят из следующих соображений:

$J_I^ж$ – находят при $t_в$ (считая, что жидкость, покидающая верхнюю тарелку, имеет температуру, близкую к температуре паров);

$J_I^п$ – находят при температуре на 4 – 6 °С выше $t_в$, так как это поток, приходящий с нижележащей тарелки;

$J_{II}^ж$ – при температуре $t_{пцо}^{вых}$;

$J_{II}^п$ – при температуре $t_{пцо}^{вых} + (4 + 6)$.

Секундные расходы паров в этих сечениях ($V_{сек\,(I)}$ и $V_{сек\,(II)}$) находят по G_I и G_{II} плюс соответствующие количества водяных

паров, проходящих через эти сечения (уравнение 8.18). Затем находят плотности паров и жидкости в этих же сечениях и допустимые скорости паров (уравнение 8.21), а по ним – необходимый диаметр колонны (уравнение 8.24), который округляют до ближайшего нормализованного. Если диаметры в сечениях *I* и *II* существенно различаются (на 0,4 м и более), то колонну принимают с разными диаметрами, в противном случае – одного диаметра (по большему из рассчитанных значений).

Высоту колонны определяют по выражению, аналогичному (8.25). В заключение расчета атмосферной части установки АВТ определяют значения абсолютного и относительного отбора суммы светлых дистиллятов по методике, описанной в этой главе выше (см. разд. 8.3.1).

Расчет **колонны стабилизации** бензина выполняется в той же последовательности, что и отбензинивающей колонны. Отличие заключается в более высоком давлении в сепараторе, так как ректификатом этой колонны является легкая углеводородная часть $C_1 - C_4$, в том числе сжиженные углеводороды $C_3 - C_4$.

В отличие от отбензинивающей колонны в этом случае при составлении теплового баланса задают кратность острого орошения, равную 3 – 4, и по невязке баланса находят количество тепла, подаваемого внизу колонны с помощью паровых кипятильников. По этому количеству тепла рассчитывают необходимую поверхность нагрева кипятильника и затем выбирают последний по таблицам нормализованных для них поверхностей.

Колонна вторичной перегонки бензина в качестве сырья получает подогретую до 80 – 100 °С смесь компонентов бензинов, отбираемых снизу стабилизационной колонны и сверху атмосферной. Состав этой смеси определяют методом аддитивности по результатам предыдущих расчетов этих колонн.

В простейшем случае, когда перегонку осуществляют в одной колонне, ректификатом отбирают фракцию н. к. – 85 °С, а в остатке – фракцию 85–180 °С, направляемую обычно на каталитический риформинг.

Методика расчета этой колонны мало отличается от методики расчета колонны стабилизации бензина.

Для подвода тепла внизу колонны используют кипятильники, обогреваемые одним из внутренних горячих потоков данной установки (например, циркуляционным орошением атмосферной колонны).

Технологический расчет **блока вакуумной перегонки** имеет некоторую специфику. Обычно его также начинают с выбора варианта схемы из числа показанных на рис. 8.15, но поскольку нами для иллюстрации принята схема АВТ по рис. 8.11, ниже дана последовательность расчета для одноколонной схемы В-1.

Как и для атмосферных колонн, расчет начинают с выбора типа и числа тарелок в колонне.

Тип тарелок в вакуумных колоннах рекомендуется клапанный или ситчатый с отбойными элементами.

В последние годы начато интенсивное использование регулярных насадок, обеспечивающих значительно меньшее гидравлическое сопротивление и соответственно пониженное давление в эвапорационном пространстве (при том же давлении на верху колонны).

Рекомендуемое число тарелок: верхняя конденсационная секция, занятая под ВЦО, – 3–4 тарелки. Средняя секция (между выводами лВГ и ВГ) – 6–8 тарелок, в том числе 3 – 4 тарелки под ПЦО. В секции от вывода ВГ до эвапорационного пространства расположено 4 – 6 тарелок, в отгонной секции – 4 тарелки (во всех схемах, кроме В-2, где отгонная секция основной колонны тарелок не имеет). В эвапорационном пространстве над вводом сырья устанавливают сетчатый каплеотбойник.

Общее число тарелок в укрепляющей части вакуумной колонны не должно превышать 16 (топливный вариант) или 20 (масляный вариант).

Для определения давления по высоте колонны принимают абсолютное давление наверху $P_в$ порядка 5 – 6,5 кПа (40 – 50 мм рт. ст.) и по перепадам давления на тарелках (для вакуумных колонн 0,4 – 0,45 кПа) находят давления в характерных сечениях – под тарелками вывода ВЦО ($P_{вцо}$) и ПЦО ($P_{пцо}$), в эвапорационном пространстве ($P_к$) и внизу колонны ($P_н$).

По составу мазута, найденному при расчете атмосферной колонны (кривая *9* на рис. 8.16), откладывая на кривой ИТК точки $g_{лвг}$ и $g_{вг}$ по материальному балансу (табл. 8.2) строят "идеальные", а затем и исправленные кривые фракционного состава по ИТК легкого вакуумного газойля *7*, вакуумного газойля *8* и гудрона *10*.

Полученные составы по ИТК расчетным путем проводят в составы по ГОСТ 10120–72 [разгонка в колбе Богданова в %(об.)]. Для этого на кривых ИТК *7* и *8* по участкам 0 – 10%(мас.) 10–30, 30–50, 50–70, 70–90 и 90–100%(мас.) определяют уклон кривой ИТК в °С на 1% отгона ($i^{ИТК}_{0-10}$, $i^{ИТК}_{10-30}$ и т. д.). Затем, пользуясь методикой, описанной в гл. 2 (см. рис. 2.15), определяют значение $t^{ГОСТ}_{50}$ и уклоны $i^{ГОСТ}_{0-10}$, $i^{ГОСТ}_{10-30}$ и т. д., на основании которых строят кривые фракционного состава по ГОСТ 10120–72.

Важным элементом технологического расчета вакуумной колонны является определение температуры на входе в колонну, поскольку из-за большой разницы давлений в трубчатой печи и в колонне имеет место значительный перепад температур между ними (в трансферном трубопроводе).

Обычно задают температуру нагрева мазута на выходе из трубчатой печи $t_{мп}$ в интервале от 390 до 420 °С (чем более смолистый мазут, тем ниже температура).

Таким образом, становятся известными три параметра – состав мазута по ИТК (кривая *9* на рис. 8.16), давление в эвапорационном пространстве колонны $P_к$ и температура на выходе из печи $t_{мп}$. Известно также, что между печью и колонной не изменяется энтальпия парожидкостного потока мазута (потерями тепла в окружающую среду от трансферного трубопровода пренебрегают). С учетом этих исходных данных расчет температуры входа мазута в колонну $t_{мк}$ проводят графоаналитическим методом [87] в приведенной ниже последовательности (рис. 8.20).

По известному составу мазута при температуре $t_{мп}$ рассчитывают с помощью ЭВМ массовую долю отгона при давлении $P_к$ и еще при трех-четырех значениях давлений выше $P_к$ и строят кривую *ab*. Для каждого найденного значения доли отгона определяют молекулярную массу паровой фазы M_y и относительную плотность паровой $\rho_п$ и жидкой $\rho_ж$ фаз и на соседнем графике по ним строят кривые *3*, *4* и *5* в зависимости от доли отгона. Для тех же значений давлений и доли отгона определяют среднюю энтальпию потока мазута:

$$J = J_п e + J_ж(1 - e). \qquad (8.40)$$

По полученным значениям строят кривую *of*. Задают примерный перепад температур в трансферном трубопроводе $\Delta t_т$ (обычно принимают его равным 15 – 20 °С). Такую же процедуру расчета повторяют при температуре $t_{мп} - \Delta t_т$ и по полученным данным строят кривые *cd* и *gh*. Дальнейший расчет ведется графическим методом путем 2–3-кратных подборов значения давления на выходе из печи. Для этого принимают какое-либо значение давления $P'_п$ и на левом графике проводят вертикаль. От точки *m'* пересечения ее с кривой *of* проводят горизонталь $J =$ = const (так как между печью и колонной энтальпия постоянна) и на отрезке *og* получают точку *n'*, которая соответствует изотерме искомой температуры $t'_{мк}$:

$$t'_{мк} = t_{мп} = \Delta t \frac{on'}{og}, \qquad (8.41)$$

где *on'* и *og* – длины соответствующих отрезков, мм.

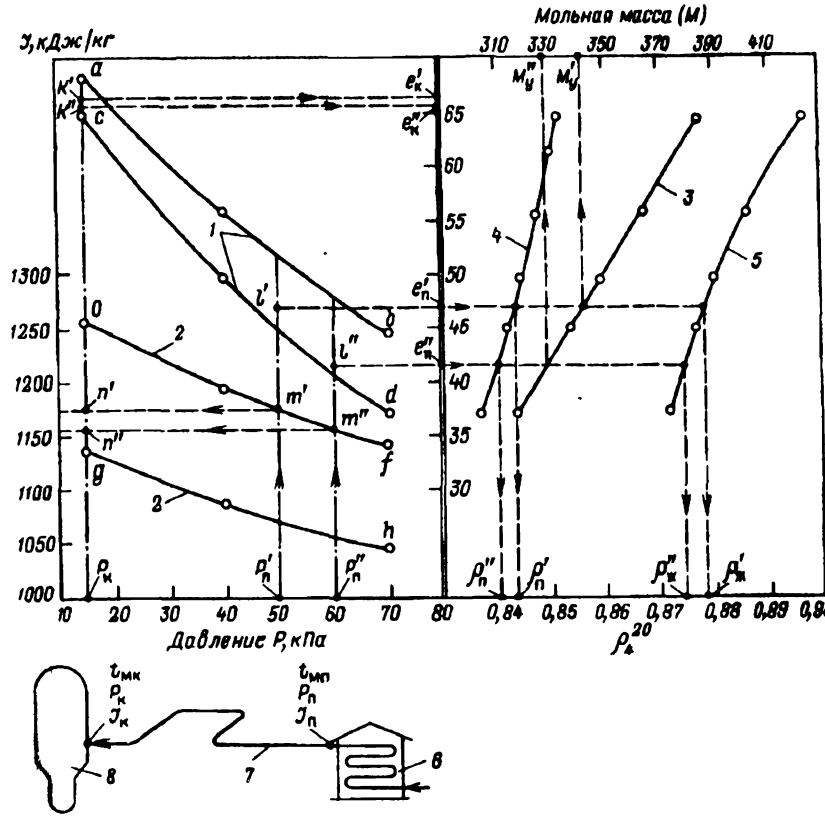


Рис. 8.20 К расчету трансферного трубопровода:

1, 2 – зависимость изменения доли отгона от давления и соответствующее ему изменение средней энтальпии парожидкостного потока; *3, 4* и *5* – зависимость изменения мольной массы, плотности паровой и жидкой фаз от доли отгона; на схеме *6* – трубчатая печь; *7* – трансферный трубопровод; *8* – вакуумная колонна

Разделив в соответствующей пропорции отрезок *ac*, находят точку *K'* и соответственно долю отгона потока мазута на входе в колонну $e'_к$. Графически определяют соответствующие заданному $P'_п$ значения $e'_п$, $M'_у$, $\rho'_п$ и $\rho'_ж$. Для этого на отрезке вертикали от значения $P'_п$ находят точку *l'* делением отрезка этой вертикали между кривыми *ab* и *cd* в той же пропорции (*an'/og*). От точки *l'* проводят горизонталь и находят все необходимые значения – долю отгона на выходе из печи $e'_п$, мольную массу паров $M'_у$ и плотности паровой $\rho'_п$ и жидкой $\rho'_ж$ фаз.

Далее рассчитывают перепад давления в трансферном трубопроводе ($P'_п - P_к$):

$$P'_п - P_к = 0{,}81 \cdot 10^{-3} \lambda \frac{V^2}{D_т^5} L_{пр} \gamma_{ср}. \quad (8.42)$$

Величины, входящие в это уравнение, определяют следующим образом:

коэффициент шероховатости стенок трубопровода (λ) принимают равным 0,025 – 0,030;

секундный объемный расход парожидкостного потока мазута в трубопроводе V рассчитывают по выражению (в м^3/с)

$$V = 0{,}0173 \frac{T_{ср} G_м}{P_{ср}} \left(\frac{e_{ср}}{M'_y} + \frac{1 - e_{ср}}{\gamma_ж} \right); \quad (8.43)$$

диаметр трансферного трубопровода $D_т$ рассчитывают из условия

$$D_т = 0{,}0148 \sqrt{G_м / g_{уд}}; \quad (8.44)$$

Приведенную длину трансферного трубопровода $L_{пр}$ определяют как сумму:

$$L_{пр} = L_т + \Sigma L_{мс}, \quad (8.45)$$

в этих уравнениях: $P_{ср}$ – среднее давление в трансферном трубопроводе [$P_{ср} = (P_к + P'_п)/2$];

$e_{ср}$ – средняя доля паровой фазы в трубопроводе [$e_{ср} = (e'_к + e'_п)/2$], мас. доли;

$T_{ср}$ – средняя абсолютная температура в трансферном трубопроводе [$T_{ср} = (t'_{мк} + t_{мп})/2 + 273$],

$G_м$ – часовой расход мазута из печи в колонну, кг/ч;

$\gamma_{ср}$ – средняя плотность парожидкостного потока мазута в трансферном трубопроводе [$\gamma_{ср} = G_м / (3600V)$];

$\gamma_ж$ – плотность жидкой фазы мазута при $T_{ср}$ [$\gamma_ж = \rho_4^{20} - \alpha(t_{ср} - 20)$];

$g_{уд}$ – удельная массовая скорость потока мазута в трубопроводе, кг/(м^2 · с) [для вакуумных колонн рекомендуется до 120 – 160 кг/(м^2 · с)];

$L_т$ – геометрическая длина трансферного трубопровода, м;

$\Sigma L_{мк}$ – сумма эквивалентных длин местных сопротивлений, имеющихся на трансферном трубопроводе (поворотов, сужений, расширений, задвижек и т. д.). Обычно их приведенную длину берут из справочных руководств по гидравлике в зависимости от диаметра трубопровода (например, для задвижки $L_{мс} = 40D_т$, для диффузоров $L_{мс} = 14\ D_т$ и т. д.).

Рекомендуется так взаимно располагать печь и вакуумную колонну, чтобы с учетом местных сопротивлений приведенная длина трансферного трубопровода $L_{пр}$ не превышала 80 м.

Рассчитав перепад $P'_{\text{п}} - P_{\text{к}}$ по формуле (8.42), сравнивают его с заданным по графику рис. 8.20. Если рассчитанный и заданный не совпадают (в пределах ± 5%), то задают новое значение давления на выходе из печи $P''_{\text{п}}$ и всю процедуру графических построений (показаны на рис. 8.20 от точки $P''_{\text{п}}$) и расчетов по формулам (8.42) – (8.45) повторяют. Таким методом подбора (обычно не более 3-х попыток) удается добиться совпадения расчетного и принятого перепадов давления и соответственно получить искомое значение $t_{\text{мк}}$ и всех других параметров на выходе из печи и входе в колонну (указаны на схеме рис. 8.20). Параметры на выходе из печи используют далее для теплового расчета этой печи.

Описанным методом удается достаточно точно рассчитать температуру и долю отгона мазута на входе в колонну, однако даже с использованием персональных компьютеров расчет занимает 2 – 3 ч.

Для тех случаев, когда расчет ведется укрупненно и большой точности не требуется, определение значения температуры мазута на входе в вакуумную колонну можно выполнить приближенным методом.

Для этого задаются также температурой на выходе из печи $t_{\text{мп}}$ и принимают значение $g_{\text{уд}}$. Вычисляют также значение $L_{\text{пр}}$ по формуле (8.45), а затем, пользуясь графиком на рис. 8.21, по произведению $g_{\text{уд}}L_{\text{пр}}$ и плотности мазута находят перепад температур на трансферном трубопроводе между печью и колонной $\Delta t_{\text{т}}$.

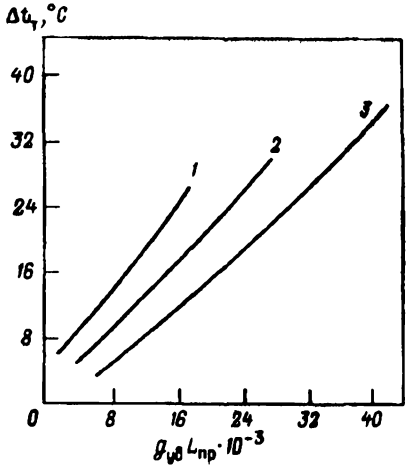
Температуру на входе в колонну вычисляют как разность (в °С):

$$t_{\text{мк}} = t_{\text{мп}} - \Delta t_{\text{т}}. \qquad (8.46)$$

По составу мазута (кривая *9* на рис. 8.16) при $P_{\text{эв}}$ и $t_{\text{мк}}$ рассчитывают долю отгона мазута на входе в колонну $e_{\text{мк}}$, а по ней – тепловой поток мазута. Далее определяют температуры дистиллятов на выходе из колонны, пользуясь следующими рекомендациями.

По кривым фракционного состава [в %(об.)] дистиллятов и остатка, полученным описанным выше методом, находят температуры выкипания 5%(об.) и 10%(об.). Затем по эмпирической зависимости [84], показанной на рис. 8.22, находят соответствующие температуры на выходе из колонны. Кривые *1* построены для дистиллятов, часть которых не подается в колонну в виде орошения, кривые *2* – для дистиллятов, часть которых подается в виде ПЦО.

Особенностью работы вакуумных колонн является то, что сверху ее в паровой фазе не отбирается дистиллят и весь поток



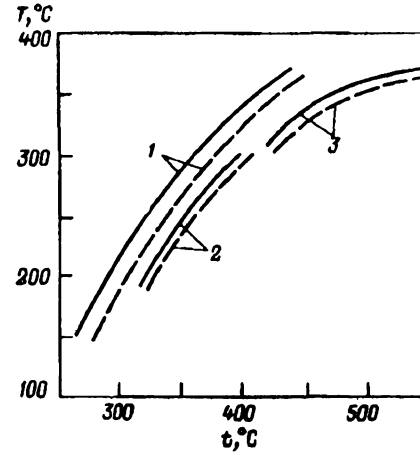


Рис. 8.21 График для определения среднего перепада температур между печью и ректификационной колонной:
1, 2 и *3* – соответственно для мазутов плотностью 880, 900 и 930 кг/м^3

Рис. 8.22 Зависимость температур выхода дистиллятов из вакуумной колонны АВТ *T* от их фракционного состава [сплошные линии – выкипание 5% (об.), пунктирные – 10% (об.)]:
1 – боковые дистилляты; *2* – для секций с ПЦО, *3* – для остатков

паров конденсируется с помощью ВЦО, часть которого отводится как легкий дистиллят (лВГ). При этом водяной пар, подаваемый в колонну наверху, не должен конденсироваться. Вместе с потоком водяных паров через верх вакуумной колонны уходят также следующие неконденсируемые потоки:

наиболее легкие газойлевые фракции (до 350 °С), содержащиеся в мазуте (поток *XIV* на рис. 8.11);

неконденсируемый углеводородный газ (НУГ), образовавшийся в результате незначительного термического разложения мазута при нагреве в печи (поток *XIII* на рис. 8.11);

инертный газ (ИГ), включающий подсасываемый в колонну через неплотности воздух и небольшие количества CO_2 и H_2S, образовавшихся при нагреве мазута (в потоке *XIII*).

Для расчета полного теплового баланса колонны и вакуумсоздающей системы необходимо определить количество каждого из перечисленных потоков.

Водяной пар. В колоннах топливного варианта он подается только в низ колонны в количестве $Z_н = (0{,}008 \div 0{,}015) \times \times G_м$ (в кг/ч).

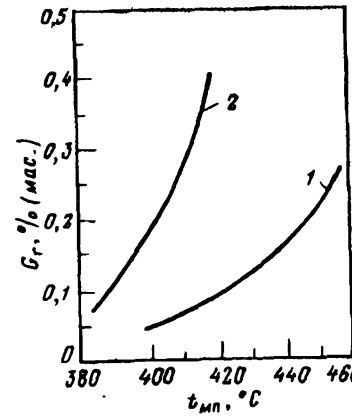


Рис. 8.23. Определение количества газов разложения $G_г$ при нагреве мазутов $t_{мп}$:
1 – мазуты малосмолистых несернистых; *2* – высокосмолистых сернистых нефтей

В колоннах, получающих масляные дистилляты, на выходе которых имеются стриппинги, водяной пар подается и в них в количестве 2 – 3% от выводимого из стриппинга дистиллята.

Легкая газойлевая фракция включает фракции, которые могут быть сконденсированы после ВЦО в выносном конденсаторе-холодильнике колонны. Обычно эта фракция выкипает от 80 – 100 °С до 300 – 320 °С, в том числе 15 – 25% бензиновой фракции выкипает до 150 °С (средняя молекулярная масса 150 – 180). Количество ее [%(мас.) от мазута] можно найти по формуле [83]:

$$g_{гф} = 0{,}056 t_в^{0{,}67} P_в^{-0{,}37} Z^{0{,}42} m, \qquad (8.47)$$

где $t_в$ – температура паров на верху колонны, °С; $P_в$ – давление на верху колонны, мм рт. ст.; Z – расход водяного пара в колонну, %(мас.) от мазута, m – содержание в мазуте фракций до 350 °С, %(мас.).

Неконденсируемый углеводородный газ – продукт термического разложения мазута, выход которого зависит от химсостава мазута и условий его нагрева в печи (тип печи, теплонапряженность, температура нагрева). На основании обобщения промышленных данных [85, 86] количество НУГ можно найти по кривым на рис. 8.23. Состав НУГ для малосернистого (сернистого мазутов), в %(мас.), следующий:

$C_1 - C_2$	–	10 – 15 (10 – 25);
$C_3 - C_4$	–	35 – 45 (20 – 40);
C_5	–	15 – 25 (7 – 15);
C_6 и выше	–	20 – 40 (40 – 60).

Средняя молекулярная масса – 40–70.

Инертный газ. Количество его составляет от 0,01 до 0,05% на мазут, в его составе – 70–90% воздуха, подсасываемого в колонну (скорость подсоса составляет от 0,1 для лучших колонн до 1,5 кг/сут на каждый м^3 объема колонны). В составе этого газа – 10–30% такого компонента, как CO_2.

Температура на верху колонны расчету не поддается и обычно ее принимают в пределах 60–80 °С.

На основании найденных выше данных составляют уравнения теплового баланса колонны:

$$Q_м + Q_{вп} = Q_{лвг} + Q_{вг} + Q_{гд} + Q_{гф} + Q_{нуг} + Q_{иг} + Q'_{вп} + \Sigma Q_{ор}, \quad (8.48)$$

где Q – тепловые потоки, вносимые в колонну (левая часть уравнения) и выносимые из нее потоками, обозначенными индексами (м – мазут, вп – водяной пар, лвг – легкий вакуумный газойль, гд – гудрон, гф – газойлевая фракция, нуг – неконденсируемый углеводородный газ, иг – инертный газ, ор – орошения)

Из уравнения (8.48) находят значение общего количества тепла, отводимого орошениями ($\Sigma Q_{ор}$), распределяют его между ВЦО и ПЦО (примерно 40 и 60%), затем, как и для атмосферной колонны, рассчитывают секундный объем паров под тарелками вывода ВЦО, ПЦО и находят диаметр и высоту колонны.

Важным технологическим элементом вакуумной колонны является ее **конденсационно-вакуумсоздающая система** (КВС), задачей которой является возможно более полная конденсация парогазового потока сверху колонны и поддержание в ней на заданном уровне низкого остаточного давления.

Как показал выполненный ранее анализ [88], существует 5 – 6 разновидностей схем КВС, из которых 3 наиболее типичные для АВТ 1980 – 90-х годов приведены на рис. 8.24. В общем случае (схема *А*) КВС включает 4 ступени конденсации парогазового потока.

1-я ступень – это ВЦО на верху колонны, с помощью которого конденсируется основная масса паров легкого вакуумного газойля, но не конденсируется водяной пар. Это предопределяет необходимость поддержания температуры паров над тарелками ВЦО не ниже 60 – 70 °С и соответственно вынос из колонны вместе с водяным паром части наиболее легких (газойлевых) фракций. Расчет этой ступени конденсации сводится к определению числа тарелок, на которых циркулирует охлаждающий поток флегмы ВЦО. Для расчета этого числа тарелок автором была получена формула

$$n_{ВЦО} = Q_{ВЦО}/f_б q_в, \quad (8.49)$$

где $Q_{ВЦО}$ – тепловой поток, отводимый ВЦО, МДж/ч; $f_б$ – площадь зеркала барботажа выбранного для данной вакуумной колонны типа тарелки, м^2, $q_в$ – допустимая для тарелок ВЦО теплонапряженность зеркала барботажа, МДж/(м^2 ч) [принимается в пределах 2,3 – 3,0 МДж/(м^2 ч)]

2-я ступень конденсации – выносные (вне колонны) конденсаторы воздушного и водяного охлаждения, в которых вынесенные из колонны углеводородные и водяные пары должны быть сконденсированы с максимальной полнотой. Количе-

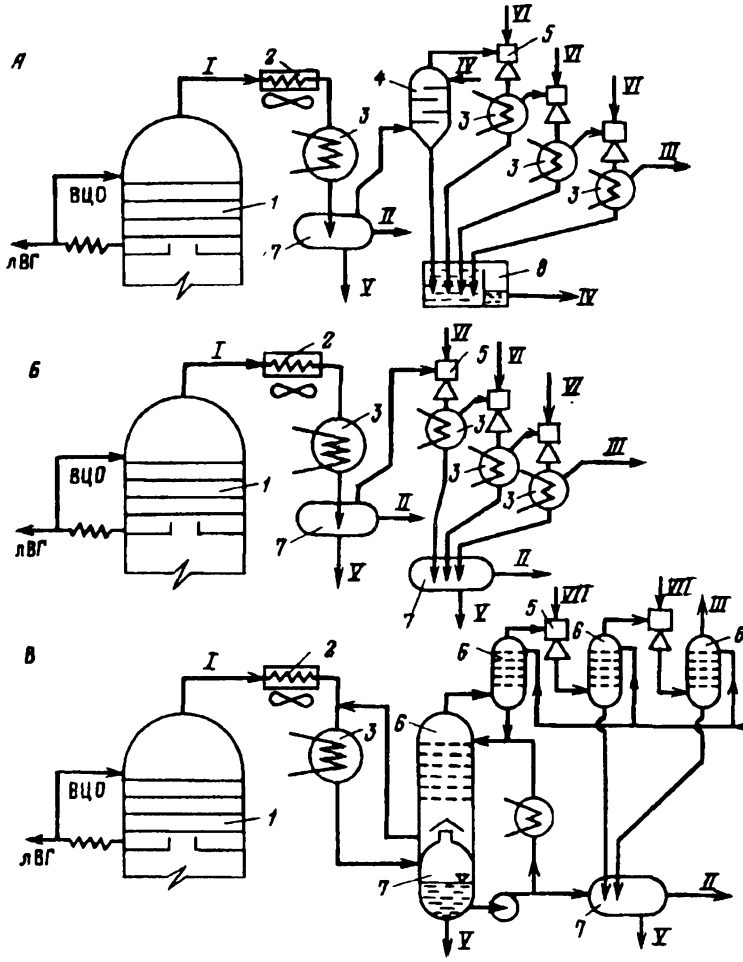


Рис. 8.24. Схемы конденсационно-вакуумсоздающих систем АВТ (*А*, *Б*, *В* см. по тексту):

1 – вакуумная колонна; *2, 3* – воздушный и водяной конденсаторы паров; *4* – барометрический конденсатор; *5* – 3-ступенчатый эжектор; *6* – абсорберы; *7* – сепараторы; *8* – гидрозатворная емкость; *I* – парогазовая смесь; *II* – легкая газойлевая фракция; *III* – неконденсируемые газы; *IV* – вода; *V* – конденсат водяного пара; *VI* –водяной пар; *VII* – абсорбент

ство этих паров определяется методами, описанными выше [водяной пар в колонну, газойлевые фракции по формуле (8.47) и НУГ по рис. 8.23]. Расчет этих аппаратов проводится общеизвестными методами расчета теплообменников.

3-я ступень конденсации – это барометрический конденсатор смешения *4*, в котором за счет прямого контакта с водой

конденсируются и абсорбируются наиболее легкие углеводороды, не сконденсировавшиеся в предыдущих конденсаторах поверхностного типа. Включение барометрической (открытой) ступени конденсации было характерно для АВТ 1930 – 50-х годов, в современных схемах КВС (*Б*) эта ступень отсутствует. Основная причина ее отключения – наличие большого количества воды, загрязненной нефтепродуктом, и необходимость ее очистки в специальных закрытых от водоемов системах очистки.

Наиболее рациональным решением 3-й ступени конденсации является предложенная Сул. Н.Хаджиевым [80] замена барометрического конденсатора (по А.С. 874139) на закрытую абсорбционную систему *6* в схеме *В* (рис. 8.24). В этом случае углеводородные компоненты, включая фракцию C_5, поглощаются абсорбентом (тяжелое дизельное топливо УП) и в окружающую среду как загрязнитель не попадают.

4-я ступень конденсации – промежуточные конденсаторы вакуумного насоса (эжектора), имеющего обычно 3 ступени. В водяных конденсаторах этих ступеней (или абсорберах по схеме *В*) конденсируется также часть легких углеводородов [за счет повышения давления от рабочего в вакуумной колонне (5 – 6 кПа) до атмосферного (100–105 кПа)].

Расчеты 3-й и 4-й ступеней конденсации выполняют по методикам, изложенным в соответствующих пособиях по расчету абсорбционных и эжекторных устройств.

8.4.2. Расчет трубчатых печей

На установках АВТ действует три типа трубчатых печей (в зависимости от технологического назначения) – атмосферная, вакуумная и печь блока вторичной перегонки. Принципы и последовательность их технологического расчета идентичны и поэтому ниже даются в общем для них виде.

Полезная тепловая мощность печи $Q_{пол}$ определяется как сумма:

$$Q_{пол} = Q_{тп} + Q_{вп} + Q_{гс}; \qquad (8.50)$$

$$Q_{тп} = G_{тп}[J^{п}_{тп''} e_{п} + J^{ж}_{тп''}(1 - e_{п}) - J^{ж}_{тп'}]; \qquad (8.51)$$

$$Q_{вп} = G_{вп}(J_{вп''} - J_{вп'}), \qquad (8.52)$$

где $Q_{тп}$, $Q_{вп}$ и $Q_{гс}$ – соответственно количество тепла, получаемое в печи технологическим потоком, водяным паром и "горячей струей" ($Q_{гс}$ учитывают, если в схеме АВТ есть отбензинивающая колонна и в ее расчете это тепло принято в тепловом балансе колонны), кДж/ч,

$G_{тп}$ и $G_{вп}$ – количество нагреваемого в печи технологического потока и водяного пара, перегреваемого в ней, кг/ч,

$J_{тп}^{п}$ и $J_{тп}^{ж}$ – энтальпии паровой и жидкой фаз технологического потока при температуре его входа в печь (тп′) и выхода из печи (тп″), кДж/кг,

$J_{вп'}$ и $J_{вп''}$ – энтальпии водяного пара на входе и выходе из пароперегревателя, кДж/кг;

$e_{п}$ – массовая доля отгона технологического потока на выходе из печи.

Для расчета $Q_{тп}$ необходимо знать температуру и давление на выходе из змеевика печи, чтобы найти долю отгона и энтальпии.

Для атмосферной печи температуру на выходе из печи задают на 3–5 °С выше температуры отбензиненной нефти на входе в колонну, а давление – на 40–70 кПа выше давления в эвапорационном пространстве колонны. Для вакуумной печи доля отгона и энтальпии на выходе определяются графоаналитическим методом расчета трансферного трубопровода, описанным выше. В случае же упрощенного расчета с использованием графика на рис. 8.21 поступают следующим образом. Температура на выходе из печи $t_{мп}$ в этом случае бывает заданной, а давление на выходе из печи принимают на 30–40 кПа выше давления в эвапорационной части вакуумной колонны. При этих параметрах расчетом находят долю отгона и энтальпии потока на выходе из печи.

Максимальная тепловая мощность промышленных печей АВТ обычно составляет:

атмосферные – 210 МДж/ч (~ 60 МВт),

вакуумные – 145 МДж/ч (~ 40 МВт),

печи вторичной дистилляции – 55 МДж/ч (~ 15 МВт).

Если полученные по формуле (8.50) значения $Q_{пол}$ превышают эти максимальные, рекомендуется принимать две (или более) печи, соответственно разделив количество технологического потока. Дальнейшие расчеты ведут на одну печь.

Вид топлива определяется его наличием на данном заводе (газ или жидкое котельное топливо), состав его принимается по справочникам.

Тип печи выбирают [16] в зависимости от технологического назначения, вида топлива, тепловой мощности и числа потоков нагреваемой среды. Для современных АВТ это, как правило, трубчатые печи групп Г, Б и Ц (рис. 8.25).

Число потоков змеевика печи $n_{зп}$ предварительно определяют из соотношения

$$n_{зп} = G_{тп} / 2830 \gamma_{тп} d_{зп}^2 W_{доп}, \qquad (8.53)$$

где $\gamma_{тп}$ – плотность технологического потока при температуре его входа в печь, кг/м^3; $d_{зп}$ – диаметр трубы змеевика печи на входе, м^2; $W_{доп}$ – допустимая скорость технологического потока на входе в змеевик, принимаемая (в м/с):

для атмосферных печей	1,2 – 2,0;
для вакуумных печей	1,0 – 1,4;
печи вторичной дистилляции	1,2 – 1,6.

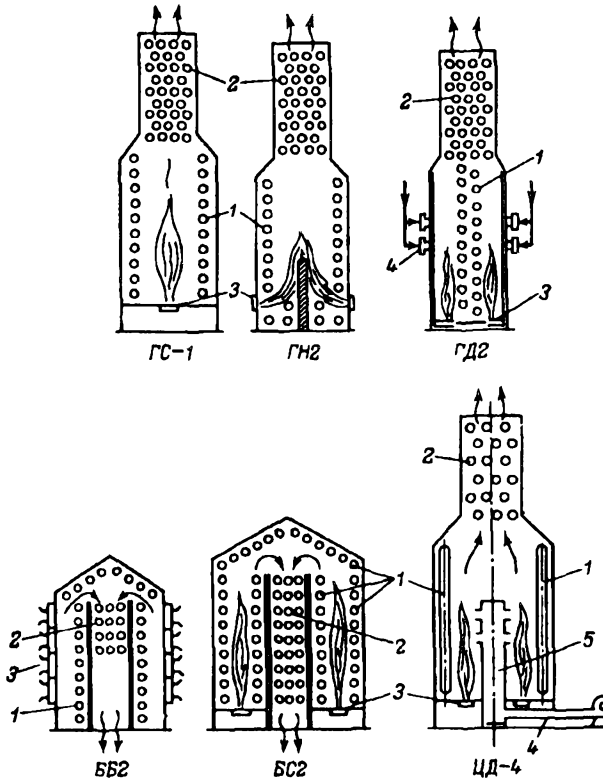


Рис. 8.25. Схемы узкокамерных трубчатых печей с верхними и нижними отводами дымовых газов:

1, 2 – радиационный и конвективный змеевики; *3* – горелки; *4* – подача дополнительного горячего воздуха; *5* – огнеупорный рассекатель

Расчет процесса горения топлива выполняют по общеизвестной методике и в результате этого расчета определяют:

расход воздуха на горение, кг/кг топлива;

выход дымовых газов, кг/кг топлива и м^3/кг топлива;

средняя теплоемкость дымовых газов, кДж/(кг · К);

зависимость энтальпии дымовых газов (кДж/кг топлива) от их температуры (график Гриневецкого).

К. п. д. печи определяет долю полезно используемого тепла топлива в печи, его можно рассчитать по формуле

$$\eta = 1 - \left(\frac{q_{ух}}{Q_р^н} + \frac{q_{ос}}{Q_р^н} \right), \qquad (8.54)$$

где $q_{ух}$ – потери тепла с уходящими из печи дымовыми газами, кДж/кг; $q_{ос}$ – потери тепла в окружающую среду, кДж/кг.

Величину $q_{ос}/Q_р^н$ рекомендуется принять в пределах 0,05 – 0,08, причем чем меньше тепловая мощность печи, тем больше эти потери.

Основной причиной потерь тепла в трубчатой печи являются дымовые газы, уходящие из печи, доля которых составляет 0,15 0,25 в зависимости от температуры уходящих газов. Температуру дымовых газов, уходящих из печи $t_{ух}$, принимают обычно на 120 – 140 К выше температуры входящего в змеевик печи технологического потока.

При $t_{ух}$ по построенному выше графику Гриневецкого определяют $q_{ух}$ и вычисляют к. п. д. печи. Обычно при $t_{ух}$ = 603 ÷ 475 К $\eta = 0{,}73 \div 0{,}80$.

Расход топлива на печь определяют из выражения (в кг/ч):

$$B = Q_{пол}/Q_р^н\eta. \qquad (8.55)$$

Если печей одного вида несколько, а $Q_{пол}$ взято для одной из них, то общий расход топлива увеличивается в соответствии с числом печей

Поверхность нагрева радиантных труб определяют по количеству передаваемого через них тепла в радиантной камере печи $Q_р$:

$$Q_р = (Q_р^н\eta - J_{пр}^г)B, \qquad (8.56)$$

где $J_{пр}^г$ – энтальпия дымовых газов на выходе из радиантной камеры печи, полученная по графику Гриневецкого при температуре их выхода из этой камеры (обычно принимают 1000 – 1150 К)

Поверхность радиантных труб $H_р$ составит (в м^2):

$$H_р = Q_р/q_р, \qquad (8.57)$$

где $q_р$ – допустимая теплонапряженность радиантных труб, кДж/(м^2 · ч), принимаемая по справочникам [16].

Поверхность нагрева конвекционных труб (в м^2) вычисляют аналогично, т. е.

$$Q_к = Q_{пол} - Q_р; \qquad (8.58)$$

$$H_к = Q_к/q_к, \qquad (8.59)$$

где $q_к$ – допустимая теплонапряженность конвекционных труб, кДж/(м^2 ч).

Поверхность нагрева пароперегревателя $H_п$ определяют по величине $Q_{вп}$ при теплонапряженности $q_{вп}$ до 50 кВт/м^2.

Диаметр труб змеевика выбирается из следующих соображений. В конвекционной секции $n_{зп}$ рассчитывают по формуле (8.53). Обычно $d_{зп}$ = 0,15 м. В радиантной камере трубы могут

быть того же диаметра (в атмосферной печи) или часть их со стороны выхода потока из печи может иметь больший диаметр (в вакуумной печи для снижения потерь давления при интенсивном испарении потока). Обычно последние 5 – 10 труб предусматривают диаметром 0,2 – 0,25 м). Диаметр труб пароперегревателя обычно составляет 0,05 м.

Число и расположение труб вычисляют исходя из $H_р$, $H_к$ и $H_п$ и активной поверхности нагрева одной трубы, длина которой зависит от выбранного типа печи и принимается по каталогу.

8.4.3. Расчет теплообменных аппаратов

Расчет включает три основных этапа:

выбор рациональной схемы регенерации тепла;

расчет теплообменников по выбранной схеме;

выбор типа теплообменника и конкретного аппарата по нормалям или ГОСТ.

Выбор рациональной схемы регенерации тепла преследует цель с максимальной степенью использовать тепло горячих потоков в процессе дистилляции нефти (т. е. повысить степень регенерации тепла) и сократить тем самым расход топлива.

При выборе такой схемы руководствуются обычно следующим:

число потоков нагреваемой нефти выбирается в зависимости от производительности установки и проходного сечения трубчатого пространства теплообменников, которые вначале принимаются по наиболее типичным для АВТ кожухотрубчатым теплообменникам;

по ходу теплообменников в области, где нефть предположительно будет нагрета до 120 – 140 °С, предусматривается установка электродегидраторов блока ЭЛОУ;

на участке от электродегидраторов до отбензинивающей колонны необходимо учитывать начало испарения нефти с учетом присутствия в ней, хотя и в малых количествах [0,15 – 0,2%(мас.)], воды, остающейся после блока ЭЛОУ;

для рационального использования тепла греющих потоков целесообразно составить их перечень с указанием температур и водных эквивалентов $W_в$ в кДж/(ч · К):

$$W_в = GC_p, \qquad (8.60)$$

где G – расход нефтепродукта, кг/ч, C_p – теплоемкость, кДж/(кг К)

Таким образом, *водный эквивалент* – это количество воды, эквивалентное по тепловому потоку часовому расходу нефтепродукта. Удобство оперирования этой величиной состоит в том, что с ее помощью можно прогнозировать изменение тем-

пературы в данном теплообменнике, используя известное соотношение:

$$(t_1' - t_1'')/(t_2'' - t_2') = W_{в2}/W_{в1}, \qquad (8.61)$$

где t_1' и t_1'' – начальная и конечная температуры греющей жидкости, °С; t_2' и t_2'' – то же, нагреваемой, °С; $W_{в1}$ и $W_{в2}$ – соответственно их водные эквиваленты.

Для проектируемой установки АВТ составляют перечень греющих теплоносителей (керосин, дизельное топливо, циркулирующее орошение, вакуумный газойль и др.) и нагреваемых потоков (нефть, остаток стабилизационной колонны и колонны вторичной перегонки) с указанием для них начальных температур t_1' и t_2' и водных эквивалентов $W_{в1}$ и $W_{в2}$. Затем распределяют греющие потоки, пользуясь значениями температур и соотношением (8.61). При этом следует иметь в виду, что некоторые греющие потоки теплоносителей могут быть использованы в двух или трех различных аппаратах схемы теплообмена. Например, ПЦО атмосферной колонны можно использовать вначале в ребойлере стабилизатора, а затем в одном из теплообменников для нагрева нефти и т. д.

Расчет теплообменников ведут общеизвестными методами путем решения системы двух уравнений – теплового баланса и теплопередачи:

$$Q = 0{,}95W_{в1}(t_1' - t_1'') = W_{в2}(t_2'' - t_2'), \qquad (8.62)$$

$$Q = kF\Delta t_{ср}^{л}. \qquad (8.63)$$

Целью расчета является нахождение поверхности теплопередачи F. Коэффициент теплопередачи k либо рассчитывают, либо принимают по справочным данным [16].

При расчете теплообменников, нагревающих нефть, необходимо учитывать падение давления по мере движения нефти. Для этого принимают средний перепад давлений $\Delta P_{то}$ на каждом теплообменнике (обычно он составляет от 20 до 30 кПа в зависимости от расхода нефти и типа теплообменного аппарата) и вычисляют давление на выходе сырьевого (нефтяного) насоса $P_{нс}$:

$$P_{нс} = P_{вс} + n_{то}\Delta P_{то} + \Delta P_{дг}, \qquad (8.64)$$

где $P_{вс}$ – давление в зоне ввода сырья (нефти) отбензинивающей колонны, кПа; $n_{то}$ – число теплообменников в одном потоке нефти; $\Delta P_{дг}$ – перепад давлений в электродегидраторах (10–20 кПа).

В последующем при расчете каждого из теплообменников, начиная от сырьевого насоса, давление на его выходе принимают с учетом принятого выше перепада давлений.

По мере повышения температуры в теплообменниках (по ходу нагрева нефти) и одновременного падения давления в одном из теплообменников после электродегидратора начинается испарение нефти, поэтому дальнейший расчет должен учитывать в уравнении (8.62) наличие паровой фазы. Процедура расчета в этом случае усложняется и должна включать следующие этапы.

Вначале решают уравнение (8.62) относительно t''_2 и при давлении на выходе данного теплообменника определяют температуру начала ОИ нефти по уравнению изотермы жидкой фазы:

$$\Sigma P_j x'_{нj} = P''_{то}, \qquad (8.65)$$

где $x'_{нj}$ – мольная доля j-го компонента нефти; P_j – давление насыщенного пара того же компонента при найденной температуре t''_2; $P''_{то}$ – давление на выходе рассчитываемого теплообменника

Если при t''_2 для данного теплообменника левая часть уравнения (8.65) меньше $P''_{то}$, то нефть на выходе из теплообменника полностью находится в жидкой фазе, поэтому переходят к расчету следующего теплообменника; если больше, то нефть испарена и необходимо определить долю отгона (если равенство, то t''_2 является температурой начала ОИ);

Если факт испарения нефти установлен, то при давлении $P''_{то}$ и t''_2 для данного теплообменника определяют с помощью ЭВМ долю отгона $e''_{то}$ и соответствующее ей количество паровой фазы (в кг/ч). После этого по уравнению, аналогичному (8.19), вычисляют парциальное давление нефтяных паров с учетом водяного пара, количество которого принимают равным количеству воды в нефти на выходе из электродегидраторов. Затем при этом парциальном давлении и t''_2 вновь определяют долю отгона на выходе из теплообменника $e''_{то(у)}$ (уточненную) и с ее учетом вновь решают уравнение (8.62), но уже относительно t'_1, и при необходимости уточняют значения $\Delta t^{л}_{ср}$ и F.

Для следующих теплообменников такую процедуру расчета повторяют. Учитывая громоздкость и трудоемкость таких расчетов, их удобно выполнять по специально составленной программе на персональной ЭВМ, используя вышеизложенную методику в качестве математической модели для составления алгоритма такой программы.

В объем технологических расчетов АВТ установки входит также расчет конденсаторов и концевых холодильников всех товарных дистиллятов и циркуляционных орошений, а также сепарационных емкостей – двухфазных (углеводороды – вода) и трехфазных (газ – углеводороды – вода).

Поскольку блок ЭЛОУ входит в систему теплообменников, то проводится также технологический расчет и этого блока, который включает:

выбор типа электродегидраторов;

определение числа электродегидраторов, параллельно включаемых в одной ступени (зависит от производительности по нефти);

выбор эффективного деэмульгатора и принятие его расхода (по литературным данным);

определение количества и схемы подачи промывной нефти;

составление технологической схемы блока.

Необходимые для этого материалы можно найти в работах [3], а также в [16].

8.5. КОНТРОЛЬ И АВТОМАТИЗАЦИЯ РАБОТЫ АВТ

Основная задача первичной перегонки нефти – получение из нее заданного ассортимента продуктов (дистиллятов) требуемого качества и с максимально возможным отбором от потенциала. В реализации этой цели значительную, если не основную, роль играет система контроля и автоматизации технологического процесса АВТ. Эта система включает следующие компоненты:

комплекс измерительных средств (приборов), фиксирующих значения важнейших параметров работы всех технологических аппаратов;

комплекс локальных средств регулирования и автоматического поддержания на заданном уровне значений параметров, определяющих нормальную и безопасную работу оборудования и технологии в целом;

щит (блок) управления установки, концентрирующий информацию по двум предыдущим компонентам системы и выдающий с помощью персонала или ЭВМ необходимые команды этим системам;

централизованную систему управления работой установки в целом на базе микропроцессорной техники, оптимизирующую технологические параметры отдельных ее блоков и обеспечивающую стабильную выработку продуктов заданного качества.

К числу важнейших параметров технологического процесса перегонки нефти на АВТ относятся: температура, расход пото-

ков (количество), давление (перепад давлений), уровень жидкости (или раздела жидких фаз), параметры электрических машин (напряжение, ток), параметры качества нефти и получаемых дистиллятов (плотность, вязкость, температура вспышки и др.).

В схемах автоматизации и мнемосхемах щитов управления все эти параметры имеют общепринятые обозначения, которые приведены ниже [22]:

Параметр	Обозначение	Функции	Обозначение
Плотность	*D*	Показания (индикация)	*I*
Расход	*F*	Регистрация	*R*
Температура	*T*	Регулирование	*C*
Давление	*P*	Сигнализация	*A*
Уровень	*L*	Включение-отключение	*S*
Вязкость	*V*	(переключение)	
Электрические величины	*E*	Ручное воздействие	*H*
Состав (концентрация)	*Q*		

Уточняющие обозначения

Разность (перепад)	– *d*
Соотношение (дробь)	– *f*
Суммирование по времени	– *q*

Обозначения на схеме пишутся в кружке (в верхней его половине), причем если измерение производится по месту установки измерительного средства (термопары, манометра и т. д.), то обозначения не подчеркиваются линией, а в тех случаях, когда измерение передается на щит аппарата, они подчеркиваются.

Системы регулирования важнейших параметров в режиме их стабилизации по времени (температуры, расходы, давления, уровни) реализуются чаще всего с использованием достаточно простых схем и измерительных средств. На рис. 8.26 дана простейшая схема регулирования температуры нагрева технологического потока в трубчатой печи. Схема включает два элемента – стабилизацию расхода потока на входе в печь и стабилизацию его температуры на выходе из печи.

Расход потока регулируется по импульсу расходомера (диафрагмы) с передачей сигнала на исполнительный механизм – клапан-регулятор.

Регулирование температуры производится по импульсу от термопары, установленной на выходе потока из печи с воздействием на расход топлива, подаваемого в топку печи. Такая система обладает значительной инерцией (запаздыванием) и в большинстве случаев в ней используются корректирующие импульсы (например, по температуре дымовых газов на выходе из радиационной камеры топки печи).

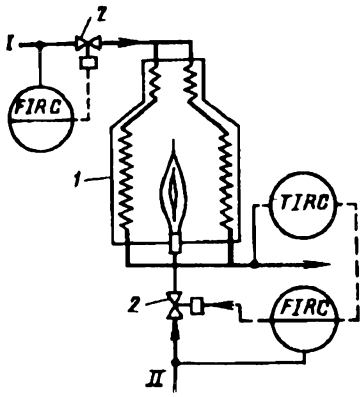


Рис. 8.26. Схема регулирования нагрева сырья в печи:
I – печь; *2* – регулирующие клапаны; *I* – нагревательный поток; *II* – топливо к форсункам

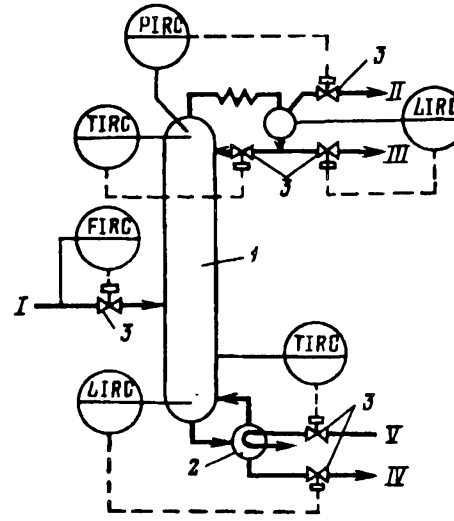


Рис. 8.27. Схема регулирования параметров простой ректификационной колонны:
1 – колонна; *2* – ребойлер; *3* – регулирующие клапаны: *I* – сырье колонны; *II* – углеводородный газ; *III* – ректификат; *IV* – остаток; *V* – греющий теплоноситель

Более сложным объектом регулирования (а тем более – автоматизации) является ректификационная колонна. На рис. 8.27 показан наиболее простой случай регулирования параметров ректификационной колонны, разделяющей сырье на два продукта – верхний (ректификат) и нижний (остаток) и имеющей подвод тепла внизу через кипятильник (ребойлер). Примерами таких колонн на АВТ являются колонны стабилизации и вторичной перегонки бензина.

В этом случае обязательно стабилизируется расход сырья колонны, причем если нагрев сырья данной колонны производится в печи (по схеме рис. 8.26), перед колонной стабилизация расхода сырья не дублируется. Три параметра регулируются на верху колонны. Температура паров, уходящих сверху колонны (и, соответственно, температура конца кипения ректификата), регулируется расходом орошения, т. е. изменением кратности орошения. Если эту температуру необходимо поддерживать стабильной, то система регулирования любое колебание температуры паров устраняет изменением подачи орошения: при повышении температуры от заданной увеличивает подачу орошения, и наоборот.

В некоторых случаях наряду с температурой паров на верху колонны контролируется и регулируется их состав (например,

углеводородный состав паров сверху колонны стабилизации бензина с помощью хроматографа). В этом случае сигнал к исполнительному механизму на подаче орошения поступает от хроматографа в зависимости от концентрации нежелательных углеводородов (например, пентанов) в парах.

Давление на верху колонны поддерживается регулированием сброса газов из сепаратора, а уровень бензина в последнем поддерживается регулированием откачки бензина. По такому же принципу регулируется постоянство уровня внизу колонны.

Качество остатка колонны (по температуре начала кипения или примесям легкокипящих углеводородов) регулируется изменением интенсивности теплоподвода в ребойлере путем уменьшения или увеличения подачи в него теплоносителя. Импульсом для этого обычно является температура на одной из нижних тарелок колонны или сигнал хроматографа на потоке откачиваемого из ребойлера остатка. Следует, однако, заметить, что изменение теплоподвода внизу колонны изменяет тепловой баланс колонны в целом и автоматически ведет к изменению режима всей колонны. Так, например, если облегчается состав остатка колонны и система регулирования увеличивает подвод тепла в ребойлере, одновременно должен соответственно увеличиваться отвод тепла из колонны.

В показанном на рис. 8.27 случае тепло отводится из колонны только острым орошением на верху колонны, и поэтому должна увеличиться подача этого орошения. В свою очередь, увеличение подачи орошения позволяет понизить температуру паров на верху колонны и снизить соответственно температуру конца кипения ректификата (или концентрацию в нем тяжелых углеводородов). Таким образом, воздействие на подвод тепла в колонну способствует изменению всего массообменного процесса по колонне в целом и четкости ректификации в частности. Эта сложная взаимозависимость учитывается при автоматизации работы колонны, в схемах которой взаимное влияние параметров и импульсов регулирования корректируется, а также учитываются динамические (инерционные) свойства объекта регулирования.

Более сложную задачу представляет собой регулирование параметров работы нефтеперегонных колонн АВТ – атмосферной и вакуумной, имеющих боковые отводы дистиллятов и не имеющих теплоподвода внизу колонн.

Регулирование температуры, давления и уровня в сепараторе на верху колонны для атмосферной колонны производится аналогично схеме, показанной на рис. 8.27. Некоторые отличия имеются в регулировании температуры и давления на верхуваку-

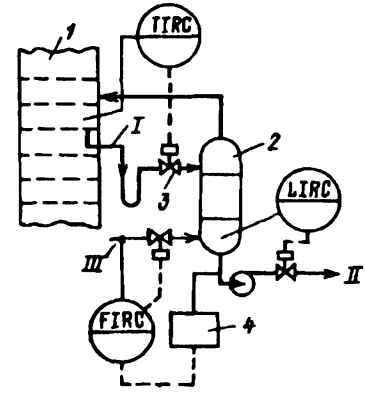


Рис. 8.28. Схема регулирования отбора и качества бокового дистиллята:
1 – колонна; *2* – стриппинг; *3* – регулирующий клапан; *4* – анализатор качества потока (температура вспышки или начала кипения); *I* – флегма в стриппинг; *II* – боковой дистиллят; *III* – водяной пар

умной колонны. Поскольку острое холодное орошение в эту колонну не подается, то температурный импульс от термопары на верху колонны подается на клапан, регулирующий расход верхнего циркуляционного орошения, изменением которого поддерживается заданная температура.

Давление в вакуумной колонне ниже атмосферного (вакуум), поэтому для поддержания его стабильным импульс от измерителя вакуума подается на клапан, регулирующий расход эжектирующего водяного пара.

Особо следует остановиться на системах регулирования качества боковых дистиллятов, отбираемых через стриппинги (рис. 8.28). В этом случае на перетоке флегмы из колонны в стриппинг клапан поддерживает расход по температуре паров над тарелкой вывода флегмы. Если эта температура растет (повышается температура конца кипения флегмы, отводимой в стриппинг), то расход флегмы должен быть уменьшен, при этом возрастет количество флегмы, поступающей на нижележащие тарелки в колонне (увеличение флегмового числа), и температура паров вернется к заданному значению.

Уровень в стриппинге поддерживается как обычно – по количеству откачиваемого продукта. Качество последнего по начальным фракциям [начало кипения, точка выкипания 10%(об.), температура вспышки] регулируется подачей отпаривающего агента (водяного пара), клапан которого управляется от расходомера *F* и корректируется по импульсу от анализатора соответствующего показателя качества (позиция *4* на рис. 8.28). Блок-схема одного из таких анализаторов АКТК-20 [анализ температуры начала кипения и выкипания 10%(об.)] показана на рис. 8.29. Импульс на исполнительный механизм подается от регулирующего потенциометра КСП-4.

Внизу атмосферной и вакуумной колонны АВТ регулируется лишь уровень остатка, а расход отпаривающего агента (водяного пара) стабилизируется по расходу на определенном заданном уровне. Корректировать этот расход по качеству остатка здесь не представляется возможным из-за отсутствия оперативных датчиков качества.

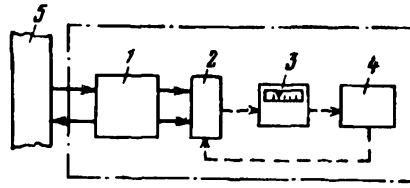


Рис. 8.29. Блок-схема анализатора в потоке АКТК-20:
1 – блок отбора и подготовки пробы, *2* – анализатор пробы, *3* – регулирующий потенциометр; *4* – панель блокировки; *5* – технологический трубопровод

Возможно использовать в качестве косвенного показателя начала кипения остатка температуру его внизу колонны, и в зависимости от нее регулировать расход водяного пара на отпарку, однако такие схемы встречаются редко.

Существует большое число разнообразных средств измерения и автоматизации для технологических процессов нефтепереработки [23], некоторые из которых приведены ниже:

	Наименование	Выполняемая функция	Марка
1.	Агрегативные комплексы температур кипения	Определение точки выкипания 70%(об) и температуры конца кипения	АКТК-10
		Определение точек начала кипения и 10%(об.)	АКТК-20
		Определение температуры вспышки	КТТК
2.	Анализатор вспышки	Определение температуры вспышки	АВН-80
3.	Автоматический анализатор застывания нефтепродуктов	Определение температуры застывания в интервале +5 ÷ – 40 °С	АКМ-71В
4.	Анализатор кинематической вязкости	Определение вязкости в потоке	АКВ-1
5.	Промышленный автоматический рефрактометр	Измерение относительной оптической плотности	РП-3В
6.	Автоматический колориметр	Измерение цвета нефтепродуктов	СП-1В
7.	Промышленные хроматографы состава газов, паров и жидкостей	Определение углеводородного состава в потоке	"Нефтехим-СКЭП" Микрохром-К и др.
8.	Уровнемеры различного назначения	Поплавковые	УП-1, УП-2 и др.
		Электрические дистанционные	УЭД-8М
		Регуляторы раздела фаз (бензин – вода, нефть – вода)	"Фаза-70"
9.	Плотномеры	Определение плотности нефтепродуктов в потоке	ДПВ
10.	Расходомеры	Индикаторы и регистраторы расхода газов и жидкостей	
		Счетчики количества по времени	

На установках АВТ, построенных до середины 1980-х годов, вся измеряемая информация и регулирующие приборы сосредоточивались на центральном пульте управления, размеры которого достигали 10 – 15 м по периметру.

С началом широкого использования в промышленности микропроцессорной техники отпала необходимость во многих регулирующих потенциометрах,и габариты пульта управления установками сократились в 4 – 5 раз. Кроме того, на большинстве современных установок АВТ имеются управляющие ЭВМ, в память которых поступает вся текущая информация от первичных измерительных приборов, и с этой информацией ЭВМ работает обычно в двух режимах – в режиме советчика и в режиме оптимизации процесса. В первом случае обработанная информация выдается периодически или по вызову оператора на дисплей (или печатается) и оператор на основе ее принимает субъективное решение по корректировке режима в область его оптимизации.

В режиме оптимизации ЭВМ работает реже, и то не по всей АВТ в целом, а по отдельным ее технологическим блокам (ЭЛОУ, блок печей и др.). Это связано с тем, что для оптимального управления необходима математическая модель процесса и на ее основе – алгоритм управления. Сложность же математического описания тепловых, гидромеханических и массообменных процессов, составляющих основу технологии первичной перегонки нефти, не позволяет в большинстве случаев разработать такой комплексный алгоритм.

Особое место в контроле работы АВТ занимает аналитический контроль качественных показателей сырья и конечных продуктов. Кроме анализаторов качества в потоках, о которых было упомянуто выше и которые используются в целях регулирования и стабилизации качественных показателей во времени, существует система периодического лабораторного контроля этих показателей. Он используется как для целей управления технологией (ее корректировки), так и для окончательной паспортизации конечных продуктов переработки нефти на АВТ.

Ниже кратко приводится перечень и назначение основных анализов лабораторного контроля сырья и конечных продуктов.

Нефть, поступающая из сырьевого парка, анализируется один раз в сутки или по каждому резервуару, если в течение суток нефть берется из нескольких резервуаров. Для анализа берут среднюю по высоте резервуара пробу нефти и в ней определяют:

содержание воды и минеральных солей;

содержание растворенного газа;

фракционный состав.

Последний обычно определяют по ГОСТ 2177–81 до 300 °С, однако с разработкой методики определение состава нефти до

560 – 580 °С в аппарате АРТ (см. гл. 2) появилась возможность более точного оперативного контроля за составом нефти в широком интервале температур ее кипения и соответственно контроля потенциального содержания в ней суммы светлых дистиллятов.

Кроме анализа нефти в резервуарах не менее одного раза в сутки контролируется содержание воды и минеральных солей в нефти на выходе из последнего электродегидратора блока ЭЛОУ.

Углеводородный газ на АВТ получают как низкого давления (II на рис. 8.11), так и высокого давления в стабилизационной колонне *III*. В обоих случаях газ получают в результате физической стабилизации бензина II или сжиженного газа, и поэтому четкость его выделения невысока. Если на установке нет поточного хроматографа для определения углеводородного состава этих газов, а также сжиженного газа *IV*, то анализ их состава выполняют периодически в лаборатории.

Бензиновые фракции с блока вторичной перегонки бензина анализируют в лаборатории с установленной технологическим регламентом периодичностью, определяя при этом плотность, фракционный состав по ГОСТ 2177–81 и, в некоторых случаях, – групповой химический состав.

Керосиновая фракция *X* в зависимости от качества перерабатываемой нефти может вырабатываться как топливо ТС-1, как осветительный керосин или как арктическое дизельное топливо.

В каждом из этих случаев текущий лабораторный контроль показателей качества будет включать свой набор показателей, регламентируемых стандартами на вышеуказанные нефтепродукты. Так, для топлива ТС-1 это плотность, фракционный состав и кинематическая вязкость. Для керосина осветительного – это плотность, выход фракций до 270 °С и температура перегонки 98%(об.), высота некоптящего пламени. Для арктического дизельного топлива – это плотность, температура выкипания 50 и 96%(об.), кинематическая вязкость, температуры вспышки и застывания. Поскольку все эти нефтепродукты получают на АВТ как товарные, то по заполнении ими резервуаров в товарном парке на определенную партию должен быть составлен паспорт качества. Для этого в лаборатории отбирают среднюю для данной партии нефтепродукта пробу и проводят ее анализ в полном объеме показателей, регламентированных соответствующими стандартами (ГОСТ 10227–88 для ТС-1, ГОСТ 305–82 для дизельного топлива и ОСТ 38.01407–86 для осветительного керосина).

Дизельное топливо (*XI* на рис. 8.11) также в зависимости от качества нефти и варианта получаемого керосина, о котором

сказано выше, может быть либо товарным топливом, либо компонентом одной из марок товарного дизельного топлива. В любом случае текущий лабораторный контроль ведут по показателям, указанным выше для арктического топлива, а полный анализ для паспорта производят в случае, если топливо на АВТ вырабатывается товарным.

Вакуумный газойль (*XVI*) является промежуточным продуктом: после АВТ он подвергается очистке и служит исходным сырьем установок каталитического крекинга. В связи с этим контроль качества этого дистиллята ведут по тем показателям, которые определены требованиями к сырью процесса каталитического крекинга. К этим показателям относятся плотность, содержание серы, содержание смол, коксуемость, содержание азота. В некоторых случаях контролируют фракционный состав по содержанию фракций до 350 °С и по температуре конца кипения. Анализы обычно проводят для наработанной партии вакуумного газойля, сдаваемой (на этом же заводе или отправляемой на другой завод) на установку каталитического крекинга.

В тех случаях, когда нефть перерабатывается по масляному варианту и вместо широкой фракции газойля 350 – 500 °С в вакуумной колонне получают 2 масляных дистиллята, перечень анализов их качества несколько иной – плотность, вязкость, содержание серы, температура застывания, содержание парафина.

Гудрон может быть использован для разных целей, например как готовый битум (если нефть позволяет получать такой продукт), как сырье для получения нефтяного кокса, как компонент котельных или печных топлив и, наконец, как исходный продукт для получения остаточного базового масла. В каждом из перечисленных случаев направления переработки гудрона определяют соответствующий набор показателей его качества.

Глава 9

ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА, ОЧИСТКА И ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ДИСТИЛЛЯТОВ АВТ

Дистилляты, вырабатываемые из нефти на установках АВТ (кроме топлива ТС-1 или осветительного керосина), подвергают обычно дальнейшей переработке. Она может заключаться в их повторной (вторичной) перегонке с целью разделения на более узкие фракции, очистке от вредных примесей или нежелательных групп углеводородов либо в облагораживании химического

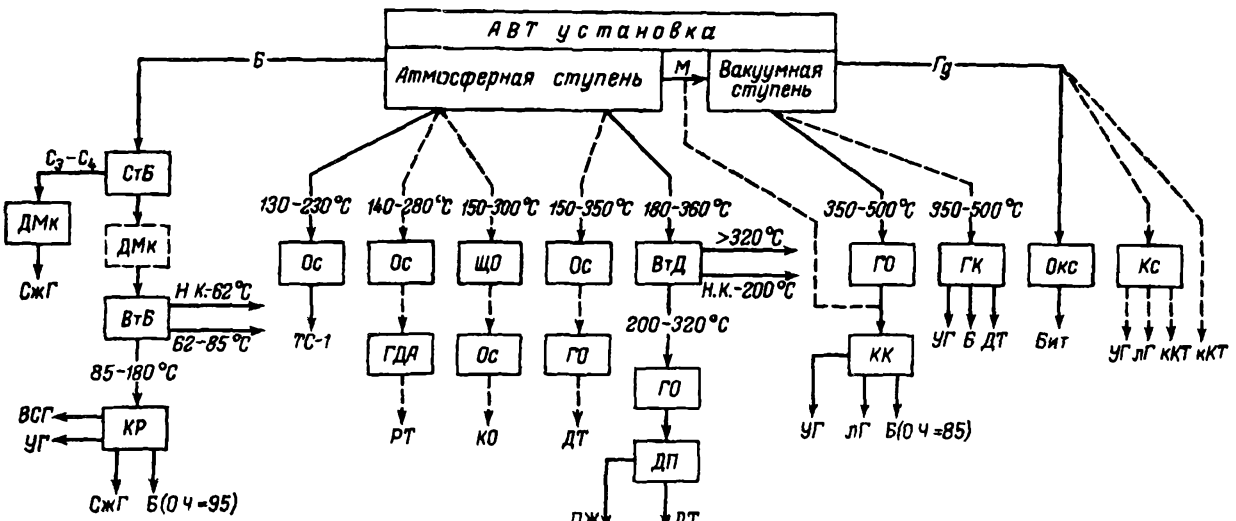


Рис 9 1 Направления и процессы очистки, облагораживания и глубокой переработки дистиллятов АВТ

процессы СтБ – стабилизация бензина, ДМк – демеркаптанизация, ВтБ, ВтД – вторичная перегонка бензина и дизельного топлива, КР – каталитический риформинг, Ос – осушка, ЩО – щелочная очистка, ГО – гидроочистка, ГДА – гидродеароматизация, ДП – депарафинизация, КК – каталитический крекинг, ГК – гидрокрекинг, Окс – окисление, Кс – коксование, продукты УГ – углеводородный газ, ПЖ – парафин жидкий, ВСГ – водородсодержащий газ, лГ – легкий газойль, СжГ – сжиженный газ, М – мазут, Б – бензин, Гд – гудрон, ТС-1, РТ – реактивные топлива, кКТ – компонент котельного топлива, КО – керосин осветительный, Бит – битум, ДТ – дизельное топливо

состава с целью придания дистиллятам определенных свойств или получения новых, отличных по химическому составу нефтепродуктов.

На рис. 9.1 схематично показаны направления очистки, облагораживания и глубокой переработки дистиллятов АВТ, дающие представления о переработке этих дистиллятов в конечные продукты. Пунктирными линиями здесь указаны возможные варианты получаемых на АВТ дистиллятов и их переработки, зависящие от качества перерабатываемой нефти (малосернистая или сернистая, легкая или тяжелая, парафинистая или высокоароматизованная и т. д.).

В настоящей главе даны краткие сведения о всех этих процессах и общее, но полное представление о месте АВТ в общей технологической схеме нефтеперерабатывающего завода. Рассмотрены три группы процессов – вторичная перегонка дистиллятов, их очистка и облагораживание химического состава термокаталитическими методами.

9.1. ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА ДИСТИЛЛЯТОВ

9.1.1. Вторичная перегонка бензина

Бензин, получаемый непосредственно из нефти на АВТ, имеет два существенных недостатка: он нестабилен, т. е. содержит много легких углеводородов до бутанов, и по своему химическому составу не отвечает требованиям к товарным бензинам (главным образом по октановому числу). Поэтому его подвергают стабилизации и разделяют на фракции, из которых в последующем получают требуемый компонент товарных бензинов.

Стабилизацию бензина осуществляют непосредственно на АВТ, как это было показано в гл. 8 (см. рис. 8.11). Ректификационная колонна стабилизации бензина (рис. 9.2) имеет небольшой диаметр (1,2–1,6 м), причем та часть колонны, которая расположена над вводом сырья, имеет иногда диаметр меньше, чем отгонная ее часть, так как количество паровой фазы значительно меньше, чем жидкой. Число тарелок в такой колонне – 35–40. Нестабильный бензин до поступления в колонну нагревают в теплообменниках до 80–85 °С. При давлении в колонне 0,6–0,7 МПа температура паров наверху – около 60 °С, а внизу – 130–140 °С. Тепло внизу колонны подводится через ребойлер, где в качестве теплоносителя используют водяной пар или один из горячих потоков АВТ (например, циркуляционное орошение атмосферной колонны).

Верхним продуктом является в этой колонне газовая головка бензина – углеводороды C_1–C_4 в количестве 3,5–4% (мас.) от

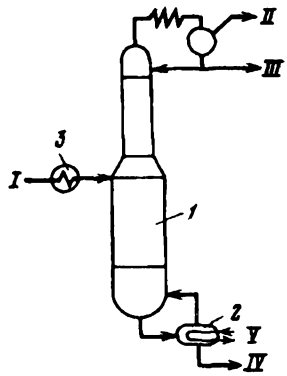


Рис. 9.2. Схема стабилизации бензина на АВТ:
1 – колонна стабилизации; *2* – ребойлер, *3* – теплообменник, *I* и *IV* – нестабильный и стабильный бензины; *II* – углеводородный "сухой" газ; *III* – сжиженный газ; *V* – водяной пар

исходного нестабильного бензина, причем небольшую часть этой головки отбирают в виде несконденсированного сухого газа C_1–C_2, а остальную – в виде сжиженного газа C_3–C_4 с небольшой примесью пентанов.

Остаточным продуктом колонны стабилизации является стабильный бензин, в котором отсутствуют углеводороды C_1–C_3 и сведено к минимуму содержание бутанов.

Вторичная перегонка бензина после его стабилизации предназначена для получения узких фракций, служащих сырьем для установок каталитического риформинга (ароматизации).

Существует два типа установок каталитического риформинга – для получения высокооктанового бензина и для получения чистых ароматических углеводородов – бензола, толуола и ксилолов.

При вторичной перегонке бензина для первого из этих двух типов установок риформинга от него отгоняют легкую фракцию до 85 °С, а широкую бензиновую фракцию 85–180 °С (или 85–160 °С) направляют на риформинг.

Блок вторичной перегонки стабильного бензина в одной ректификационной колонне на две такие фракции был приведен на рис. 8.11. Существуют также отдельные установки с двумя колоннами (рис. 9.3), где головная фракция еще разделяется на две фракции – н. к. – 62 °С, направляемую далее на изомеризацию, и фракцию 62–85 °С, используемую как растворитель (петролейный эфир).

Для установок каталитического риформинга, предназначенных для получения ароматических углеводородов, бензин разделяют на более узкие фракции (концентраты углеводородов C_6, C_7 и C_8), имеющие пределы кипения 85–120, 120–140 и 140–180 °С.

Схема установки вторичной перегонки бензина для получения таких фракций показана на рис. 9.4. В начальной своей части она аналогична схеме на рис. 9.3, но включает еще одну колонну для получения из широкой фракции 85–180 °С указанных выше узких фракций. Технологические показатели работы колонн вторичной перегонки бензина одной из промышленных

Рис. 9.3. Схема двухступенчатой вторичной перегонки бензина:

1, 4 – ректификационные колонны; *2* – ребойлеры; *3* – теплообменники; *I* – стабильный бензин; *II* – углеводородный газ; *III* – головка бензина 30–85 °С; *IV* – фр. 30–62 °С; *V* – фр 62–85 °С; *VI* – фр. 85–180 °С

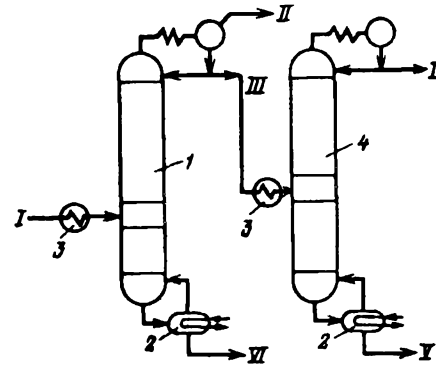
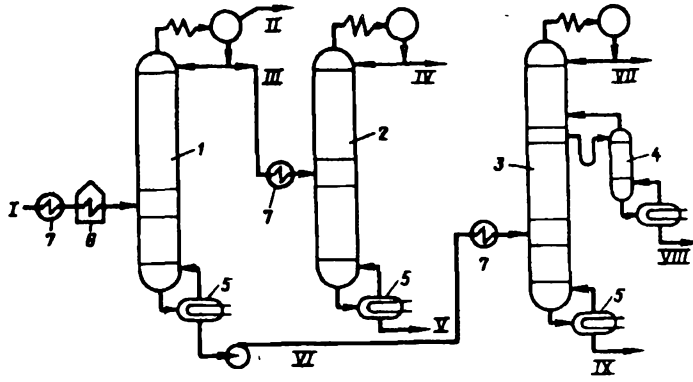


Рис. 9.4. Схема 3-ступенчатой вторичной перегонки бензина:

1, 2, 3 – ректификационные колонны; *4* – стриппинг; *5* – ребойлеры; *6* – печь; *7* – теплообменники; *VII* – фр 85–120 °С; *VIII* – фр. 120–140 °С; *IX* – фр. 140–180 °С. Остальные обозначения – см. рис. 9.3



установок (индекс 22-4), работающих по такой схеме, приведена ниже:

Показатель	Колонны		
	1	*2*	*3*
Давление наверху, МПа	0,3	0,2	0,05
Температура, °С:			
паров наверху	104	78	105
жидкости внизу	170	122	168
на входе в стриппинг	–	–	130
Выход дистиллятов, % (мас.) на исходный бензин *I*:			
фракция н. к. – 62 °С	–	10,6	–
" 62–85 °С	–	14,4	–
" 85–120 °С	–	–	23,2
" 120–140 °С	–	–	17,2
" 140–180 °С	–	–	33,9

Диаметры колонн – 2,2–3,8 м, число тарелок в колоннах – 50–60. В последнее время сырьем установок каталитического риформинга для получения ароматических соединений также стали использовать широкую бензиновую фракцию 85–180 °С, а

ректификации в этих случаях подвергают сумму ароматических углеводородов C_6–C_8, экстрагированных из продуктов реакции. Поэтому установки вторичной перегонки бензина, типа показанной на рис. 9.4, стали использовать реже, и бензин подвергают перегонке по упрощенной схеме (см. рис. 9.3).

9.1.2. Вторичная перегонка дизельного топлива

В начале 70-х годов интенсивно стала развиваться технология адсорбционного выделения из дизельных топлив *н*-алканов C_{12}–C_{18} (жидкий парафин), предназначенных для микробиологического синтеза белкового вещества, а также для производства высококачественных моющих средств. Такая технология рассчитана на фракцию 200–320 °С (или более узкую 220–305 °С), для получения которой дизельное топливо потребовалось подвергать вторичной перегонке

Установки вторичной перегонки дизельного топлива построены в СНГ на всех нефтезаводах, где имеются установки адсорбционного выделения жидкого парафина методом "Парекс" (всего 12 заводов).

Все они представляют собой одну ректификационную колонну со стриппингом (рис. 9.5), что позволяет разделить дизельное топливо на легкую головную фракцию до 200 °С, основную целевую фракцию (200–320 °С) и остаток, кипящий выше 320 °С.

Подробные данные о работе большинства таких промышленных установок приведены в [24], а в табл. 9.1 и 9.2 даны проектные показатели их работы и качества продуктов, а также фактические показатели по двум заводам.

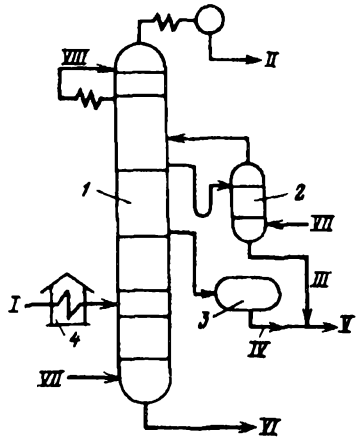


Рис 9.5 Схема вторичной перегонки дизельного топлива в одной колонне

1 – ректификационная колонна, *2* – стриппинг, *3* – емкость, *4* – печь, *I* – исходное дизельное топливо 180–360 °С, *II* – фр 180–200 °С, *III*, *IV* – легкий и тяжелый компоненты целевой фракции, *V* – целевая фр 200–315 °С, *VI* – остаток выше 315 °С, *VII* – водяной пар, *VIII* – ВЦО

Видно, что для разделения дизельного топлива на указанные три фракции его приходится нагревать в печи до 300–320 °С и испарять при этом на 60–75% (мас.) в зависимости от фракционного состава. Проектом предусматривался выход целевой фракции 78%, однако фактиче-

Таблица 9.1. **Технологический режим работы установки**

Показатели	Проект	Фактические показатели	
		Мозырский НПЗ	Сызранский НПЗ
Температура, °С:			
дизельного топлива на входе в колонну	300	316	321
паров на верху колонны	195	120	115
выхода легкого компонента целевой фракции из колонны	216	245	231
выхода тяжелого компонента целевой фракции из колонны	264	290	274
внизу колонны	272	292	257
Давление наверху колонны, кПа	115	125	103
Выход продуктов, % (мас.) от исходного дизельного топлива:			
головной фракции	4,4	2,6	9,5
легкого компонента	50,0	45,0	49,5
тяжелого компонента	28,1	24,3	
остатка перегонки	17,5	28,1	41,0
Количество водяного пара, % на сырье колонны:			
вниз колонны	1,6	–	0,7
в стриппинг	0,3	0,2	0,2
Число тарелок (клапанные прямоточные):			
в укрепляющей части	30	41*	25**
в отгонной части	6	6	5
в стриппинге	5	7	6

*Диаметр колонны 5,5 м (отгонная часть – 2,2 м);
**Диаметр колонны 3,6 м (отгонная часть 2,0 м).

ский отбор ее оказался ниже (69,3 и 49,5%), поскольку фактически перегоняемое дизельное топливо отличалось по составу от проектного.

Пределы выкипания целевой фракции (табл. 9.2) во всех случаях были примерно одинаковыми и не выходили за границы 200–318 °С. Различным был химический состав дизельных топлив и соответственно конечных продуктов по содержанию *н*-алканов (определяющих выход жидкого парафина) и ароматических углеводородов.

Поскольку содержание серы в целевой фракции высоко (0,86 и 0,7%), перед процессом "Парекс" во всех случаях предусматривается очистка от серы до 0,01%.

Для того чтобы придать схеме перегонки дизельного топлива большую гибкость и обеспечить более полный отбор от потенциала целевой фракции, была предложена схема двухколонной установки [89], показанная на рис. 9.6. По этой схеме основная

Таблица 9 2. **Показатели качества исходного дизельного топлива и продуктов его перегонки**

Показатель	По проекту				Мозырский НПЗ				Сызранский НПЗ			
	дизельное топливо	фракции, °С			дизельное топливо	фракции, °С			дизельное топливо	фракции, °С		
		до 200	200–320	выше 320		до 200	200–320	выше 320		до 200	200–320	выше 320
Плотность ρ_4^{20}	0,826	0,767	0,823	0,872	0,840	0,771	0,831	0,871	0,829	0,759	0,821	0,851
Фракционный состав (по ГОСТ 2177–82), °С:												
начало кипения	165	134	203	330	192	97	205	286	192	101	200	261
выкипает 10% (об.)	191	141	214	338	219	133	227	311	216	121	221	281
" 50% (об.)	255	151	251	351	273	164	256	339	261	145	244	311
" 90% (об.)	343	163	301	–	342	198	295	–	324	179	284	–
конец кипения	>360	178	318	>360	360	227	316	360	336	193	317	340
Температура вспышки, °С	47	23	78	173	72	–	82	–	64	–	82	–
Содержание, % (мас.):												
н-алканов	–	–	19	–	16	19	15	9	18	–	18	–
ароматических углеводородов	–	–	27	–	28	18	27	39	–	–	21	–
серы	0,7	–	0,57	–	0,9	0,1	0,86	1,5	0,88	–	0,7	1,24

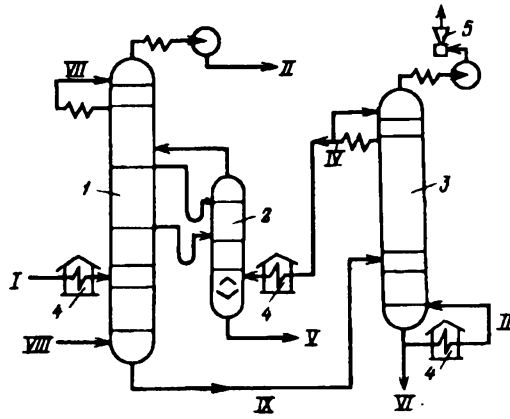


Рис. 9.6. Схема двухколонной вторичной перегонки дизельного топлива:
1 – основная колонна; *2* – отгонная колонна; *3* – вакуумный испаритель; *4* – печь; *5* – эжектор; *III* – горячая струя; *IX* – фр. выше 300 °С. Остальные обозначения – см. рис. 9.5

колонна со стриппингом аналогична изображенной на рис. 9.5, за исключением того, что оба компонента целевой фракции направляются в один общий стриппинг, но на разные тарелки. Остаток основной колонны в этом случае направляется в вакуумный испаритель, где сверху отбирается тяжелый компонент целевой фракции, который нагревается в печи и подается в низ стриппинга в качестве дополнительного источника тепла для отпарки легкокипящих фракций.

Ниже приведены расчетные показатели работы двухколонной установки вторичной перегонки дизельного топлива:

Показатель	Основная колонна	Отгонная колонна (стриппинг)	Вакуумный испаритель
Давление, кПа	110	114	13
Температура, °С:			
паров на верху колонны	115	231	90
сырья на входе в колонну	320	229/281*	266
внизу колонны	317	242	281
выхода тяжелого компонента целевой фракции (ВЦО)	–	–	220
входа тяжелого компонента целевой фракции в стриппинг	–	300	–
Количество, % от исходного дизельного топлива:			
головной фракции *II*	3,5	–	–
остатка основной колонны *IV*	46,5	–	–
тяжелого компонента *V*	–	–	19,5
целевой фракции *III*	–	69,5	
остатка вакуумного испарителя *VI*	–	–	27
Число тарелок**	40/0	8/8	25/8

*Верхний и нижний потоки.
**Числитель – общее число в колонне, знаменатель – в том числе в отгонной части.

9.2. ОЧИСТКА ДИСТИЛЛЯТОВ

9.2.1. Щелочная и кислотная очистки

Очистка прямогонных нефтяных дистиллятов **раствором щелочи (щелочная очистка)** позволяет удалить из них кислые органические соединения (нафтеновые кислоты, фенолы), легкие сернистые соединения (сероводород, низшие меркаптаны), а также остатки серной кислоты, если перед этим дистиллят подвергался кислотной очистке. Очистка осуществляется смешением нефтепродукта с 15–20%-м водным раствором гидроксида натрия (едкого натра), за счет химического взаимодействия которого с указанными выше нежелательными примесями последние нейтрализуются:

$$R—COOH + NaOH \rightarrow R—COONa + H_2O;$$
$$R—SH + NaOH \rightarrow R—SNa + H_2O;$$
$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Принципиальная схема очистки щелочным раствором приведена на рис. 9.7.

Очистка включает три ступени На первой ступени в смесителе *2* интенсивно перемешиваются нефтепродукт и водный раствор щелочи В результате контакта протекают указанные выше реакции нейтрализации, затем эта смесь отстаивается в отстойнике *3*. Раствор щелочи насосом возвращается вновь в смеситель *2*, а нефтепродукт выходит сверху отстойника и смешивается со свежей водой, с тем чтобы отмыть от него остатки щелочи, унесенной из отстойника *3*. В следующем отстойнике *5* вода, загрязненная отмытой щелочью, уходит снизу в систему очистки сточных вод, а нефтепродукт поступает в электроводоотделитель *6*, назначение которого – глубокое удаление эмульгированной воды, вынесенной из отстойника *5* (т. е глубокая осушка нефтепродукта)

Как следует из приведенных выше реакций, нейтрализация примесей сопровождается образованием воды, и за счет этого раствор щелочи постепенно снижает свою концентрацию ("разбавляется"). Поэтому щелочной раствор в системе периодически заменяют.

Щелочной очистке подвергают обычно сжиженные нефтяные газы (пропан–бутан–пентаны) и светлые дистилляты (бензин, керосины и дизельные топлива).

Расход щелочи [в % (мас.)] на очистку этих продуктов составляет (в зависимости от состава и количества в них примесей):

сжиженные газы – 0,1–1,0;

керосин осветительный – 0,01–0,05;

дизельное топливо – 0,01–0,05.

Процесс щелочной очистки технологически очень прост, но обладает двумя существенными недостатками: достигаемая глу-

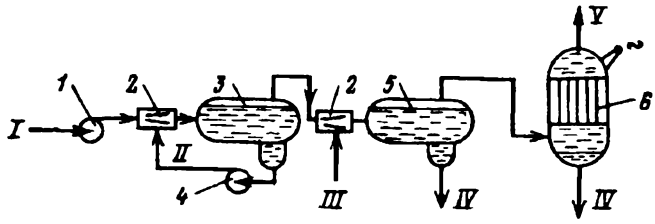


Рис. 9.7. Схема щелочной очистки топлив:

1 – насос; *2* – смесители; *3* – щелочной отстойник; *4* – щелочной насос; *5* – водный отстойник; *6* – электроразделитель; *I* и *V* – исходное и очищенное топливо; *II* – щелочь; *III*, *IV* – свежая и отработанная вода

бина очистки обычно невелика (особенно по меркаптанам), и в процессе образуется загрязненный щелочью водный сток, очистка которого представляет непростую задачу.

Очистка нефтепродуктов **серной кислотой (сернокислотная очистка)** обычно используется для того, чтобы удалить из них определенное количество ароматических углеводородов и довести их содержание до норм, регламентированных стандартами на товарный нефтепродукт. К таким нефтепродуктам, в которых ограничивается содержание ароматических углеводородов, относятся осветительные керосины, бензины-растворители и жидкий парафин.

Удаление ароматических углеводородов происходит **за счет** их сульфирования:

$$C_7H_8 + H_2SO_4 \rightarrow C_7H_7HSO_3 + H_2O.$$

Реакция также сопровождается образованием молекулы воды, т. е. "раскислением" используемой кислоты и переходом в кислоту части органического вещества (сульфированных ароматических соединений). Это ведет к быстрой отработке кислоты и также требует периодической ее замены. В зависимости от того, какой нефтепродукт очищается и до какой глубины (по содержанию остающейся "ароматики"), используют кислоту от 92 до 98% или олеум. Расход кислоты [в % (мас.)] при очистке составляет:

осветительный керосин – 0,03–0,06;
бензин-растворитель – 9–15;
жидкий парафин – 7,5–15.

9.2.2. Демеркаптанизация

Меркаптаны относятся к наиболее коррозионно-активным сероорганическим соединениям, обладают очень сильным и неприятным запахом и токсичны. Поэтому во всех светлых нефтепродуктах, где они могут содержаться, устанавливается строго

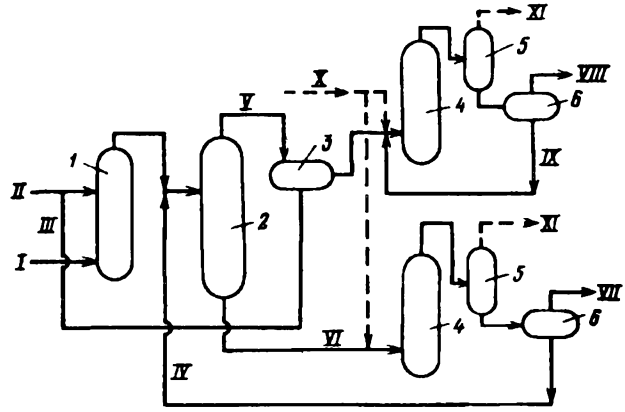


Рис. 9 8. Схема процесса "Мерокс"

1 – колонна защелачивания; *2* – экстракционная колонна; *3* – щелочной отстойник; *4* – окислительные колонны, *5* – газосепараторы, *6* – отстойники; *I* и *VIII* – исходное и очищенное топливо; *II* и *III* – свежая и циркулирующая щелочь, *IV* и *IX* – регенерированные и циркулирующие растворы "мерокс", *V* – смесь топлива со щелочью; *VI* – насыщенный меркаптанами раствор "мерокс", *VII* – дисульфиды; *X* и *XI* – чистый и отработанный воздух

ограниченная норма на их содержание [% (мас.)/(мг/кг)]:

в бытовом коммунальном газе – не более 0,004/40;

в сжиженном газе – 0,003/30

в реактивных топливах – 0,001–0,003% (мас.) [для разных марок топлив];

в дизельном топливе – 0,01% (мас.).

Учитывая это, большинство светлых дистиллятов подвергают очистке от меркаптанов (демеркаптанизации). Сущность такой направленной очистки состоит в переводе их в дисульфиды с последующим полным или частичным удалением последних. В основе образования дисульфидов из меркаптанов лежат следующие реакции:

$$R—SH + NaOH \rightarrow RSNa + H_2O;$$

$$2RSNa + 0{,}5O_2 + H_2O \rightarrow R—S—S—R + 2NaOH.$$

Наибольшее распространение получил процесс с использованием щелочного раствора катализатора (органических солей кобальта), получивший название "Мерокс".

Принципиальная схема процесса показана на рис. 9.8.

Очищаемое сырье вначале подвергается обычному защелачиванию в колонне *1*, с тем чтобы удалить из него сероводород и органические кислоты и защитить от их вредного воздействия катализатор основного процесса. После этого сырье в смеси со щелочью смешивается с каталитическим раствором "мерокс" (щелочной раствор катализатора) и поступает в экстрактор *2*, где из него экстрагируются меркаптаны. Раствор "мерокс" с поглощенными им меркаптанами

снизу экстрактора направляется в реактор окисления *4*, где воздухом содержащиеся в нем меркаптаны натрия окисляются до дисульфидов. Затем в сепараторе *5* от этой смеси отделяется воздух, смесь поступает в отстойник *6*, сверху которого отбираются дисульфиды, а снизу – восстановленный раствор "мерокс", возвращаемый на вход экстрактора *2*.

Смесь сырья с раствором щелочи и извлеченными из него низкомолекулярными меркаптанами сверху экстрактора *2* направляется в отстойник щелочи *3*, щелочь возвращается в колонну защелачивания *1*, а сырье смешивается еще раз с раствором "мерокс" и поступает в реактор *4*. В этом реакторе воздухом производится окисление оставшихся в сырье высокомолекулярных меркаптанов до дисульфидов. Смесь из реактора последовательно проходит сепаратор воздуха *5* и отстойник раствора "мерокс" *6*, после чего очищенное сырье откачивается. Дисульфиды, образовавшиеся на этой стадии, от сырья не отделяются и остаются в сырье, но они, как известно, являются малоагрессивными соединениями. Ступень доокисления высокомолекулярных меркаптанов используется только тогда, когда они содержатся в очищаемом сырье (керосинах и дизельных топливах). Для легкого сырья (сжиженные газы, бензины-растворители) эта ступень не используется,и схема очистки упрощается. Очищенное сырье в этом случае отбирается из щелочного отстойника *3*, подвергаясь только водной промывке и осушке.

Процесс "Мерокс" потребляет на 1 т очищаемого сырья до 0,5 м^3 химически очищенной воды, 0,04–0,06 кг щелочи и 0,5–1,0 г катализатора. Он обеспечивает большую глубину очистки: остаточное содержание меркаптанов порядка 0,0005% (мас.) при начальном их содержании в сырье даже от 0,2% (мас.). Однако при всех достоинствах этого процесса в нем используются щелочные реагенты и неизбежно образуются щелочные стоки, требующие специальной очистки.

9.2.3. Осушка

Вода в нефтепродукты на АВТ установке попадает из двух источников: за счет контакта их с водяным паром, подаваемым в ректификационные колонны и стриппинги, или через неплотности пароподогревателей (ребойлеров), а также при промывке их после щелочной и кислотной очистки. Вода при этом частично находится в растворенном состоянии, а основное ее количество – в виде мелких капель в эмульсии. Растворимость воды в нефтепродуктах зависит от их химического состава и температуры, для некоторых из них эта зависимость показана на рис. 9.9.

Видно, что чем легче (по молекулярной массе) нефтепродукт, т. е. ниже его температура кипения, тем, при той же температуре среды, больше в нем растворяется воды. Так, при обычной температуре 25–30 °С в бензоле растворяется около 0,06% (мас.) воды, а в тяжелом керосине – 0,005% (мас.), т. е. в 10 раз меньше.

Количество эмульгированной воды обычно превышает количество растворенной в несколько раз и достигает иногда 0,8–

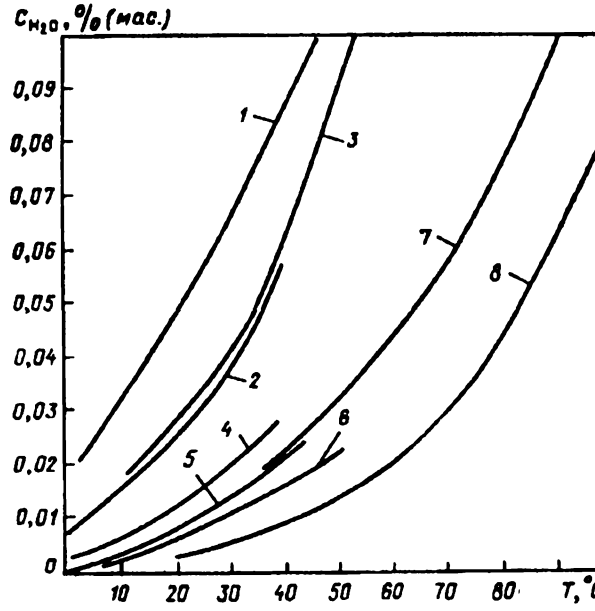


Рис. 9.9. Растворимость воды в нефтепродуктах при различных температурах:
1 – бензол; *2* – толуол; *3* – бензин; *4, 5, 6* – авиационные керосины плотностью 750, 800, 830 кг/м^3, *7, 8* – легкий и тяжелый керосины со средней мольной массой 150 и 170

1,0% (мас.). При этом для данной части воды имеет место обратная зависимость – чем выше молекулярная масса нефтепродукта и больше в нем смолистых веществ, тем больше воды может находиться в нем в виде эмульсии и тем более стойкой оказывается эмульсия.

Задачей осушки жидких нефтепродуктов, полученных на АВТ, является удаление именно взвешенной в нем (эмульгированной) воды, поскольку растворенная вода методами отстоя не может быть удалена.

Осушку нефтепродуктов от влаги осуществляют методами естественного или интенсифицированного отстоя. В первом случае отстой производится в резервуарах готовой продукции, куда поступает соответствующий дистиллят с АВТ. Большая вместимость этих резервуаров (1000–5000 м^3) и длительное время нахождения нефтепродукта в них до отгрузки (10–50 ч) позволяют каплям эмульгированной воды осесть на дно резервуара, откуда она периодически дренируется в системы очистки сточных вод.

При интенсифицированном отстое используют специальные аппараты – электроразделители (поз. *6* на рис. 9.7), в которых, так же как и в электродегидраторах ЭЛОУ, имеются высоко-

вольтные электроды, между которыми проходит обводненный нефтепродукт. В поле высокого напряжения происходит интенсивная коалесценция капель воды и их быстрое оседание на дно аппарата. Осушка при этом достаточно глубокая – содержание остаточной влаги составляет 0,05–0,10% (мас.), т. е. близко к растворимости. Это позволяет практически исключить попадание воды в товарные резервуары и предохранить их от коррозии. Пропускная способность таких электроразделителей – до 5 объемов нефтепродукта на 1 объем активной зоны аппарата в час.

Глубина осушки, достигаемая даже при почти полном отделении взвешенной в нефтепродукте влаги, часто оказывается недостаточной, и требуется удаление значительной части растворенной влаги, что определяется вредным влиянием влаги при последующих технологических переработках нефтепродуктов. Так, при каталитическом риформинге фракции 85–180 °С бензина допустимое для платиновых катализаторов риформинга содержание влаги в бензине составляет не более 1,5–2,0 мг/кг (0,00015%). Жестко ограничивается влажность сжиженных углеводородных газов, подлежащих перекачке и хранению, а также при использовании их для синтеза алкилбензинов, где влага раскисляет катализатор.

В таких случаях для глубокой (ниже растворимости) осушки жидких углеводородных продуктов используют адсорбцию влаги цеолитами или удаляют ее при гидроочистке. Процесс поглощения влаги осуществляется в жидкой фазе при температуре 30–50 °С в адсорбере с неподвижным слоем цеолита. После насыщения цеолита влагой аппарат отключают и на адсорбцию подключают другой – с предварительно регенерированным цеолитом. Из первого аппарата тем временем спускают жидкость, высушивают в нем цеолит и повышают температуру до 200–250 °С – температуры регенерации. При начальном содержании влаги в сырье около 300–400 мг/кг [0,03–0,04% (мас.)] в осушенном на цеолите продукте остается влаги 10–30 мг/кг [0,0010–0,0030% (мас.)].

9.2.4. Гидроочистка

Наиболее универсальным, эффективным и экологически предпочтительным процессом очистки нефтепродуктов от вредных примесей является гидроочистка – процесс селективного гидрогенолиза гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и металлов.

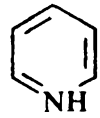
Гидроочистке может подвергаться любой дистиллят, выделяемый из нефти, и, как видно из рис. 9.1, такой очистке подвергается значительное число дистиллятов АВТ.

Основные реакции гидрогенолиза следующие:

$$R—SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S;$$

$$R—S—R' + 2H_2 \rightarrow RH + R'H + H_2S;$$

$$+ 4H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S;$$



$$+ 5H_2 \rightarrow C_5H_{12} + NH_3;$$

$$R—COOH + H_2 \rightarrow RCH + 2H_2O.$$

Селективность этого процесса связана с тем, что энергия связи гетероатома с атомом углерода примерно на 100 кДж/моль ниже, чем энергия углерод-водородной связи. При замещении гетероатома водородом выделяется соответствующий газ (сероводород, аммиак или вода), а при гидрировании металлсодержащих соединений замещаемый водородом металл откладывается в порах катализатора.

Катализатором процесса гидроочистки может быть или алюмокобальтмолибденовый (АКМ), или алюмоникельмолибденовый (АНМ) – смесь основы (оксида алюминия Al_2O_3) с оксидами указанных металлов в количествах 8–15% (мас.).

Процесс проводят при температурах от 280–300 °С (для легких дистиллятов) до 360–400 °С для тяжелых при повышенном давлении (4–6 МПа) и большом избытке водорода (300–700 $нм^3/м^3$ сырья). Объемная скорость подачи сырья составляет от 1,5 до 6,0 $м^3/ч$ на 1 $м^3$ загрузки катализатора (зависит от вида сырья, начального и конечного содержания удаляемых примесей).

Кроме указанных выше основных реакций гидрогенолиза гетероорганических соединений, процесс сопровождается (в небольшом объеме) побочными реакциями гидрокрекинга, т. е. расщепления углеводородов с одновременным гидрированием образовавшихся более низкомолекулярных фрагментов. Поэтому кроме основного гидроочищенного продукта в процессе гидроочистки получаются более легкие продукты гидрокрекинга.

Принципиальная схема процесса гидроочистки приведена на рис. 9.10.

Очищаемое сырье (например, вакуумный газойль 350–500 °С) смешивается с циркулирующим водородсодержащим газом *VII* [содержание водорода 80–85% (об.)], нагревается в печи до 360–380 °С, после чего поступает в реактор *2*, за-

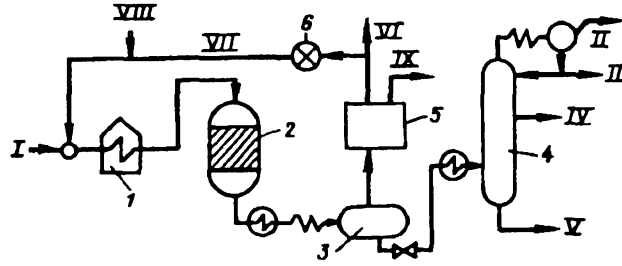


Рис. 9.10. Принципиальная схема гидроочистки:

1 – печь; *2* – реактор; *3* – сепаратор высокого давления, *4* – колонна; *5* – блок очистки ВСГ; *6* – циркуляционный компрессор, *I, V* – исходный и очищенный дистилляты; *II* – углеводородный газ; *III* – бензин; *IV* – фр 180–350 °С (при очистке вакуумного газойля); *VI, VII, VIII* – отдуваемый, циркулирующий и свежий ВСГ, *IX* – сероводород

полненный катализатором. Выходящие из реактора продукты реакции охлаждаются и конденсируются, проходят систему сепараторов *3*, где от них отделяется водородсодержащий газ, а жидкие продукты вновь нагреваются и поступают в ректификационную колонну стабилизации *4*. В последней отделяются легкие фракции (кипящие при температуре ниже 350 °С), образовавшиеся в результате реакций гидрокрекинга, – углеводородный газ *II*, бензин *III* и дизельная фракция *IV*. Водородсодержащий газ после сепарации проходит блок моноэтаноламиновой очистки от сероводорода и компрессором вновь направляется на смешение с сырьем. Для того чтобы поддержать в нем высокую концентрацию водорода, часть водородсодержащего газа после очистки от серы отдувается из системы *VI* и соответственно добавляется свежий *VIII*. Выход гидроочищенного продукта *V* составляет от 96–97% (мас.) от исходного сырья (при гидроочистке бензина перед его каталитическим риформингом) до 85–87% (мас.) при гидроочистке вакуумного газойля.

Глубина очистки зависит также от исходного содержания примесей в сырье и режима очистки. Так, бензин с начальным содержанием серы 0,05–0,10% (мас.) очищается до содержания ее порядка 0,0001% (мас.), дизельное топливо – от 0,8–1,4 до 0,15–0,2% (мас.), а вакуумный газойль – от 1,2–1,8 до 0,2–0,4% (мас.).

Сера и кислородсодержащие соединения при гидроочистке удаляются с наибольшей глубиной (80–99%), азотсодержащие – с несколько меньшей (70–90%), а металлы – всего на 30–40%.

9.3. ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И КРЕКИНГ

Под облагораживанием химического состава дистиллятов АВТ далее понимается такое его изменение (физическими или химическими процессами), при котором дистиллят улучшает один или несколько показателей своих потребительских свойств. Под крекингом понимаются процессы глубокого изменения химиче-

ского состава дистиллята термическими или термокаталитическими процессами, в результате которых образуются новые по химическому составу, более ценные для потребительского рынка нефтепродукты. К первой группе процессов относятся депарафинизация, ароматизация и гидродеароматизация, ко второй – каталитический крекинг, гидрокрекинг и термодеструктивные процессы (висбрекинг, коксование).

9.3.1. Депарафинизация

Депарафинизация – это процесс удаления из дистиллята *н*-алканов с целью понижения температуры его застывания и одновременного получения концентрата *н*-алканов (парафина). Используют этот процесс для депарафинизации фракций дизельного топлива и масляных дистиллятов.

Депарафинизация дизельного топлива может осуществляться четырьмя способами:

депарафинизация вымораживанием *н*-алканов при низких температурах из раствора дизельного топлива с селективным растворителем (смесь толуола с метилэтилкетоном) с последующим отделением кристаллов парафина на фильтрах;

карбамидная депарафинизация с использованием свойства *н*-алканов образовывать твердое комплексное соединение (аддукт), который отделяется от массы топлива на фильтрах (или иным методом) и затем разлагается на парафин и карбамид;

адсорбционная депарафинизация за счет использования свойств цеолитов типа "А" селективно адсорбировать только *н*-алканы;

каталитическая депарафинизация с использованием специальных катализаторов, на которых при высокой температуре (300–380 °С) в атмосфере водорода *н*-алканы селективно подвергаются крекингу на низкомолекулярные и изомеризуются.

Таким образом, первые три способа – физические и физико-химические, с помощью которых понижается температура застывания дизельного топлива и выделяется парафин как товарный продукт, а четвертый способ – химический, позволяющий преобразовать *н*-алканы в более низкозастывающие углеводороды, и парафин в этом процессе как продукт не выводится.

Для дизельных топлив первый и четвертый способы не применяют и в промышленности используются карбамидный и адсорбционный способы, а из них наиболее широко – последний.

Принципиальная схема адсорбционного выделения *н*-алканов из фракции 200–320 °С дизельного топлива методом "Парекс" показана на рис. 9.11.

Как отмечалось выше (см. разд. 9.1.2), для этого процесса из дистиллята 180–360 °С, получаемого в атмосферной колонне АВТ на установке вторичной

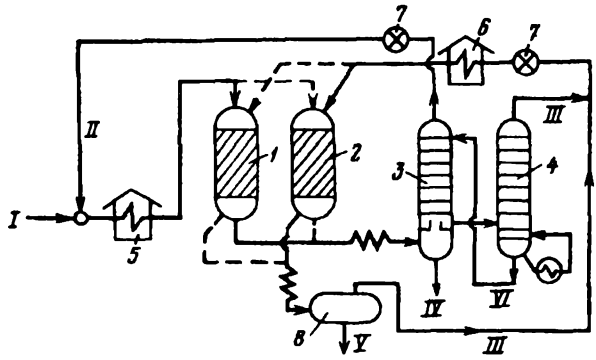


Рис. 9.11. Принципиальная схема адсорбционной депарафинизации дизельного топлива:

1, 2 – адсорбер (десорбер); *3* – колонна отделения ВСГ; *4* – колонна десорбции аммиака; *5, 6* – печи; *7* – компрессор; *8* – сепаратор; *I, IV* – исходное и депарафинированное дизельное топливо; *II* – ВСГ; *III* – аммиак; *V* – жидкий парафин; *VI* – вода на абсорбцию аммиака

перегонки дизельного топлива, выделяют фракцию 200–320 °С, которую после глубокой гидроочистки направляют на адсорбционную депарафинизацию.

Сущность технологии депарафинизации этим методом состоит в следующем. Гидроочищенная фракция 200–320 °С *I* смешивается с водородсодержащим газом (ВСГ) в соотношении 1:5 по объему, нагревается вначале в теплообменниках, а затем в печи до 380 °С и поступает в один из адсорберов *1* и *2*, заполненных цеолитом СаА (таблетки 3×3 или 4×4). (На рис. 9.11 это адсорбер *1*, сплошными линиями показаны действующие в данный момент соединения, а пунктиром – недействующие). В адсорбере *1* *н*-алканы поглощаются цеолитом, а пары депарафинированной фракции 200–320 °С в смеси с ВСГ конденсируются, охлаждаются и поступают в разделительную колонну *3*. Снизу этой колонны депарафинизат *IV* выводится с установки, а в укрепляющей ее части ВСГ промывается встречным потоком воды, с тем чтобы поглотить из него примеси аммиака, вынесенные из адсорбера после стадии десорбции. Из колонны *3* ВСГ компрессором вновь направляется на смешение с сырьем. Одновременно с циклом адсорбции в другом аппарате *2*, цеолит которого до этого был насыщен *н*-алканами, происходит процесс десорбции *н*-алканов и соответственно восстановления поглотительной способности цеолита. Десорбция осуществляется при почти той же температуре 300–350 °С аммиаком, который, адсорбируясь в порах цеолита, вытесняет из них *н*-алканы. Кратность аммиака 4:1 по объему. Смесь паров аммиака и *н*-алканов из десорбера *2* охлаждается, сконденсированные пары *н*-алканов в сепараторе *8* отделяются от аммиака и выводятся, а аммиак забирается компрессором и через печь вновь поступает на десорбцию.

Перед аммиачным компрессором в поток аммиака добавляется также аммиак, десорбируемый из промывной воды в колонне *4*. После завершения десорбции в аппарате *2* и адсорбции в аппарате *1* их функции меняются и они работают по линиям, показанным пунктиром.

Адсорбция-десорбция в аппаратах *1* и *2* протекает под давлением 0,8–1,0 МПа. Подача ВСГ в смеси с сырьем на стадии десорбции производится с целью подавления коксообразования в активных порах цеолита и удлинения его межрегенерационного периода службы. Но даже в этих условиях через 1000–1200 ч работы цеолит заметно теряет свою адсорбционную емкость из-за

коксоотложений, и поэтому его подвергают окислительной регенерации воздухом.

Описанный процесс позволяет извлечь до 90–95% *н*-алканов, содержащихся в исходной фракции 200–320 °С, и получить депарафинированное топливо с температурой застывания до минус 50 °С и жидкий парафин чистотой по *н*-алканам 98,5–99,0%. Остальные 1–1,5% – это примеси ароматических (0,2–0,5%) и нафтеновых углеводородов, имеющих длинные боковые алкильные цепи. Жидкий парафин, полученный описанным процессом, является наиболее концентрированным по *н*-алканам, подвергается глубокой очистке олеумом до содержания ароматики 0,01% (мас.) и используется как исходный продукт для микробиологического синтеза белково-витаминного концентрата (БВК). Депарафинированная фракция 200–320 °С используется как компонент одной из марок товарных дизельных топлив.

Депарафинизация масляных дистиллятов (350–480 °С и 420–500 °С), а также деасфальтизата гудрона проводится с целью удаления из них высокозастывающих алканов C_{25}–C_{50}, а также некоторой части цикланов с длинными боковыми цепями. Это позволяет понизить температуру застывания масел от +20÷+45 °С до –10÷–40 °С.

В этом случае из четырех упомянутых выше способов используются первый и четвертый, т. е. вымораживание и каталитическая депарафинизация. Последний является новым способом и только получает широкое распространение, а метод вымораживания широко используется в промышленности уже более 60 лет.

Принципы депарафинизации масляного дистиллята кратко описаны в разд. 4.1.3 и применительно к обезмасливанию концентрата парафина показаны на рис. 4.4.

9.3.2. Ароматизация

Процесс ароматизации (каталитического риформинга) используется для облагораживания химического состава бензина с целью повышения его октанового числа и для получения высококонцентрированных ароматических углеводородов C_6–C_8 из бензинов прямой перегонки нефти.

В основе процесса каталитического риформинга лежат реакции дегидрирования нафтеновых углеводородов и дегидроциклизации алканов нормального строения, открытые Н.Д. Зелинским с сотр. более 80 лет назад. В результате этих реакций указанные группы углеводородов превращаются в ароматические

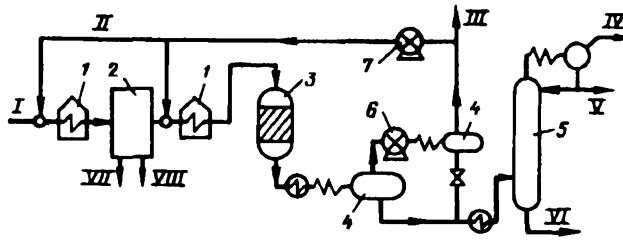


Рис. 9.12. Принципиальная схема каталитического риформинга бензина:
1 – печи; *2* – блок гидроочистки; *3* – реакторный блок; *4* – сепараторы высокого давления; *5* – стабилизационная колонна; *6* – дожимной компрессор; *7* – циркуляционный компрессор ВСГ; *I, VI* – исходный и стабильный высокооктановый бензин; *II, III, VIII* – циркулирующий, товарный и отдуваемый ВСГ; *IV* – углеводородный газ; *V* – сжиженный газ, *VII* – сероводород

структуры с выделением соответствующих количеств свободного водорода:

$$C_6H_{12} \xrightarrow{t,\ кат.} C_6H_6 + 3H_2,\ C_6H_{14} \xrightarrow{t,\ кат.} C_6H_6 + 4H_2,$$

$$C_7H_{14} \xrightarrow{t,\ кат.} C_7H_8 + 3H_2,\ C_7H_{16} \xrightarrow{t,\ кат.} C_7H_{16} + 4H_2,$$

$$C_8H_{16} \xrightarrow{t,\ кат.} C_8H_{10} + 3H_2,\ C_8H_{18} \xrightarrow{t,\ кат.} C_8H_{10} + 4H_2.$$

Для того чтобы процесс шел с минимальным развитием побочных реакций, сырьем для него служит бензиновая фракция 85–180 °С, получаемая на установках вторичной перегонки (см. разд. 9.1.1).

Катализатором процесса ароматизации являются нанесенные на оксид алюминия металлы VII–VIII группы (платина, палладий, иридий, рений) в определенном сочетании и общим количеством до 0,5–0,6% (мас.), это катализаторы марок КР-106, КР-108 и др.

Принципиальная схема процесса показана на рис. 9.12.

Ароматизуемый бензин *1* до основного процесса проходит блок гидроочистки *2* в среде водородсодержащего газа (ВСГ), где содержание серы и азота в бензине снижается до 1 мг/кг и 0,5 мг/кг соответственно (сера и азот являются сильными дезактиваторами катализатора). После блока гидроочистки бензин смешивается с циркулирующим ВСГ (1000–1500 нм^3/м^3 сырья), эта смесь нагревается в печи до 500–510 °С и поступает в реакторный блок, давление в котором порядка 1,0–1,5 МПа. Обычно этот блок включает 3 секции с катализатором, между которыми продукты реакции дополнительно нагреваются, так как реакция дегидрирования идет с большим поглощением тепла.

На выходе из блока реакторов продукты реакции охлаждаются до 30–40 °С и в сепараторе низкого давления *4* от них отделяется ВСГ с примесью легких углеводородов. Этот газ дожимным компрессором сжимается до 2,0–2,5 МПа, еще раз охлаждается и в сепараторе высокого давления от него отделяются легкие углеводороды C_2–C_4. После этого сепаратора балансовое количество ВСГ [4–6% (мас.)] с концентрацией водорода 80–90% (об.) выводится как товарный продукт *III*, а остальное количество циркуляционным компрессором *7*

подается на смешение с сырьем и на блок гидроочистки. Сконденсированные жидкие продукты реакции после подогрева поступают в колонну стабилизации *5*, где от них отделяются углеводородный газ [7–10% (мас.)] и сжиженная головка стабилизации [5–6% (мас.)].

Стабильный бензин *VI* в количестве 77–82% (мас.) от исходной фракции 85–180 °С за счет повышения количества в нем ароматических углеводородов имеет октановое число исследовательским методом порядка 93–96 и служит основным компонентом высокооктановых автомобильных бензинов.

В другом варианте установки каталитического риформинга стабильный концентрат ароматики *VI* подвергается дальнейшему разделению по химическому составу. Для этого используют процесс экстракционного разделения (см. разд. 4.2.1 и рис. 4.9) с использованием в качестве селективного поглотителя диэтиленгликоля. Выделенная экстракцией сумма ароматических углеводородов C_6–C_8 (30–40%) затем в серии ректификационных колонн разделяется на индивидуальные - бензол (5–7%), толуол (10–15%) и ксилолы с этилбензолом (15–18%). Ксилолы, в свою очередь, затем разделяются на изомеры (*пара-*, *орто-* и *мета*-ксилол) и этилбензол. Эти мономеры затем используют в разнообразных нефтехимических синтезах пластмасс, красителей, каучуков и др.

Деароматизованный рафинат в количестве 60–70% от стабильного бензина *VI* практически не содержит ароматики ($ОЧ_м$ = 45÷50), состоит в основном из изоалканов и *н*-алканов и идет на получение различных растворителей.

9.3.3. Гидродеароматизация

Гидродеароматизация как процесс облагораживания используется только для дистиллята реактивного топлива. Сущность его состоит в гидрировании (насыщении водородом) ароматических углеводородов с целью снижения нагарообразования реактивного топлива и повышения его энергетических показателей. Обычно насыщается часть ароматических углеводородов. Например, при получении топлива РТ их количество снижается от 20–22 до 15–16% и соответственно увеличивается количество нафтенов.

Технологическая схема процесса гидродеароматизации аналогична гидроочистке (см. рис. 9.10) и отличается только катализатором и параметрами технологического режима.

При неглубокой деароматизации, например в случае РТ, используют невысокое давление 5–6 МПа и алюмоникельмолибденовый катализатор, проявляющий активность не только при удалении серы и азота, но и при гидрировании ароматических соединений.

При глубокой деароматизации до остаточного содержания ароматических соединений 5–8% (например, при получении топлива Т-6) используют высокое давление 15–20 МПа и платинананесенные (ГР-3) или вольфрамовые катализаторы. Температура в реакторе во всех случаях 340–380 °С.

Выход стабильного гидродеароматизованного топлива составляет 96–97% от исходного дистиллята. Одновременно с умень-

шением количества ароматических соединений в топливе снижается содержание смол (от 6–8 до 2–4 мг/100 мл) и растет примерно в тех же пределах термостабильность.

9.3.4. Крекинг

В том случае, если нефть не перерабатывают по масляному варианту, тяжелые дистилляты, получаемые на АВТ, подвергают глубокой термокаталитической переработке, при которой природные углеводороды и другие соединения нефти разрушаются, в результате получают вторичные нефтепродукты совершенно нового химического состава.

Из большого числа технологических процессов, которые используются для этих целей, рассмотрим три – каталитический крекинг, гидрокрекинг и термодеструктивные процессы.

Каталитический крекинг – один из самых распространенных процессов вторичной переработки дистиллятов нефти, впервые реализованный в промышленности в начале 1940-х годов.

В настоящее время объем каталитического крекинга в разных странах составляет от 10 до 30% от объема перерабатываемой нефти. Сырьем его является широкая фракция вакуумного газойля 350–500 °С, предварительно очищенная от вредных для катализатора примесей – серы, азота и металлов. Успехи в создании новых типов катализаторов крекинга позволили в последние годы перерабатывать не только вакуумный газойль, но и его смеси с мазутом [до 20% (мас.)] и даже только мазут (см. рис. 9.1).

Катализаторы процесса каталитического крекинга – это алюмосиликаты, содержащие до 15–20% цеолита типа У или его модификаций. Внешне представляют собой порошок из микросферических частиц диаметром от 0,05 до 0,1 мм.

Химизм этого процесса очень сложен и, вероятно, для каждого вида сырья индивидуален. В целом же в присутствии указанного катализатора по карбоний-ионному механизму происходят расщепление (крекинг) парафиновых и олефиновых углеводородов, деалкилирование цикланов (с отрывом или крекингом алкильных групп) и целый ряд вторичных превращений фрагментов перечисленных первичных реакций (изомеризация, перенос водорода, диспропорционирование олефинов, конденсация ароматических колец и др.). В результате этих реакций в условиях дефицита водорода (водород извне не подводится) и вывода из процесса некоторого количества углерода (в виде кокса на катализаторе) получаются продукты, химический состав которых придает им ценные товарные свойства.

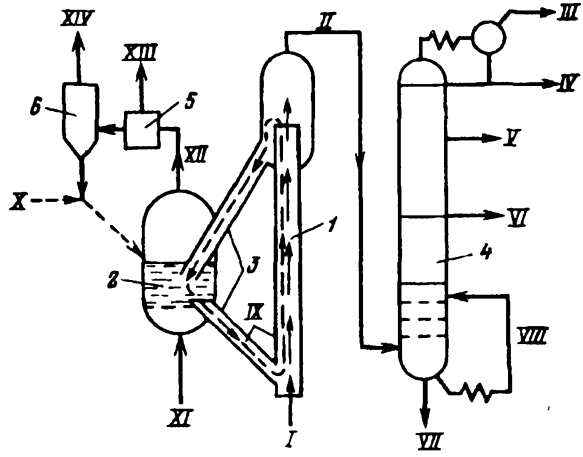


Рис. 9.13. Принципиальная схема каталитического крекинга:

1 – реактор; *3* – регенератор; *3* – коллекторы циркулирующего катализатора, *4* – ректификационная колонна; *5* – парогенератор; *6* – электрофильтр; *I* – гидроочищенный вакуумный газойль; *II* – продукты реакции; *III* –углеводородный газ; *IV* – бензин; *V, VI, VII* – фр. 180–350 °С, 350–420 °С и выше 420 °С; *VIII* – циркуляционное орошение; *IX, X* – циркулирующий и свежий катализатор; *XI* – воздух, *XII, XIV* – запыленный и очищенный дымовой газ; *XIII* – водяной пар

Принцип технологического процесса каталитического крекинга иллюстрирует рис. 9.13.

Реактор этого процесса представляет собой вертикальную трубу диаметром 1,0–1,4 м, высотой 25–30 м, снизу которой вводится поток разогретого в регенераторе до 600–650 °С катализатора и поток крекируемого сырья, нагретого предварительно до 250–300 °С.

В восходящем потоке при средней температуре в реакторе 500–520 °С в течение 1–3 с протекают все реакции превращения сырья и в верхнем расширении над реактором (сепарационная зона) продукты реакции отделяются от катализатора и направляются в ректификационную колонну. Закоксованный катализатор (кокса в его порах обычно содержится около 1%) из сепарационной зоны отпаривается водяным паром и перетекает в регенератор (диаметр его 8–9 м, высота 15–20 м), где происходит выжиг кокса с катализатора и восстановление его каталитической активности. Выжиг происходит в кипящем слое псевдоожиженного кокса воздухом, который подается воздуходувкой в низ регенератора. Остаточное содержание кокса на катализаторе, выходящем из регенератора, около 0,1% (мас.). Продукты горения кокса (смесь оксида и диоксида углерода с азотом) – дымовые газы – из регенератора с температурой 750–800 °С проходят котел-утилизатор, где их тепло используется для получения водяного пара, а затем электрофильтр, где улавливаются унесенные газом мелкие частички катализатора. Нагретый до 600–650 °С за счет выжига кокса катализатор по наклонной трубе стекает в низ реактора. Таким образом, катализатор в процессе непрерывно циркулирует с кратностью 6–8 кг на кг сырья, совершая полный цикл за 15–18 мин, из которых в реакторе он пребывает всего несколько секунд.

Ректификационная колонна *4*, в которой разделяются продукты реакций, состоит из двух частей. В нижней охладительно-промывной за счет циркуляци-

онного орошения *VIII* они охлаждаются от примерно 500 °С до 350–380 °С и от них отмывается катализаторная пыль, унесенная из реактора. В верхней части эта колонна работает как обычная ректификационная, из которой выводятся конечные продукты процесса – газ, бензин, легкий и тяжелый газойли.

Газ каталитического крекинга (16–20% от сырья) примерно наполовину содержит углеводороды C_1–C_2. Углеводороды C_3 и C_4 в нем в значительной мере представлены олефинами и изобутаном. Из этого газа выделяют пропан-пропиленовую и бутан-бутиленовую фракции, используемые для синтеза алкилбензина – концентрата изомеров C_8 с октановым числом выше 95 пунктов.

Бензин – фракция C_5 – 195 °С (40–50% от сырья) имеет октановое число моторным методом 78–81. Содержит до 20% олефинов и 20–40% ароматических углеводородов. Алканы в нем в основном изостроения. Этот бензин является базовым компонентом авиационных бензинов и компонентом автомобильных бензинов.

Легкий газойль крекинга – фракция 195–350 °С [15–20% (мас.) от сырья] содержит меньше олефинов (6–10%), но больше ароматических углеводородов (50–55%). Цетановое число его невелико (38–40), и поэтому он используется как компонент (до 20% на смесь) товарных дизельных топлив.

Тяжелый газойль каталитического крекинга – фракция 350–420 °С [5–9% (мас.) от сырья] представляет собой концентрат ароматических структур (60–80%) и служит хорошим сырьем для получения технического углерода (сажи).

Остаток выше 420 °С в количестве 1–3% выводится снизу колонны и после отделения от него катализаторной пыли (шлама) используется как компонент котельных топлив. Образующийся в процессе кокс (5–7% от сырья) сжигается в регенераторе.

Гидрокрекинг – сравнительно "молодой" процесс, появившийся в начале 1960-х годов, в отличие от процесса каталитического крекинга он осуществляется с вводом водорода извне и практически без вывода избыточного углерода. Сырьем его также служит вакуумный газойль 350–500 °С, используются катализаторы, активные в реакциях гидрогенизации, т. е. насыщения водородом (например, нанесенные на оксид алюминия металлы – платина, палладий, никель). Если сырье содержит много вредных примесей, оно предварительно гидроочищается.

Процесс реализуется в реакторах со стационарным слоем катализатора при давлениях 15–20 МПа и температуре 380–400 °С в атмосфере водорода, циркулирующего в системе (принцип подобен процессу гидроочистки, показанному на схеме рис. 9.10).

В зависимости от состава сырья и глубины его конверсии в процессе гидрокрекинга расходуется водорода от 2 до 4% на

сырье, он идет на насыщение олефиновых фрагментов при расщеплении углеводородов и на насыщение ароматических колец. Эта особенность химизма процесса гидрокрекинга отражается в первую очередь на химическом составе и других показателях качества конечных продуктов.

Так, газ C_1–C_4 (10–14% от сырья) не содержит олефинов и используется для получения насыщенных углеводородов C_3 и C_4.

Бензин (15–20%) в основном состоит из алканов с малой долей разветвленных структур и нафтенов. Поэтому октановое число его невысоко ($ОЧ_м$ = 72÷75) и он может служить компонентом низкооктановых автобензинов или после отделения фракции н. к. –85 °С направляться в сырье каталитического риформинга на облагораживание. В некоторых вариантах гидрокрекинга получают авиационный керосин (120–230 °С), который полностью отвечает требованиям норм на этот вид топлива.

Дизельное топливо гидрокрекинга – фракция 180–350 °С (40–50% от сырья) с цетановым числом 50–55, очень малым содержанием серы (0,01%) и с температурой застывания –10÷–20 °С, т. е. она может использоваться как товарное летнее топливо, а после депарафинизации – как зимнее.

Остаток гидрокрекинга – фракция выше 350 °С (10–20%) с низким содержанием серы – используется либо как компонент сырья каталитического крекинга, либо как малосернистое котельное топливо.

Термодеструктивные процессы служат для переработки тяжелых остатков (гудронов), получаемых в результате перегонки нефти на АВТ.

Наиболее "мягким" процессом термодеструктивной (а точнее – термохимической) переработки гудрона является процесс его о к и с л е н и я с целью получения битума. Сущность его состоит в продувке гудрона воздухом (100–300 $м^3/м^3$ гудрона) при температуре 240–260 °С в окислительной колонне. При этом за счет окислительных процессов увеличиваются содержание асфальтенов (окисляются смолы) и содержание смол за счет окисления части мальтенов.

В итоге гудрон приобретает необходимые для битума прочность, эластичность и другие показатели и используется как один из сортов (марок) товарных битумов.

Типичным термодеструктивным процессом переработки гудрона является термокрекинг или его вариант – висбрекинг. Т е р м о к р е к и н г – один из первых процессов вторичной переработки нефти, он ведет свое начало с конца 1920-х годов и предназначался в свое время для получения крекинг-бензина. В настоящее время он потерял это свое назначение, и масштабы его применения в промышленности значительно сократились.

Сохраняется и даже получает развитие процесс висбрекинга – неглубокий термокрекинг в мягком режиме, в результате которого получаются из гудрона небольшие количества газа (2–5%) и бензина (3–8%) и большое количество (80–85%) маловязкого остатка выше 300 °С, используемого как котельное топливо. В некоторых случаях этот остаток подвергают, в свою очередь, вакуумной перегонке, выделяют из него фракцию 350–550 °С, вовлекаемую затем в сырье каталитического крекинга, а остаток висбрекинга выше 550 °С используют как компонент котельного топлива или сырья коксования

Наиболее глубоким по конверсии гудрона термодеструктивным процессом является коксование. Существует по крайней мере три технологии такого процесса, различающиеся главным образом выходом кокса и дистиллятных продуктов. Наиболее старый, малопроизводительный процесс – коксование в обогреваемых кубовых батареях, позволяющий получать максимальный выход кокса (в 2–2,5 раза выше коксуемости гудрона) высокого качества. Наиболее широко распространен (составляет около 90% всего производства нефтяного кокса) процесс коксования в необогреваемых камерах – полупериодический процесс, позволяющий получать выход кокса в 1,6–1,7 раза выше коксуемости гудрона по Конрадсону. Получаемый при этом кокс – невысокого качества, с большим количеством коксовой пыли.

Существует также технология коксования гудрона в кипящем слое псевдоожиженных частиц кокса размером 50–150 мкм. Пока эта технология получила ограниченное распространение потому, что дает минимальный выход кокса (в 1,1–1,2 раза выше коксуемости). Кокс этого процесса находит ограниченное использование и чаще всего сжигается как котельное топливо. Однако этот процесс позволяет получить более 50–60% от гудрона жидких дистиллятов, используемых после облагораживания (риформинг, каталитический крекинг) как моторные топлива. Поэтому такой вариант процесса коксования хорошо вписывается в схемы глубокой переработки нефти и в перспективе должен найти широкое применение.

Принципиальная схема одного из последних вариантов процесса коксования гудрона с практически полным превращением его в ценные моторные топлива показана на рис. 9.14.

Гудрон, предварительно нагретый горячими (500–510 °С) парами из реактора *1* в нижней части колонны *4*, а затем в печи *5*, поступает в кипящий слой мелкосферического кокса в реакторе и при контакте с поверхностью частичек кокса, разогретых предварительно до 630–650 °С, разлагается При таком быстром разложении (время пребывания сырья в реакторе 5–8 мин) образуются пары продуктов реакции, которые в колонне *4* разделяются на соответствующие фракции Кокс (примерно 15–20% от исходного гудрона), образующийся

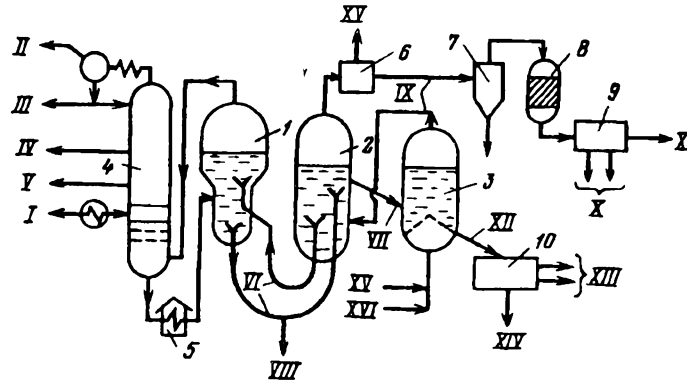


Рис. 9.14. Принципиальная схема процесса глубокой переработки гудрона "Флексикокинг":

I – реактор коксования; *2* – нагреватель кокса; *3* – газификатор кокса, *4* – колонна; *5* – печь, *6* – парогенератор; *7* – электрофильтр; *8* – блок очистки синтез-газа; *9* – блок синтеза углеводородов; *10* – блок извлечения металлов из золы газификации кокса; *I* – гудрон; *II* – углеводородный газ; *III* – бензин; *IV* – легкий газойль; *V* – тяжелый газойль (выше 350 °С); *VI, VII, VIII* – кокс циркулирующий, на газификацию и товарный; *IX* – синтез-газ; *X* – синтезированные углеводороды; *XI* – сбросной инертный газ; *XII* – зола; *XIII* – металлы (V, Ni и др.); *XIV* – минеральный остаток, *XV* – водяной пар; *XVI* – воздух

на поверхности частичек кокса в реакторе, непрерывно циркулирует между реактором и нагревателем кокса *2*, где он высокотемпературным газом (1200–1400 °С) из газогенератора разогревается и снова идет в реактор. Балансовое же количество кокса частично (2–3% на гудрон) выводится как готовый продукт *VIII*, а основная его часть поступает в газификатор *3*. В последнем за счет подачи в него воздуха в смеси с водяным паром органическая масса кокса и его свободный углерод превращаются в синтез-газ [смесь, содержащая в среднем CO – 20, CO_2 – 8, CH_4 – 2,0; H_2 – 20, N_2 – 45,0% (об.) и примеси сероводорода, оксидов серы и др.]. Этот газ проходит коксонагреватель *2*, затем котел-утилизатор *6* для генерации водяного пара, пылеулавливатель *7* и поступает на переработку. Переработка его включает очистку от серы, после чего синтез-газ может использоваться двояко: как топливный газ в печах или как исходное сырье для синтеза углеводородов процессом Фишера–Тропша. В последнем случае из этого газа получают бензин и дизельное топливо, т. е. кокс превращают в дополнительное количество жидких моторных топлив.

В газификаторе *3* отходом газификации является зола, в которой концентрируются оксиды всех металлов, содержавшихся в гудроне. Будучи переработанной соответствующими химическими методами, эта зола является источником получения таких ценных металлов, как ванадий и никель.

Глава 10

ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ И ЕЕ КОМБИНИРОВАНИЕ СО ВТОРИЧНЫМИ ПРОЦЕССАМИ

По мере истощения запасов нефти и газа проблема углубления переработки нефти, т. е. получения максимального количества топлив и масел из каждой тонны перерабатываемой нефти, приобретает все более важное значение.

Не последнее место в этой проблеме принадлежит первичной перегонке нефти как головному процессу, которым получают основную массу готовых нефтепродуктов и дистиллятов для вторичной их переработки в топлива и масла. При этом имеются в виду два аспекта проблемы применительно к АВТ – увеличение глубины отбора дистиллятов от нефти и сокращение энергозатрат на ее перегонку. Последнее приобретает сейчас важное значение потому, что затраты энергии на перегонку нефти на современной АВТ по схеме, показанной на рис. 8.11, составляют (в топливном эквиваленте) 40–50 кг/т нефти. С углублением переработки нефти за счет вторичных процессов (крекинг, риформинг, коксование и др.) расход энергии на переработку одной тонны нефти в том же эквиваленте достигает 9–12% (90–120 кг/т нефти), поэтому экономия энергии на собственные нужды становится все более важной задачей.

10.1. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ НА АВТ

Рассмотрение путей совершенствования удобно провести раздельно по атмосферной и вакуумной ступеням АВТ, поскольку задачи этих ступеней и технологическая специфика процессов на них несколько различаются.

Атмосферная ступень включает в себя блоки ЭЛОУ, регенерации тепла, перегонки нефти до 350 °С, включая вторичную перегонку бензина.

По блоку ЭЛОУ совершенствования, направленные на повышение глубины обессоливания нефти и снижение при этом расходных показателей, ведутся в следующих направлениях.

В первую очередь это поиск новых нефтеводорастворимых деэмульгаторов, обеспечивающих при малом расходе (5–10 г/т)

высокую эффективность обезвоживания нефти. Значительное место в этом же направлении занимает промывка нефти пресной водой. Применение рациональной схемы промывки позволяет снизить расход промывной воды, а значит – и количество сбрасываемой в канализацию засоленной воды. Много работ направлено на совершенствование подготовки нефти к переработке, в частности, на устройство электродегидраторов, в том числе внутреннее, взаимное расположение отдельных узлов, организацию движения потоков и др.

Блок регенерации тепла АВТ установки состоит из большого числа теплообменников, в которых поток нефти нагревается до 200–240 °С горячими дистиллятами и циркуляционными орошениями. Глубина регенерации тепла в этом блоке (отношение количества полученного нефтью тепла к общему количеству тепла горячих теплоносителей на установке) определяет главным образом расход прямого топлива в трубчатых печах АВТ. Поэтому проводится очень много работ по математическому моделированию схем теплообмена на АВТ с целью поиска оптимальной схемы. Такая оптимизация не может быть общей для всех АВТ и в некоторой степени индивидуальна, поскольку зависит от технологической схемы установки, варианта переработки нефти, состава самой нефти (содержания в ней различных фракций) и других факторов. Однако в целом оптимизация схемы регенеративного теплообмена позволяет во всех случаях достигнуть важного результата – сократить энергозатраты на перегонку нефти.

Блок перегонки нефти до 350 °С – основа атмосферной ступени АВТ. Существуют варианты технологических схем этого блока, определяющие его технико-экономические показатели – ассортимент, отбор и качество дистиллятов, а также удельные энергозатраты.

В гл. 8 на общей схеме АВТ (см. рис. 8.11) этот блок показан в двухколонном исполнении, когда часть бензина и газ отбираются в первой по ходу нефти колонне, а затем отбензиненная нефть разделяется на светлые дистилляты в основной атмосферной колонне. В нашей стране около 80% всех АВТ имеют именно такую схему атмосферного блока, в то время как за рубежом такая схема редкость (10%) и атмосферный блок, как правило, одноколонный (А-1 на рис. 8.16). Сравнительная оценка этих схем показала [82], что в схеме с отбензинивающей колонной для отбора заданной бензиновой фракции на уровне 85% от потенциала требуется большой расход дополнительного тепла, подводимого "горячей струей" (около 50% от теплового потока, вносимого нефтью в эту колонну). В результате затраты тепла на

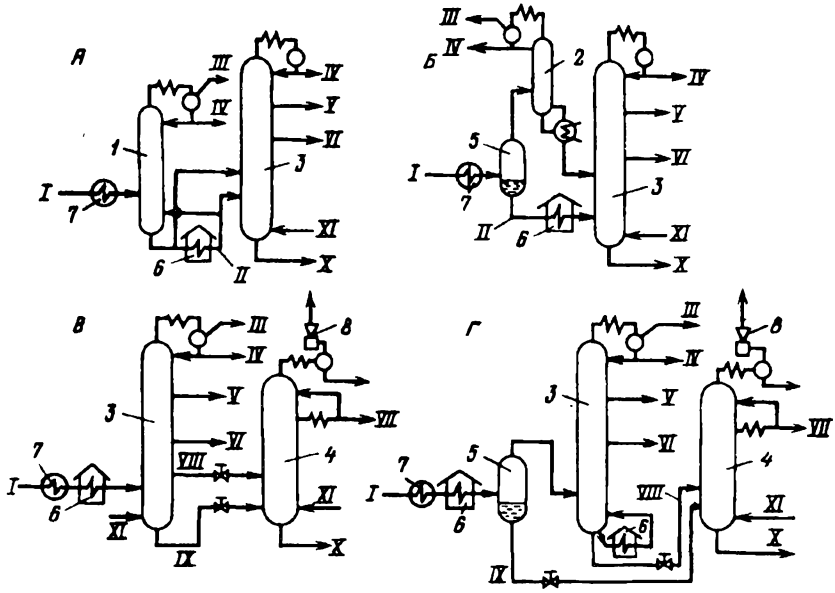


Рис. 10.1. Варианты энергосберегающих схем глубокой атмосферной перегонки нефти:

1–4 – ректификационные колонны: отбензинивающая, бензиновая, основная атмосферная и испарительная; *5* – испарители-сепараторы; *6* – печи; *7* – теплообменники, *8* – эжекторы; *I* – нефть; *II* – отбензиненная нефть. *III* – углеводородный газ; *IV* – бензин; *V* – керосин; *VI* – дизельное топливо; *VII* – тяжелый компонент дизельного топлива; *VIII* – тяжелая флегма, *IX* – мазут; *X* – утяжеленный мазут; *XI* – водяной пар. Остальные пояснения см в тексте.

перегонку по такой схеме примерно на 10–11% больше, чем по одноколонной схеме, или в топливном эквиваленте это составляет 1,9–2,0 кг/т нефти. Учитывая, что двухколонная схема связана с дополнительными капитальными и эксплуатационными затратами, она и по этим параметрам уступает одноколонной.

Недостаток же последней состоит в том, что по такой схеме вся нефть, включая растворенный в ней газ и легкие фракции, поступает в одну атмосферную колонну, и это требует увеличения ее диаметра и поверхности конденсатора для конденсации газобензиновых паров, выходящих сверху этой колонны.

На рис. 10.1 показаны четыре варианта схем блока атмосферной перегонки нефти, являющиеся развитием двух описанных выше схем. Схема *А* [90] на этом рисунке является развитием двухколонной схемы. По этой схеме отбензиненная нефть не вся нагревается в печи, а часть ее с температурой низа отбензинивающей колонны (220–240 °С) направляется, минуя печь, в укрепляющую секцию атмосферной колонны как "холодное"

орошение. Это позволяет сэкономить часть тепловых затрат в печи и уменьшить энергозатраты на циркуляционные орошения колонны.

Компромиссным решением между двухколонной и одноколонной схемами является схема *Б*, показанная на том же рисунке [91]. В этом случае нефть, нагретая в теплообменниках до 220–230 °С, поступает не в отбензинивающую колонну, а в испаритель и разделяется на паровую и жидкую фазы. Первая из них направляется в бензиновую колонну *2*, где подвергается ректификации на газ, бензиновую фракцию и тяжелый остаток, а жидкая фаза нагревается в печи до 330–350 °С и, как обычно, поступает в парожидком состоянии в атмосферную колонну. В эту же колонну как "холодное" орошение с температурой 180–200 °С подается тяжелый остаток бензиновой колонны. В чем же преимущество такой схемы перед схемой с отбензинивающей колонной, показанной на рис. 8.11? Главное преимущество состоит в том, что на ректификацию для отделения бензина поступает не вся нефть, а только та ее часть, где бензин сосредоточен (паровая фаза). Из этого следуют два положительных момента. Первый – это то, что диаметр бензиновой колонны и ее высота значительно меньше отбензинивающей, и второй – возможность подвода дополнительного тепла в бензиновую колонную через ребойлер при более низких температурах за счет регенерации тепла одного из циркуляционных орошений атмосферной колонны.

Описанные совершенствования касались в основном энергозатрат и упрощения схемы. В то же время на блоке атмосферной перегонки нефти крайне актуальной проблемой является полнота (глубина) отбора светлых дистиллятов – главным образом дизельных фракций. Дело здесь заключается в том, что в сложной (многосекционной) ректификационной колонне, к которым относятся атмосферные колонны АВТ, в направлении от верхней укрепляющей секции к нижней резко уменьшается флегмовое число (снижается количество орошающей флегмы на тарелках, а количество ректификата растет). Это, естественно, ведет к снижению разделительной способности в нижних укрепляющих секциях, и поэтому увеличивается интервал кипения распределенных между дизельным топливом и мазутом фракций. Как правило, в мазуте в лучшем случае остается до 5–8% (мас.) фракций, кипящих до 350 °С, и соответственно уменьшается отбор дизельного дистиллята. Часто же количество этих фракций в мазуте доходит до 10–12% (мас.). Это нежелательно не только потому, что уменьшается отбор ценного дизельного топлива, но и потому, что легкие фракции до 350 °С, оставаясь в мазуте, поступают на вакуумный блок АВТ, увеличивая затраты

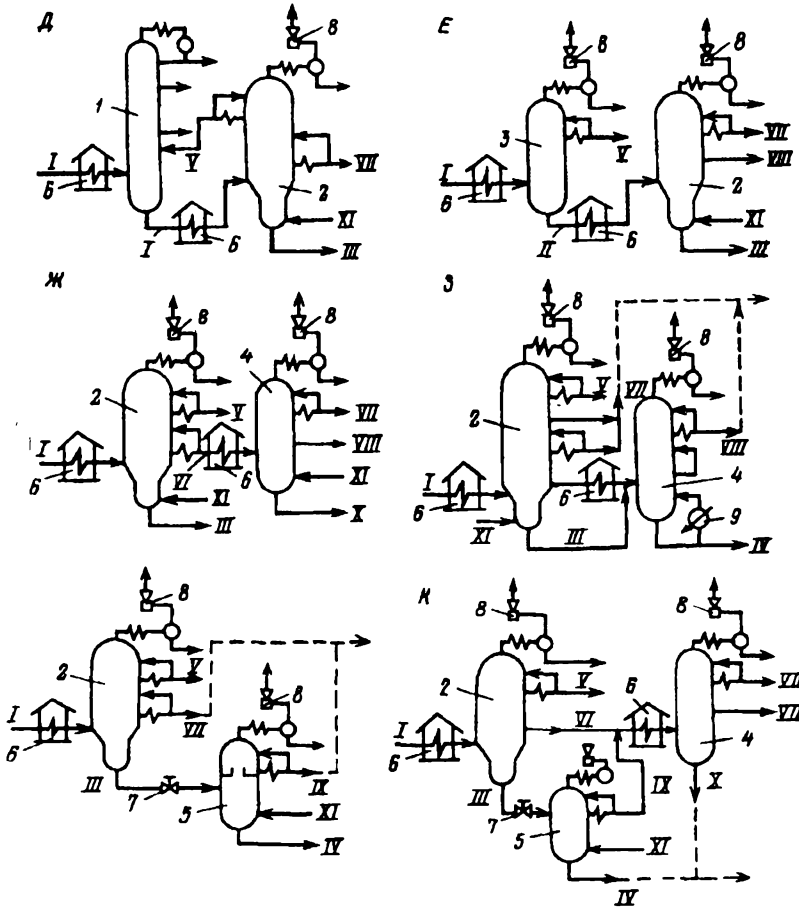


Рис. 10.2. Варианты схем глубокой вакуумной перегонки мазута:

1 – атмосферная колонна; *2, 3, 4* – вакуумные колонны: основная, предварительная и вторичной перегонки широкой фракции; *5* – отгонные колонны низкого давления; *6* – печи; *7* – дроссельные клапаны; *8* – эжекторы; *9* – холодильник; *I* – мазут; *II* – полугудрон, *III* – гудрон; *IV* – утяжеленный гудрон; *V* – легкий вакуумный газойль (ниже 350 °С); *VI* – широкая фракция (350–580 °С); *VII* – первый вакуумный дистиллят (350–460 °С) или вакуумный газойль (350–500 °С); *VIII* – второй вакуумный дистиллят (460–500 °С); *IX* – тяжелый компонент вакуумного газойля (500–560 °С); *X* – остаток выше 500 °С; *XI* – водяной пар Остальные пояснения см. в тексте

энергии (топлива в печи) на их дополнительный нагрев и испарение и перегружая сечение вакуумной колонны легкими парами (т. е. увеличивая диаметр этой колонны). Изучался вопрос [94] о возврате легкого газойля вакуумной колонны (поток *XV* на рис. 8.11) в нижнюю укрепляющую секцию атмосферной колонны (схема *Д* на рис. 10.2) с целью увеличения отбора ди-

зельного топлива в последней. Результаты показали, что суммарный отбор светлых дистиллятов в этом случае увеличивается на 2–2,5% (абс.) при возврате (рецикле) до 8% легкого газойля, т. е. результат малоэффективен, учитывая, что дополнительные затраты топлива в печи при этом не исключаются, а легкий вакуумный газойль и без возврата в атмосферную колонну может быть использован как компонент дизельного топлива.

Кардинальным решением этой проблемы является показанная на рис. 10.1 схема *В* [92]. По этой схеме поток флегмы *VIII* с нижних тарелок укрепляющей части атмосферной колонны *3* и мазут *IX* снизу ее через дроссельные устройства перепускаются в вакуумный фракционирующий испаритель *4*, в котором давление не выше 10–12 кПа. За счет падения давления этих потоков испаряются фракции, кипящие до 400 °С, и из этих паров ректификацией отделяется тяжелый компонент дизельного топлива *VII*, кипящий до 350–360 °С. Остаток *X* фракционирующего испарителя, практически не содержащий светлых фракций до 350 °С, направляется через печь в вакуумную колонну. Дополнительный отбор дизельного дистиллята *VII* в этом случае составляет 5–7% на нефть, что экономически очень выгодно, несмотря на усложнение схемы за счет дополнительной колонны и обслуживающего ее оборудования (эжекторы, насосы, теплообменные аппараты). При этом снижаются энергозатраты на нагрев мазута перед вакуумной колонной и диаметр последней.

Последняя из показанных на рис. 10.1 схема *Г* сочетает в себе принципы схем *Б* и *В*. Здесь нефть нагревается сразу до 330–350 °С и затем в испарителе разделяется на паровую фазу, состоящую практически полностью из светлых фракций нефти, и жидкую фазу. Паровая фаза поступает в атмосферную колонну *3*, где разделяется на светлые дистилляты, а жидкая фаза *IX* с остатком атмосферной колонны *VIII* поступает в вакуумный фракционирующий испаритель *4*, где выделяются оставшиеся в этих потоках светлые фракции в виде тяжелого компонента дизельного топлива *VII*. Поскольку снизу атмосферной колонны в этом случае выходит не мазут, а тяжелая дистиллятная фракция, появляется возможность рециркуляцией этой фракции через печь подвести в атмосферную колонну дополнительное тепло и повысить в ней четкость ректификации.

Было выполнено расчетное сопоставление трех схем атмосферного блока перегонки нефти – одноколонной (А-1 на рис. 8.15), двухколонной с отбензинивающей колонной (см. рис. 8.11) и трехколонной, сочетающей схемы *Б* и *В* по рис. 10.1. В последнем случае имеется в виду схема *Б* с добавлением к ней фракционирующего испарителя по схеме *В*. Результаты таких

расчетов приведены ниже:

Показатель	Схема		
	одноколонная	двухколонная	трехколонная
Удельный объем колонных аппаратов, м³ на 1 т/ч производительности АТ	2,2	2,74	2,31
Затраты тепла на атмосферную перегонку, кДж/кг нефти	530	536	519
Содержание фракций, % (мас.):			
выше 360 °С в дизельном топливе	8,6	7,4	2,9
ниже 360 °С в мазуте	6,7	5,8	1,8

Сравнение приведенных показателей позволяет сделать вывод о том, что преимущество одноколонной схемы состоит только в объеме колонны на единицу производительности установки по нефти. Трехколонная схема с бензиновой колонной перед основной атмосферной и фракционирующим вакуумным испарителем после нее значительно превосходит остальные по четкости ректификации и соответственно по полноте извлечения светлых фракций из мазута.

Вакуумная ступень АВТ служит для разделения на определенные фракции мазута – остатка атмосферной ступени. В зависимости от качества исходной нефти и последующего назначения вакуумных дистиллятов (получение топлив или масел) меняется и схема вакуумной ступени. Некоторые из вариантов таких схем показаны на рис. 10.2.

Наиболее распространена как при топливном, так и при масляном варианте перегонки мазута одноколонная схема (В-1 на рис. 8.15 и *Д* на рис. 10.2). В этом случае в одной вакуумной колонне отбирают легкий вакуумный газойль *V* как компонент дизельного топлива и один или два боковых погона *VII*, кипящих в интервале 350–500 °С.

Легкий вакуумный газойль с целью повышения отбора светлых может быть направлен в атмосферную колонну [94], как показано на схеме *Д*.

Две из приведенных на рис. 10.2 схем (*Е* и *Ж*) появились в промышленности в 1960-е годы, их задача заключалась в том, чтобы повысить четкость ректификации при получении масляных дистиллятов. В те годы считалось доказанным, что чем уже по фракционному составу масляные дистилляты и более четко они разделены (меньше температурные пределы "налегания" температур кипения), тем меньше кратность растворителя при очистке таких дистиллятов и выше качество конечных базовых дистиллятных масел. В то же время ресурсы повышения четкости ректификации в вакуумной колонне ограничены числом тарелок – не более 20–24 в одной колонне (иначе возрастает давление в зоне ввода мазута и падает его доля отгона) – и ко-

личеством подводимого нагретым мазутом тепла (из-за возможного термического его разложения при нагреве в печи). В обеих из упомянутых схем эти ограничения устранены: перегонка мазута ведется в 2-х вакуумных колоннах (почти в 2 раза больше тарелок) и дважды подводится тепло в печах. Разница заключается лишь в том, что в первом случае (схема *Е*) дистилляция проводится с последовательным отбором фракций и перед второй колонной нагревается остаток первой (утяжеленный мазут), а во втором случае вторичной дистилляции подвергается широкая фракция, отобранная в первой колонне.

Сопоставление показателей для одноколонной схемы (В-1 на рис. 8.15) и двухколонных схем *Е* и *Ж* (рис. 10.2), приведенное в [95], показало, что при двухступенчатых схемах заметно улучшается четкость ректификации (почти вдвое снижается "налегание" температур кипения смежных дистиллятов), но возрастают объем аппаратуры и удельные энергозатраты на перегонку.

Развитием схемы *Ж* является схема *З* на рис. 10.2 [96]. Отличие ее от предыдущей состоит в том, что в первой, основной вакуумной колонне отбирается не только легкий вакуумный газойль *V*, но и основной вакуумный газойль *VII*, а во вторую колонну на повторную дистилляцию направляется нагреваемая в печи тяжелая флегма с нижней укрепляющей тарелки первой колонны. Во второй колонне отбирается тяжелый вакуумный газойль *VIII*, который в смеси с дистиллятами из первой колонны направляется на крекинг.

Схема *И* на рис. 10.2 позволяет решить задачу углубления отбора вакуумного газойля по одноколонной схеме при перегонке мазута по топливному варианту. Известно, что при отборе вакуумного газойля (350–500 °С) в одной вакуумной колонне значительное [8–15% (мас.)] количество фракций до 500 °С остается в гудроне и соответственно уменьшается отбор дистиллятного сырья для каталитического крекинга. Очень трудно (а иногда и невозможно) в такой колонне отобрать утяжеленный вакуумный газойль 350–560 °С. Причина этого – повышенное (10–12 кПа) остаточное давление в зоне питания и на близлежащих к ней тарелках укрепляющей и отгонной частей колонны. Понизить это давление до 5–6 кПа и приблизить его таким образом к давлению на верху колонны можно двумя путями. Первый – это замена тарелок в колонне регулярной насадкой, что реализовано на ряде зарубежных установок в сочетании с понижением давления на верху колонны до 1–1,5 кПа (за счет более мощных эжекторов). Второй путь [97] – при существующем устройстве вакуумной колонны, не подавая вниз ее водяной пар, вывести гудрон в отдельную отгонную секцию низкого давления (на вер-

ху которой давление такое же или ниже, чем на верху основной вакуумной колонны) и за счет снижения давления и ввода водяного пара произвести отбор тяжелого компонента вакуумного газойля (500–560 °С). В смеси с вакуумным газойлем, выводимым из основной колонны, этот компонент образует утяжеленный вакуумный газойль 350–560 °С, направляемый на каталитический крекинг. Такая схема глубокой вакуумной перегонки мазута детально исследована [82] и реализована в промышленном масштабе (Павлодарский НПЗ и НПЗ в г. Нови Сад). За счет отбора тяжелого компонента вакуумного газойля в отгонной колонне низкого давления суммарный отбор сырья для крекинга возрастает на 5–8% от нефти (или 20–30% на вакуумный газойль).

Последний вариант совершенствования схемы вакуумной перегонки при масляном варианте переработки нефти (схема *К*) связан с использованием водяного пара. Известно, что перегретый до 400–450 °С водяной пар подается в низ вакуумной колонны и ее стриппинги в качестве низкомолекулярного инертного газа, снижающего (по закону Дальтона) парциальное давление нефтяных паров и способствующего за счет этого отгонке дополнительного количества легкокипящих (кипящих до 500–550 °С) фракций от гудрона. Однако в укрепляющей части колонны этот водяной пар как отпарной агент "не работает" и проходит все тарелки колонны как инертный компонент, разбавляющий нефтяные пары, участвующие в массообменном процессе с жидкостью.

Как показали многочисленные исследования зарубежных [101] и отечественных [99, 100] авторов, присутствие водяного пара или другого низкомолекулярного инертного газа (азота, диоксида углерода и др.) снижает коэффициент массопереноса и в целом – эффективность массообмена. В результате этого уменьшается к. п. д. тарелок в укрепляющей части колонны и снижается четкость ректификации дистиллятов. Поэтому при получении в вакуумной колонне масляных дистиллятов, когда требуется относительно высокая четкость ректификации, подача водяного пара в колонну нежелательна. Эта идея и была реализована в схеме *К* на рис. 10.2, которая является развитием схемы двухколонной перегонки мазута *Ж*, при этом исключается подача водяного пара в колонны *3* и *4* и углубляется отбор дистиллятов за счет включения в схему отгонной колонны низкого давления. Подаваемый в последнюю водяной пар выводится в виде конденсата из конденсационно-вакуумсоздающей системы этой колонны. По такой схеме возрастает до 90–95% отбор масляных дистиллятов *VII* и *VIII* от их потенциального содержания в мазуте и существенно повышается их четкость разделения меж-

ду собой и от тяжелого остатка *X*. Последний может использоваться отдельно в качестве компонента сырья крекинга или котельного топлива либо смешиваться с утяжеленным гудроном *IV* и использоваться для получения базового остаточного масла.

Исключение подачи водяного пара в вакуумную колонну ("сухая" вакуумная перегонка) было использовано в промышленных условиях и при топливном варианте переработки нефти для углубления отбора вакуумного газойля и сокращения диаметра колонны за счет исключения водяных паров. Однако, как оказалось, для углубления отбора вакуумного газойля при "сухой" вакуумной перегонке потребовалось уменьшить остаточное давление на верху колонны с 5–6 кПа до 1–1,5 кПа, а это вызвало увеличение энергозатрат на эжекцию (создание такого низкого давления) и не повлекло за собой изменения диаметра колонны, так как при более низком давлении увеличился удельный объем нефтяных паров.

10.2. КОМБИНИРОВАНИЕ АВТ СО ВТОРИЧНЫМИ ПРОЦЕССАМИ

Повышение эффективности технологических процессов (улучшение их технико-экономических показателей) достигается обычно тремя путями:

совершенствованием технологии процесса (схема, использование новых катализаторов или реагентов и др.);

укрупнением единичной мощности промышленных установок по исходному их сырью;

комбинированием взаимосвязанных технологических процессов.

Применительно к АВТ возможности первого из этих путей были показаны выше. Влияние укрупнения мощностей технологических процессов на улучшение технико-экономических показателей в общем случае известно, а применительно к АВТ установкам это иллюстрируют приведенные ниже данные:

Показатель	Мощность установки по нефти, млн т/год			
	1	2	3	6
Удельный расход металла, кг/т нефти	1,9	1,6	1,3	0,7
Капитальные затраты (относит.)	1,0	0,68	0,55	0,38
Эксплуатационные затраты (относит.)	1,0	0,79	0,64	0,48
Производительность труда (отн рост)	1,0	2	3,4	5,7
Расход на 1 т нефти:				
топлива, кг	38,0	32,0	30,0	27,0
электроэнергии, кВт/ч	2,6	2,3	5,7	4,0
воды, $м^3$	22,0	16,0	8,5	4,5

Так, при росте мощности установки пропорционально увеличивается производительность труда, снижаются удельные затраты. Повышение удельного расхода электроэнергии и одновременное резкое снижение расхода воды (начиная с установок мощностью 3,0 млн т/год) связаны с тем, что в годы начала строительства таких установок (1960-е годы) водяное охлаждение и конденсация паров были заменены воздушным с электровентиляторами.

В 1980-е годы проектные мощности промышленных АВТ не превышали 6,0 млн т/год, хотя уже к концу 1970-х годов были разработаны проекты АВТ мощностью 12,0 млн т/год.

Реализация этих проектов стала невозможной в связи с тем, что общемировой спад добычи нефти стал устойчивым, и хотя в те годы нашей страны он не коснулся, тем не менее в перспективе прогнозировался и у нас. В связи с этим надо иметь в виду и то, что укрупнение мощности установок АВТ, благоприятно отражающееся на их технико-экономических показателях, имеет и отрицательные стороны: нефтеперерабатывающий завод теряет гибкость технологии (особенно при поставках нескольких различных по качеству нефтей), а при перебоях с поставкой нефтей резко снижаются показатели именно самых мощных установок. Поэтому, учитывая тенденцию к падению добычи нефти теперь уже и в нашей стране, в перспективе, вероятнее всего, будет взят курс на снижение мощностей вновь строящихся АВТ.

Комбинирование технологических процессов стало важным направлением технологии переработки нефти, особенно при решении проблемы углубления ее переработки.

Под комбинированием технологических процессов производства нефтяных топлив понимают обычно сочетание на одной площадке нескольких технологий, когда продукты (дистилляты) одной из них являются исходным сырьем для другой (или других) без промежуточных (накопительных) парков. Это дает значительные преимущества, среди которых основными являются:

сокращение резервуарных парков для промежуточных продуктов:

ликвидация перекачек промежуточных продуктов в парки и обратно и сокращение за счет этого числа насосов, длины трубопроводных трасс и расхода энергии;

сокращение в 2–3 раза площади застройки технологическими установками;

значительная экономия тепловой энергии за счет того, что продукты от одного технологического процесса поступают к другому горячими, и нет необходимости их охлаждать перед

направлением в парк и нагревать при взятии из парка (если процессы не комбинированы);

возможность рационально расположить однотипное оборудование блоками (колонны, печи, реакторы, теплообменники и др.) и упростить за счет этого обслуживание;

сокращение штата обслуживающего персонала и соответствующий рост производительности труда.

В строгом понимании термина "комбинирование" первой комбинированной установкой в нефтепереработке является АВТ установка, появившаяся в 1920-е годы. Раздельно использовавшиеся до этого установки атмосферной перегонки нефти (АТ) и вакуумной перегонки мазута (ВТ) с промежуточным парком мазута между ними объединили в жестко связанный комбинированный процесс атмосферно-вакуумной перегонки с подачей горячего мазута непосредственно снизу атмосферной колонны через печь в вакуумную колонну.

В дальнейшем комбинирование на базе АВТ проходило следующие этапы.

В начале 1950-х годов в состав АВТ был включен блок стабилизации бензина, использующий тепловую энергию горячих потоков АВТ, что позволило без больших энергозатрат получать сжиженный углеводородный газ и стабильный бензин.

В 1960-е годы в состав АВТ были включены блоки подготовки нефти (ЭЛОУ) и вторичной перегонки бензина на узкие фракции. С этого времени все АВТ установки строятся фактически как комбинированные, включающие процессы обезвоживания и обессоливания нефти, атмосферную и вакуумную ее перегонку, стабилизацию и вторичную перегонку бензина. Такая современная установка на 6 млн т/год (ЭЛОУ–АВТ-6) может быть расположена на площадке 130 × 265 м и является головной установкой многих НПЗ.

С начала 1970-х годов начался новый этап в комбинировании технологических процессов переработки нефти, который и до настоящего времени развивается по двум направлениям – первичная перегонка нефти с облагораживанием дистиллятов и глубокая переработка мазута в моторные топлива. Принципиальные схемы некоторых из таких комбинированных установок показаны на рис. 10.3.

Типичными представителями первого из указанных направлений являются схемы К-1 и К-2. Оригинальность первой из них состоит в том, что нефть, нагретая в печи до 340–360 °С, поступает в колонну, в которой давление не ниже 4,0 МПа и в которую подается как отпарной агент нагретый в другой печи до 400–450 °С водородсодержащий газ. В этой колонне от нефти отгоняется широкая фракция углеводородов, кипящих до 350–

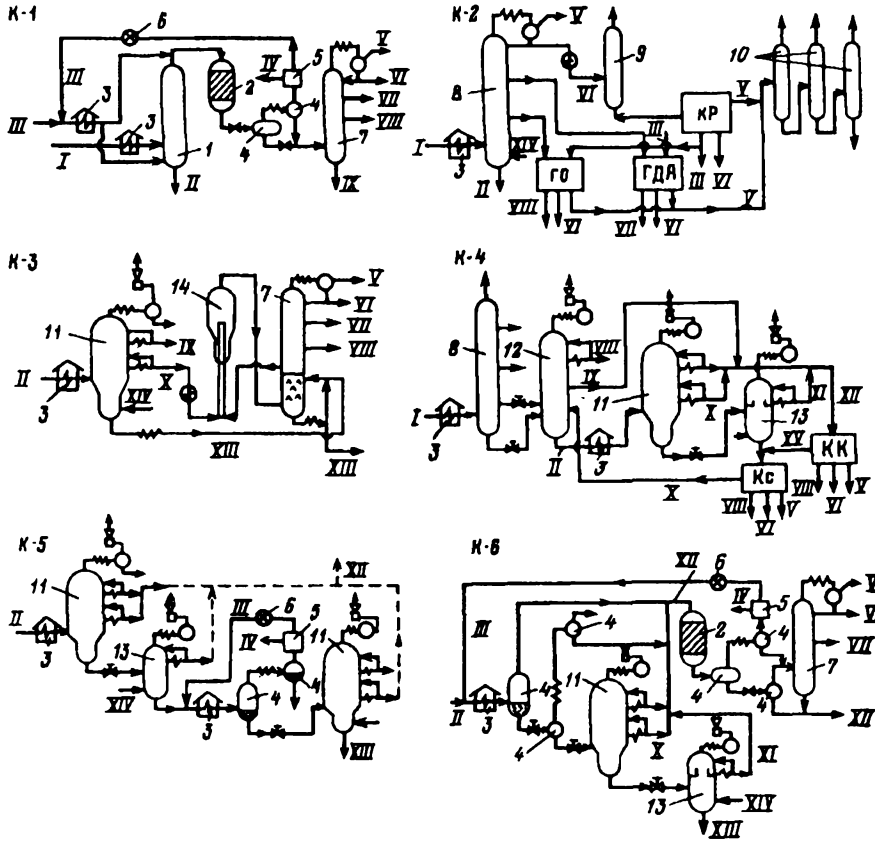


Рис. 10.3. Принципиальные схемы некоторых комбинированных установок:
1 – испаритель нефти; *2* – реактор гидроочистки; *3* – печи; *4* – сепараторы; *5* – блоки очистки ВСГ; *6* – циркуляционные компрессоры; *7* – ректификационные колонны разделения широкой гидроочищенной фракции; *8* – атмосферные колонны перегонки нефти; *9* – колонна вторичной перегонки бензина; *10* – колонны газофракционирования; *11* – вакуумные колонны; *12* – вакуумный испаритель; *13* – отгонные колонны пониженного давления; *14* – реактор каталитического крекинга; *I* – нефть; *II* – мазут; *III* – ВСГ; *IV* – сероводород; *V* – углеводородный газ; *VI* – бензин; *VII* – керосин; *VIII* – дизельное топливо; *IX* – легкий вакуумный газойль; *X* – вакуумный газойль (350–500 °С); *XI* – тяжелый компонент вакуумного газойля (500–550 °С); *XII* – утяжеленный вакуумный газойль (350–550 °С); *XIII* – гудрон; *XIV* – водяной пар; *XV* – ароматизованный газойль (выше 420 °С). Остальные пояснения см. в тексте

360 °С, пары которых на выходе из колонны смешиваются с оставшейся частью горячего водородсодержащего газа и поступают в реактор гидроочистки. Далее продукты реакции сепарируются от водородсодержащего газа, а жидкая фракция стабилизируется и разделяется в ректификационной колонне на конечные продукты – углеводородный газ, бензин, керосин, дизель-

ное топливо и остаток выше 350 °С *IX*. Такая схема позволяет за однократный нагрев нефти не только отобрать от нее светлые фракции, но и очистить их от вредных примесей, причем водород на первой стадии выполняет роль отпарного агента, а на второй (на стадии гидроочистки) – реагента в реакциях гидрирования серо- и азотсодержащих соединений.

Наиболее распространенную в нашей стране комбинированную установку неглубокой переработки нефти ЛК-6у представляет схема К-2 на рис. 10.3. В этой установке объединены по жесткой схеме 6 технологических процессов – атмосферная перегонка нефти с отбором светлых дистиллятов в колонне *8*, вторичная перегонка бензина в колонне *9*, каталитический риформинг бензиновой фракции 85–180 °С из колонны *9*, гидродеароматизация керосина (ГДА), гидроочистка дизельного топлива (ГО) и фракционирование смеси предельных углеводородных газов от трех предыдущих процессов с получением сухого газа (C_1–C_2) и концентратов углеводородов C_3, C_4 и C_5. При этом получаемый на блоке каталитического риформинга водородсодержащий газ частично используется как реагент на блоках ГО и ГДА.

Первая установка ЛК-6у (мощность ее по нефти 6 млн т/год) была построена в 1973–1975 гг. на Мозырском НПЗ, сейчас их работает более 10. Эффективность комбинирования в сравнении с отдельно работающими установками иллюстрируют приведенные ниже показатели:

Показатели	ЛК-6у	Σ*
Капитальные затраты, отн ед	1,0	1,42
Эксплуатационные затраты, отн ед.	1,0	1,06
Расход металла, кг/т	1,9	2,8
Территория, га	4,3	27,0
Обслуживающий персонал, чел	90	196
Удельные энергозатраты:		
топливо, кг/т	32	43
электроэнергия, кВт ч/т	16	32
вода, $м^3$/т	1,8	10,0

*Суммарное значение для отдельно работающих установок.

Результат комбинирования существенно проявился в экономии энергозатрат, сокращении более чем вдвое штата обслуживающего персонала и уменьшении в 6 раз территории застройки.

Остальные четыре схемы, приведенные на рис. 10.3, относятся к комбинированным установкам глубокой переработки мазута [103].

Так, схема К-3 сочетает вакуумную перегонку мазута с каталитическим крекингом фракции 350–500 °С и реализована на

трех промышленных установках ГК-3. На этих установках блок АВТ (колонны *8* и *11*) скомбинирован с четырьмя процессами. Бензин направляется на блок вторичной перегонки (ВтБ), вакуумный газойль – на блок каталитического крекинга, гудрон снизу вакуумной колонны – на блок висбрекинга для получения маловязкого котельного топлива, а углеводородный газ с блоков каталитического крекинга и висбрекинга – на газофракционирование (ГФУ), где из него выделяют пропан-пропиленовую (ППФ) и бутан-бутиленовую (ББФ) фракции.

По одному из позже предложенных решений часть гудрона из вакуумной колонны используется в секции охлаждения продуктов реакции крекинга внизу ректификационной колонны как "холодное" орошение. Это позволяет отогнать от гудрона оставшиеся в нем фракции вакуумного газойля и одновременно сконденсировать тяжелые высокоароматизованные фракции (выше 450–480 °С) из продуктов реакции в гудрон.

Современным развитием комбинированных установок типа ГК-3 стали установки КТ-1 (комбинированные топливные), построенные на нескольких НПЗ. В составе этих установок имеется блок глубокой вакуумной перегонки, где отбирается вакуумный газойль 350–500 °С или 350–520 °С, который на блоке гидроочистки очищается от серы и других вредных примесей, после чего подвергается каталитическому крекингу. Углеводородный газ с блока крекинга фракционируют с получением ППФ и ББФ. Гудрон снизу вакуумной колонны подвергается висбрекингу для снижения его вязкости.

Схема К-4 объединяет 3 процесса – углубленную атмосферно-вакуумную перегонку нефти, каталитический крекинг тяжелого газойля и коксование гудрона. Отличительные особенности такого комбинирования состоят в следующем.

Во-первых, в вакуумном фракционирующем испарителе *12* между атмосферной и основной вакуумной колоннами отбираются две фракции – дизельная до 350 °С *VIII* и легкий компонент газойля *IX*. Смешиванием с основными потоками вакуумных газойлей (*X* и *XI*) получают поток сырья крекинга *XII*.

Во-вторых, в поток утяжеленного гудрона из колонны *13* добавляют ароматизованный тяжелый газойль *XV* каталитического крекинга, который, снижая вязкость гудрона, повышает его коксогенные свойства.

Наконец, тяжелый газойль выше 350 °С из жидких продуктов, получаемых при коксовании гудрона, без охлаждения направляется в вакуумный фракционирующий испаритель, выполняя при этом две функции: дополнительного источника тепла в этой колонне и дополнительного количества фракций, вовле-

каемых в поток *IX* и соответственно в сырье крекинга. В результате такого комбинирования возрастают количество сырья каталитического крекинга (от 66% на мазут до 73%) и выработка ценных моторных топлив.

Задача углубленной переработки мазута и получения максимального количества дистиллятного сырья каталитического крекинга решается также комбинированием вакуумной перегонки с термодеструктивными процессами. Схема К-5 (см. рис. 10.3) сочетает два технологических процесса – глубокую вакуумную перегонку (колонны *11* и *13*) и гидровисбрекинг утяжеленного гудрона (печь *3*, сепаратор *4*) с вакуумной перегонкой жидкого остатка висбрекинга. В результате гидровисбрекинга (неглубокое термическое разложение гудрона в атмосфере водорода) образуется дополнительное количество фракций 350–500 °С, и они в смеси с такой же прямогонной фракцией направляются на каталитический крекинг. Количество сырья каталитического крекинга возрастает при этом на 15–20%.

С той же целью был разработан [105] другой способ получения сырья каталитического крекинга, принцип которого иллюстрирует схема К-6 на рис. 10.3. В отличие от предыдущей схемы здесь гидровисбрекинг помещен в начале комбинированной схемы (сырьем могут служить мазут или полугудрон). Продукты гидровисбрекинга разделяют в сепараторе *4* на паровую и жидкую фазы. Паровую фазу при температуре висбрекинга (420–435 °С) направляют в реактор гидроочистки *2*, а жидкую фазу подвергают глубокой вакуумной перегонке, и вакуумный газойль без охлаждения (температура 320–330 °С) подают в парогазовый поток перед реактором *2*. В результате такого комбинирования возможно увеличить количество сырья на крекинг (с 77 до 79% от мазута) и осуществить процесс гидроочистки этого сырья при минимальных энергетических затратах, так как перед гидроочисткой продукт не нагревается в печах, а используется тепло его нагрева на ступени гидровисбрекинга.

Существует также ряд комбинированных установок в производстве парафинов и масел. Так, простейшим примером такого комбинирования является сочетание вторичной перегонки дизельного топлива, глубокой гидроочистки фракции 200–320 °С и получение из нее жидкого парафина на блоке адсорбции установки "Парекс". Наиболее характерным и современным примером является комбинированная установка КМ-2, разработанная грозненскими специалистами и пущенная в 1980-е годы на Новоярославском НПЗ. Эта установка сочетает головной блок вакуумной перегонки мазута, где получают два масляных дистиллята и гудрон, с блоками очистки, т. е. деасфальтизации гудро-

на, селективной очистки дистиллятов и деасфальтизата, их депарафинизации, и гидродоочистки. В составе этой установки также блоки по получению парафина из гачей.

Кроме упомянутых выше преимуществ комбинирования вообще, в этом случае, там, где это возможно по технологии, используют единые растворители и централизована их регенерация, что дает немалые экономические преимущества.

Рассмотренные схемы комбинирования атмосферной или атмосферно-вакуумной перегонки нефти с другими технологическими процессами облагораживания или деструктивной переработки дистиллятов не охватывают всего многообразия существующих в промышленности или запатентованных схем. Тем не менее уже на примере рассмотренных схем видно, какие преимущества дает комбинирование, и поэтому дальнейшее развитие нефтепереработки немыслимо без этого направления.

10.3. СХЕМЫ НПЗ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

В трактовке термина "глубокая переработка нефти" существует по крайней мере два подхода. По одному из них предлагается оценивать ее по дополнительному отбору светлых из мазута (рис. 10.4). Так, если без переработки мазута отбор суммы светлых (СС) для нефтей *1–3* составляет соответственно 35, 52 и 62% (при ДО = 0), то для достижения общей глубины переработки нефти 68% необходимо, чтобы от мазута мангышлакской нефти было дополнительно отобрано (ДО) светлых 28% на нефть, от мазута озексуатской нефти – 14,5% и от мазута украинской нефти – 5% на нефть. Однако такой дифференцированный по нефтям метод не получил широкого признания.

Общепризнан во многих странах, в том числе в России, метод, выражаемый формулой (в %):

$$\Gamma_{пн} = [Н - (М + П + С_{гг})/Н]100, \qquad (10.1)$$

где $\Gamma_{пн}$ – глубина переработки нефти; Н – количество переработанной нефти; М – количество валового топочного мазута (котельного топлива) от переработанной нефти; П – количество безвозвратных потерь от того же количества нефти; $С_{гг}$ – количество сухого газа от переработанной нефти, использованного как топливо.

Такой подход позволяет оценивать величину $\Gamma_{пн}$ независимо от вида перерабатываемой нефти и набора технологических процессов.

В США максимально достигнутое значение $\Gamma_{пн}$ составляет 80%, в России на начало 1990-х годов оно составляло около 65% и постепенно растет.

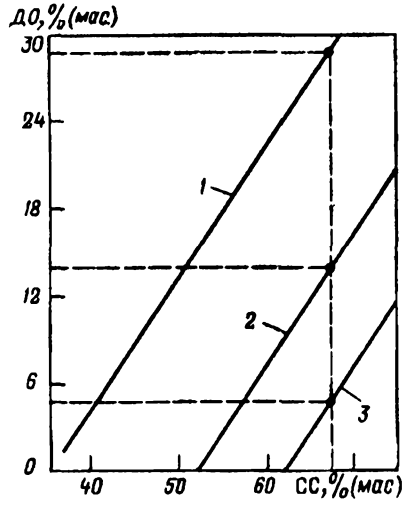


Рис 10.4 Определение глубины переработки мангышлакской (*1*), озексуатской (*2*) и украинской (*3*) нефтей [ДО – дополнительный отбор светлых из мазута, % (мас) на нефть, СС – выход суммы светлых дистиллятов, % (мас) от нефти]

О значении глубины переработки нефти можно судить по следующим цифрам. Увеличение ее всего на 1% требует определенных затрат ($З_{гп}$, р.), в то время как затраты на увеличение добычи нефти на 1% в 14–20 раз выше (в среднем 16 $З_{гп}$, р.) Это сравнение, конечно, упрощенное, так как затраты на увеличение глубины переработки нефти по мере роста значения $Г_{пн}$ повышаются с нарастанием, а затраты на рост добычи нефти увеличиваются по мере того, как эта добыча усложняется за счет геологических (увеличение глубины бурения) и географических (перемещение на Север в труднодоступные районы) условий.

Если экономическая целесообразность углубления переработки нефти в принципе не вызывает сомнений, то количественная оценка экономического эффекта разными специалистами ведется по-разному (хотя расхождение конечных результатов при этом не носит принципиального характера).

В качестве примера можно привести предложенную в одной из работ формулу:

$$Э_{гп} = \Delta З_н + \Delta З_м - \Delta З_п - \Delta З_г - \Delta З_э, \qquad (10.2)$$

где $Э_{гп}$ – экономический эффект углубления переработки нефти, $\Delta З_н$ и $\Delta З_м$ – затраты на добычу и транспорт высвобождающихся нефти и мазута, $\Delta З_п$ – дополнительные затраты на углубление переработки нефти, $\Delta З_г$ – дополнительные затраты на транспорт газа, используемого вместо мазута, $\Delta З_э$ – дополнительные затраты на перевод электростанций с мазута на газ

Расчеты, выполненные по этой формуле применительно к объему переработки нефти 40,5 млн т/год, показали, что по сравнению с базовым вариантом (перегонка нефти до мазута с отбором светлых 50%) увеличение глубины переработки нефти до 62% (за счет переработки мазута в моторные топлива) дает значение $Э_{гп}$ = 416 млн р/год (в ценах 1985 г.). Эта величина возрастает до 1315 млн р/год при увеличении глубины переработки нефти до 74%. Таким образом, экономический эффект углубления переработки нефти на каждый процент составляет

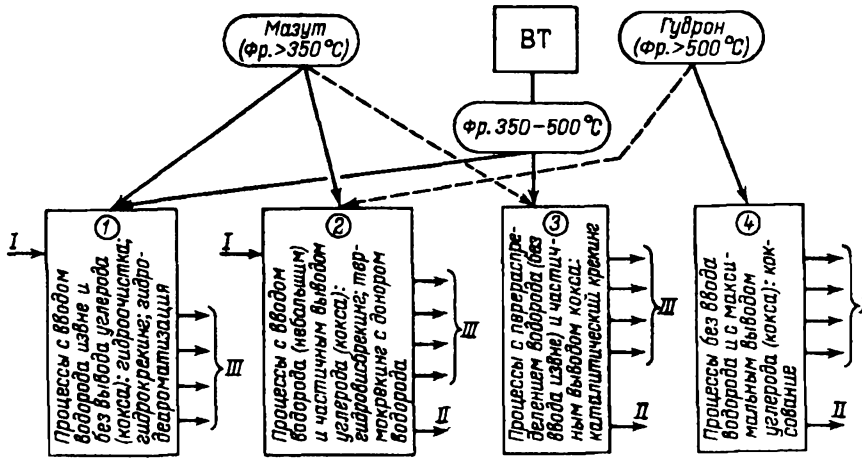


Рис. 10.5. Направления углубления переработки нефти
I – ВСГ; *II* – кокс, *III* – газообразные и жидкие нефтепродукты

около 40 млн р/год (в указанных выше ценах для принятого объема переработки нефти) или около 1 р/год на каждую тонну перерабатываемой нефти.

Пути углубления переработки нефти включают в первую очередь глубокую первичную переработку нефти на АВТ и затем комплекс вторичных термокаталитических процессов с максимальным выходом топливных дистиллятов.

Способы углубления атмосферной и вакуумной перегонки нефти были рассмотрены выше в этой главе. О комплексе вторичных процессов дает представление схема, приведенная на рис. 10.5.

Сырьем процессов вторичной переработки могут служить непосредственно мазут или же продукты вакуумной его перегонки – вакуумный газойль и гудрон.

Все вторичные процессы могут быть разделены на 4 группы.

Первая группа – это деструктивные каталитические процессы, в которых недостаток водорода при разрыве связей в молекулах возмещается вводом его извне, за счет чего дистилляты *III* получаются всегда насыщенными, с высокими энергетическими свойствами (большое соотношение H:C). Соответствующие процессы указаны на рис. 10.5.

Вторая группа процессов – процессы, в которых недостаток водорода лишь частично восполняется вводом его извне (в чистом виде или с помощью соединений – доноров водорода), а образующийся избыток углерода частично выводится из процесса в виде кокса (откладывается на внутренних поверхностях аппаратов).

Третья группа – это процессы без ввода в них водорода и с перераспределением "своего" водорода в процессе протекания каталитических реакций. Избыток углерода в количестве до 8% от исходного сырья выводится из процесса в виде кокса на катализаторе. Типичный процесс этой группы – каталитический крекинг, играющий сейчас ведущую роль в углублении переработки нефти.

Четвертая группа – это термодеструктивные процессы с максимальным удалением из процесса углерода в виде кокса и внутрireакционным перераспределением водорода. К этой группе процессов относятся термокрекинг и коксование, выход кокса в котором составляет от 15 до 35% на сырье.

Несмотря на отвод избытка углерода во 2–4 группах процессов, продукты этих процессов (*III*) содержат определенное количество непредельных углеводородов (олефинов) и в большинстве случаев эти дистилляты требуют последующего облагораживания (насыщения) водородом.

Следует заметить, что во всех группах процессов в составе углеводородного газа определенную долю составляет сухой газ (C_1–C_2), обычно сжигаемый как технологическое топливо. Поскольку он является вычитаемым компонентом [см. формулу (10.1)], то выход сухого газа соответственно уменьшает глубину переработки нефти, как и выводимый из процесса кокс, если он не перерабатывается в жидкое топливо по схеме, показанной на рис. 9.14.

Углубление переработки нефти, с одной стороны, позволяет решить проблему увеличения ресурсов моторных топлив, а с другой – обусловливает резкое сокращение выработки котельных топлив, так как мазут является основным компонентом этих топлив. Возмещение сокращающейся доли мазута идет по нескольким путям, среди которых следует отметить следующие:

перевод крупных потребителей в энергетике и металлургии на природный газ, производство которого сейчас растет;

вовлечение в котельные топлива тяжелых газойлей вторичных процессов (если они не используются для судовых тяжелых дизельных топлив);

уменьшение доли электроэнергии, вырабатываемой на тепловых электростанциях, потребляющих жидкое топливо, и возмещение этого уменьшения долей АЭС.

Рассмотрим в качестве примера одну из технологических схем нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) глубокой переработки нефти по топливному варианту (рис. 10.6).

Основа такого НПЗ мощностью по нефти 6 млн т/год – две комбинированные установки ЛК-6у и КТ-1, связанные между собой потоком мазута и вырабатывающие основные товарные

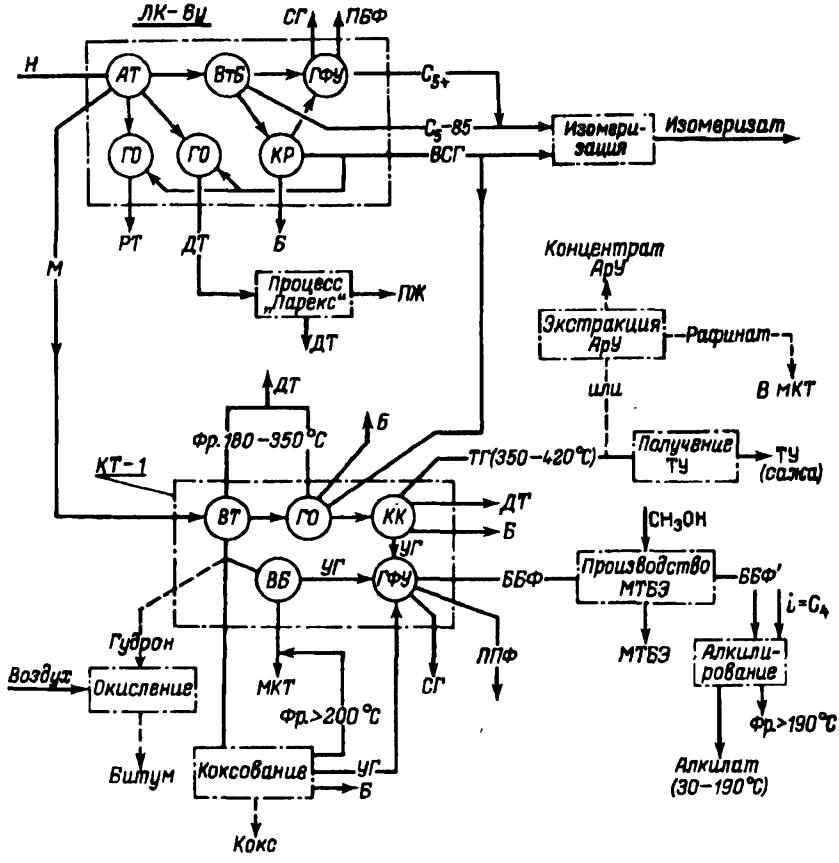


Рис. 10.6. Поточная схема НПЗ глубокой переработки нефти (ЛК-6у и КТ-1 – комбинированные установки, остальные обозначения – см. рис. 9.1 и по тексту)

продукты (компоненты бензинов, РТ, ДТ, мКТ и ПБФ). Ряд фракций, получаемых на этих установках, доводится до товарных свойств соответствующими процессами вне этих комбинированных установок. Это процессы изомеризации пентан-гексановой фракции с целью повышения ее октанового числа, извлечение жидкого парафина с целью понижения температуры застывания дизельного топлива, производство из ББФ газа каталитического крекинга МТБЭ и алкилата – высокооктановых добавок к товарным бензинам, выработка технического углерода (или концентрата АрУ) из тяжелого газойля каталитического крекинга и, наконец, получение кокса или битума из гудрона блока ВТ, если он не перерабатывается полностью на блоке висбрекинга КТ-1.

НПЗ, работающий по такой схеме, позволяет получить значение $Г_{пн}$ порядка 70–75%.

Сочетание комбинированных установок ЛК-6у (2 установки) и установок КМ-2 и КТ-1 делает возможной схему современного НПЗ смешанного топливно-масляного профиля на 12 млн т/год нефти. При этом на одной из установок ЛК-6у может перерабатываться масляная нефть, основное количество мазута с которой поступит на комбинированную установку КМ-2, а на другой – топливная нефть, мазут с которой пойдет на КТ-1.

10.4. КОМБИНИРОВАННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВЫСОКОВЯЗКИХ (СВЕРХТЯЖЕЛЫХ) НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ НЕФТЕБИТУМОВ

Ранее (см. гл. 1, 5 и 7) были рассмотрены проблемы добычи, классификации и подготовки к переработке таких тяжелых органических масс, как ВВН и ПНБ.

Первичная их перегонка возможна двумя путями – смешением их (до 20%) с легкими или средними нефтями и далее перегонка по обычной схеме АВТ или самостоятельная переработка по комбинированной со вторичными процессами схеме.

Первый из этих путей получил пока большее применение в связи с малым количеством ВВН и ПНБ в общей массе нефтей. В частности, в России так перерабатываются нефти Татарстана и ряд высоковязких нефтей Сибири, в Казахстане – ВВН полуострова Мангышлак. В перспективе, когда доля ВВН и ПНБ в общей добыче энергоносителей станет нарастать, основным может стать второй из указанных путей.

Ниже в качестве примера приведены показатели качества четырех образцов ВВН и ПНБ из различных месторождений:

Показатель качества	Тиахуана (Венесуэла)	Боскан (Венесуэла)	Атабаска (Канада)	Сан-Мигель (США)
Плотность, кг/м^3	985	1000	1010	1090
Вязкость, Па с	5	–	5000	20000
Температура застывания, °С	0	17	10	80
Коксуемость, %	11	15	14	25
Содержание				
фр >350 °С, %	91	80	85	95
фр >500 °С, %	50	–	50	75
серы, %	2,7	5,2	4,0	10
азота, г/кг	–	7	6	4
асфальтенов, %	6	14	18	37
ванадия, мг/кг	300	1200	250	85
никеля, мг/кг	40	150	100	25

Обращает на себя внимание их высокая вязкость и большое содержание в них тяжелых фракций выше 350 °С (80–95%) и

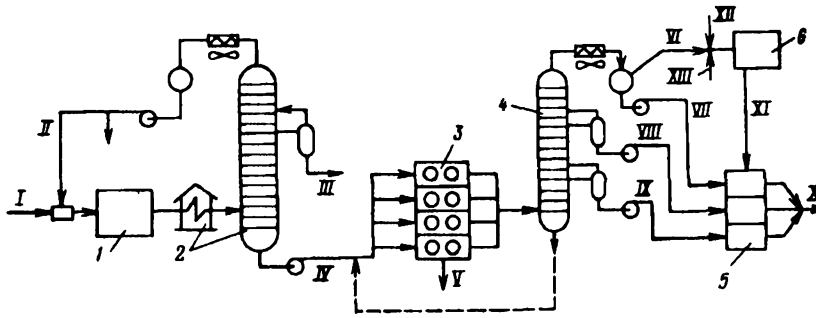


Рис. 10.7. Схема переработки ВВН (фирмы "Петровен" и "Юнион ойл"):
1 – ЭЛОУ; *2* – блок АТ; *3* – установка коксования; *4* – колонна разделения продуктов коксования; *5* – блок гидроочистки продуктов коксования; *6* – блок получения ВСГ; *I* – ВВН; *II* – бензиновая фракция, *III* – фракция 150–260 °С; *IV* – облегченный мазут (выше 260 °С); *V* – кокс; *VI–IX* – продукты коксования – газ, бензин, дизельная фракция и тяжелый газойль; *X* – синтетическая нефть; *XI* – ВСГ; *XII* – природный газ; *XIII* – водяной пар

выше 500 °С (50–75%). Соответственно их характеризуют высокая коксуемость и очень высокое содержание металлов (110–1350 мг/кг).

Пионером в переработке таких нефтей и битумов является Канада, где с 1967 г. действовало два завода фирмы "Санкор" мощностью по 2,2 млн т/год по конечному продукту – синтетической нефти. К настоящему времени суммарная мощность подобных установок в Канаде достигает около 18 млн т/год по конечному продукту.

На рис. 10.7 и 10.8 показаны схемы двух промышленных комбинированных установок по переработке ВВН. С первой из них, мощностью по исходной нефти 4 млн т/год, отбирают на блоке АТ 1,2 млн т/год дистиллятов до 260 °С, а 2,8 млн т/год остатка выше 260 °С направляют на коксование. Продукты коксования подвергаются гидроочистке, после чего смешиваются в один поток, называемый "синтетической нефтью" (название не совсем точное, хотя и стало общепринятым; точнее было бы название "вторичная нефть"). Выход ее от исходной нефти составляет 50%.

По своему качеству синтетическая нефть очень существенно отличается от исходной ВВН по фракционному составу (вследствие коксования) и содержанию вредных примесей – серы, азота и металлов (за счет гидроочистки). Полученную по такой технологии синтетическую нефть перерабатывают в моторные топлива и масла в смеси с обычной нефтью, добавляя первую в количестве до 15%, так как при большей доле ухудшаются показатели качества реактивного топлива.

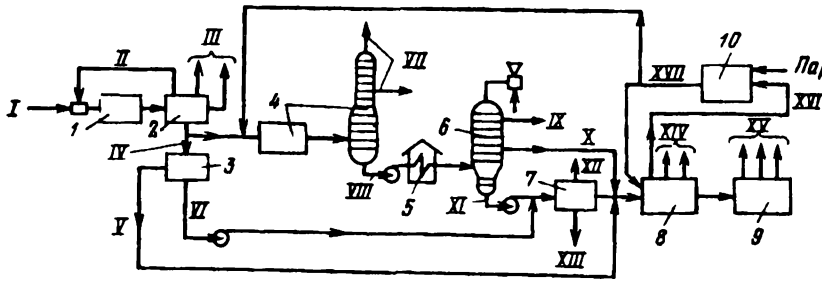


Рис. 10.8. Схема переработки ВВН на НПЗ в Паскагуле:

1, 2, 3 – блоки ЭЛОУ, АТ и ВТ; *4, 8* – блоки гидроочистки; *5* – печь, *6* – вакуумная колонна; *7* – установка коксования; *9* – установка каталитического крекинга, *10* – производство ВСГ; *I* – ВВН; *II* – бензиновая фракция; *III* – дистилляты АТ; *IV* – мазут; *V* – утяжеленный вакуумный газойль (350–540 °С), *VI* – утяжеленный гудрон выше 540 °С, *VII* и *XIV* – фракции н. к. – 200 °С и 200–350 °С; *VIII* – остаток выше 350 °С; *IX* и *X* – легкий и тяжелый вакуумные газойли; *XI* – гудрон выше 550 °С; *XII* – дистилляты коксования; *XIII* – кокс; *XV* – дистилляты крекинга, *XVI* – газ гидроочистки; *XVII* – ВСГ

Ниже приведены показатели качества исходной ВВН и синтетической нефти:

Показатели качества	Исходная ВВН	Синтетическая нефть
Плотность, кг/м^3	1014	850
Фракционный состав, % (об.):		
до 190 °С выкипает	–	25
до 343 °С "	16	72
до 468 °С "	32	100
выше 468 °С "	68	–
Коксуемость, %	15,6	0,7
Содержание:		
серы, %	4,2	0,2
азота, %	0,75	0,1
ванадия и никеля, мг/кг	590	0,5

Несколько по-иному построена схема переработки ВВН, показанная на рис. 10.8. Здесь после блока ЭЛОУ-АТ мазут (фр. >350 °С) делится на два потока. Один поток идет на блок ВТ, а другой – на гидроочистку (3-поточная установка). Гидроочищенный мазут поступает на второй блок ВТ (колонна *6*), гудрон из которой смешивается с гудроном первого блока ВТ и подвергается коксованию. В этом существенное отличие такой схемы от предыдущей, так как коксованию подвергается не широкая фракция >260 °С, а тяжелый остаток >540 °С. Кроме того, выделенные до коксования дистилляты на АТ и ВТ (поток *V* на рис. 10.8) и блоке гидроочистки мазута (поток *X* на рис. 10.8) используются непосредственно для получения моторных топлив *8* и *9*, минуя блок коксования *7*. Блок получения моторных топлив после коксования включает гидроочистку тяжелых газойлей

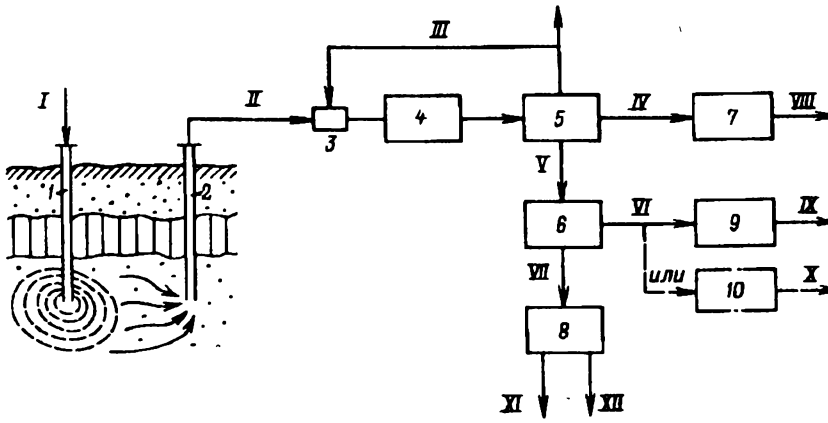


Рис. 10.9. Блок-схема процесса переработки ПНБ Татарстана:
1, 2 – нагнетательная и эксплуатационная скважины; *3* – смеситель; *4, 5, 6* – блоки ЭЛОУ, АТ, ВТ; *7, 8* – блоки окисления; *9* – очистка масел; *10* – гидрокрекинг; *I* – воздух; *II* – эмульсия ПНБ с водой; *III–VII* – продукты перегонки – бензин, дизельное топливо, мазут, вакуумный газойль (350–450 °С) и гудрон (выше 450 °С); *VIII* – сульфоксиды; *IX* – высокоиндексные масла; *X* – моторные топлива; *XI* – битум; *XII* – битумный лак

(прямогонных и коксования) и каталитический крекинг этих газойлей после гидроочистки.

Мощность этой установки по ВВН – 7 млн т/год, из которых 4,5 направляется в виде мазута на гидроочистку *4*, а около 1,5 млн т/год – на блок ВТ. Выход гидроочищенного мазута *VIII* составляет 4,0 млн т/год, а суммарная загрузка сырьем блока коксования – около 1,0 млн т/год.

Переработка битуминозных пород (песков и песчаников) включает две стадии: обогащение породы, т. е. извлечение из нее битума, и перегонку извлеченного битума. По такой схеме, в частности, построен в провинции Альберта (Канада) завод по переработке битуминозных песков месторождения Атабаска. Завод сочетает в себе два процесса: извлечение ПНБ по технологии, показанной на рис. 7.11, и переработку его по схеме с получением синтетической нефти, приведенной на рис. 10.7.

При переработке 30 млн т/год битуминозной породы (поток *I* на рис. 7.11) получают 3,4 млн т/год (11,3%) нефтебитума (поток *X* на рис. 7.11 или поток *I* на рис. 10.7) и в результате – 2,0 млн т/год (6,7% от переработанной породы) синтетической нефти. Показатели качества этой нефти близки к приведенным выше (плотность 865 кг/м^3, содержание серы 0,08%, выкипает до 195 °С 22,0%, до 345 °С – 69% и до 500 °С – 100%).

Все изложенное касалось переработки ВВН и ПНБ, добытых непосредственно из недр Земли. В то же время в России, в республике Татарстан, опробован и освоен метод извлечения горю-

чей массы из битуминозных пород путем внутрипластового горения. Примером переработки ПНБ, извлеченного таким методом, является проект завода по комплексной переработке битума, схематично показанный на рис. 10.9 [77]. Начало технологического цикла в этом случае типично, т. е. ЭЛОУ–АТ–ВТ, а получаемые дистилляты в дальнейшем перерабатываются на установках получения масел (или топлив) и специальных продуктов – сульфоксидов, битумов и битумного лака. Перерабатываемый по этой схеме ПНБ имеет следующие показатели качества:

Выкипает, % (мас.):		Содержание, %:	
до 330 °С	19	асфальтенов	19
до 420 °С	31	золы	0,5
Выход остатка выше 420 °С, % (мас.)	69	Коксуемость, %	13
		Содержание ванадия, мг/кг	430

Интересно отметить, что при коксовании такого битума содержание ванадия в коксе возрастает до 2600 мг/кг (0,26%), а после сожжения кокса в золе концентрация ванадия достигает 50000 мг/кг (5%).

Проблемы, связанные с высоким содержанием таких ценных металлов, как ванадий и никель, в тяжелых нефтях и нефтебитумах имеют двоякий характер. С одной стороны, присутствие этих металлов в тяжелых газойлях и мазутах существенно осложняет каталитическую переработку этих дистиллятов, так как ванадий и никель очень быстро и необратимо дезактивируют катализаторы гидроочистки и крекинга (отлагаясь в порах катализаторов, эти металлы экранируют активные центры катализаторов). Однако методов достаточно полной деметаллизации газойлей, и осо-

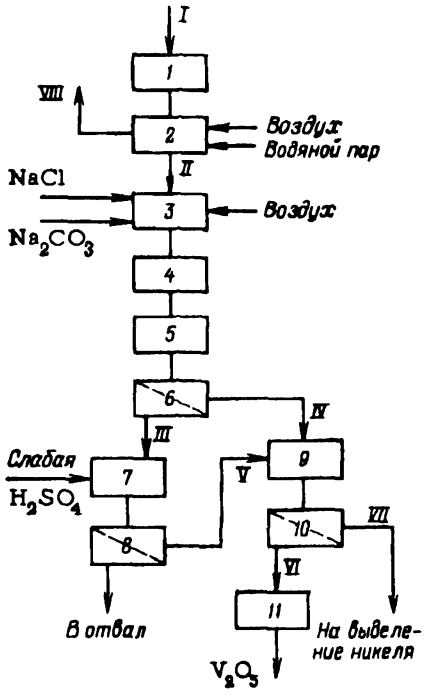


Рис 10.10. Схема получения пентаоксида ванадия из нефтяного кокса:

1 – измельчение, *2* – газификация, *3* – окислительный обжиг при 900 °С, *4* – охлаждение и измельчение, *5* – выщелачивание при 97 °С, *6*, *8* и *11* – фильтрование, *7* – вторичное выщелачивание, *9* – осаждение и гидролиз NH_4VO_3, *10* – сушка, плавление, грануляция, *I* – кокс, *II* – зола; *III* – осадок, *IV* – раствор, *V* – раствор $(VO_2)_2SO_4$, *VI* – осадок $V_2O_5 \cdot 5H_2O$, *VII* – раствор, *VIII* – синтез-газ на производство метанола или углеводородов

бенно мазутов, пока не существует, и поэтому в большинстве случаев идут по пути разработки дорогих металлостойких катализаторов или значительного увеличения их расхода.

С другой стороны, большое содержание металлов в тяжелых нефтях – это возможный источник их получения для металлургии (ванадий и никель – наиболее ценные легирующие добавки к сталям). Доказано, что ресурсы ванадия и никеля в тяжелых нефтях в несколько раз превышают их ресурсы в горных породах разведанных на Земле месторождений этих металлов, а получение их из нефти значительно дешевле. Но для этого тяжелые нефти должны перерабатываться до кокса, в котором эти металлы концентрируются, т. е. по технологиям, подобным тем, что показаны на рис. 10.7 и 10.8.

К 1988 г. в Канаде, Венесуэле и США, где технологии переработки ВВН и ПНБ наиболее освоены, работало 8 установок по извлечению ванадия из нефтяных коксов [114]. На рис. 10.10 показана последовательность операций получения пентаоксида ванадия V_2O_5 из кокса ПНБ Атабаски, содержащего ванадия Ю00 мг/кг. В золе, образующейся после газификации кокса, содержание ванадия составляет 23000 мг/кг.

Производительность одной такой установки по V_2O_5 составляет 550 т/год, а общее его производство в Канаде достигает 1660 т/год, что в несколько раз превышает потребность страны в этом ценном металле и приносит ей немалый доход.

Глава 11

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ

11.1. ВРЕДНЫЕ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТХОДЫ АВТ УСТАНОВОК

Переработка нефти на любом нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ), которая начинается на АВТ установках, связана с потреблением целого ряда побочных веществ и реагентов, выполняющих определенные технологические функции.

К таким веществам для АВТ установок относятся:

вода, используемая для различных целей;

водяной пар, используемый как технологический компонент и как теплоноситель;

деэмульгаторы для обезвоживания нефти;

аммиак для нейтрализации сероводорода в потоках паров бензина и предотвращения коррозии шлемовых труб и конденсаторов;

щелочь и серная кислота для очистки светлых дистиллятов.

Все эти вещества могут служить источниками вредных отходов производства, загрязняющих окружающую среду.

11.1.1. Водоснабжение и водные стоки

Водоснабжение НПЗ в целом состоит из нескольких различных систем, отличающихся друг от друга своим назначением и соответственно качеством исходной воды, а также составом отходящей воды и образуемых ею стоков [16]:

Система	Назначение
Хозяйственно-питьевая	Для хозяйственно-бытовых нужд обслуживающего персонала, столовых и т д
Свежей воды и очищенных стоков	Для технологических нужд производственных установок и пополнения противопожарных запасов
Противопожарная	Для пожаротушения объектов НПЗ
Оборотного водоснабжения.	
I	Для конденсации и охлаждения в кожухотрубчатых аппаратах нефтепродуктов, содержащих углеводороды от пентана и выше
II	Для конденсации и охлаждения в кожухотрубчатых аппаратах паров легких фракций нефти, содержащих углеводороды до бутанов включительно
III	Для конденсации и улавливания паров нефтепродуктов непосредственным контактом (барометрические конденсаторы вакуумных колонн, скрубберы битумных установок и т п)
IV	Для использования на установках, где возможно загрязнение воды парафином или жирными кислотами
V	Для конденсаторов паровых турбин и охлаждения в компрессорных установках
VI	Для производства серной кислоты

Количество потребляемой технологическими установками воды зависит от конкретной технологии переработки нефти или ее фракций, а также от доли использования воздушного охлаждения (экологически более предпочтительного) для конденсации или охлаждения технологических потоков. Суточное потребление воды по некоторым установкам приведено в табл. 11.1.

Водяной пар используют на установках переработки нефти как греющий теплоноситель и как технологический агент, в ре-

Таблица 11.1. **Потребление воды на установках первичной перегонки нефти (в $м^3$/сут)**

Установка	Свежая вода		Оборотная вода (28 °С)	
	речная	очищенные стоки	I система	II система
Самостоятельная ЭЛОУ (10–6)	–	168	–	–
ЭЛОУ-АВТ-8	–	–	52000	264
Комбинированная ЛК-6у	360	960	27000	35000
Вторичной перегонки бензина (22–4)	–	–	20000	–

зультате он превращается в технологический конденсат, загрязненный нефтепродуктами и другими веществами, образуя заметный поток загрязненных стоков.

Суточное потребление водяного пара для установки ЭЛОУ–АВТ-8 составляет 1000–1200 т/сут, для самостоятельной ЭЛОУ – также около 1000 т/сут и для установок вторичной перегонки бензина – 80–100 т/сут.

В канализационную сеть завода сбрасываются вода и конденсаты только из незамкнутых систем водоснабжения, и в зависимости от того, от каких технологических процессов сбрасывается вода и чем она загрязнена, на НПЗ существует несколько изолированных друг от друга систем канализации:

1-я система – производственно-ливневая канализация (отвод и очистка производственных и ливневых вод, загрязненных нефтепродуктами);

2-я система – сбор, отвод и очистка сточных вод, загрязненных нефтью, нефтепродуктами, реагентами, солями и другими органическими и неорганическими веществами (в виде эмульсий и растворов);

2-я, *а* система – отвод и очистка сернисто-щелочных стоков;

3-я система – ливневая канализация для отвода и очистки ливневых и талых вод с дорог и крыш вне территорий технологических установок;

4-я система – хозяйственно-фекальная канализация.

Водные стоки с АВТ установок направляются в каждую из этих систем, причем стоки ЭЛОУ, сбрасываемые во 2-ю систему, относятся к наиболее загрязненным и трудно поддающимся обезвреживанию. В их составе содержится большое количество неорганических солей, и поэтому они даже после очистных сооружений не могут быть возвращены в систему оборотного водоснабжения НПЗ.

Состав сточной воды ЭЛОУ, например, может быть следующим [3]:

Суммарное содержание солей, мг/л:	10000–30000
в том числе:	
хлор-ионов	6000–15000
сульфатов	40–350
Жесткость общая, мг-экв/л	30–100
Щелочность общая, мг-экв/л	1,5–4,0
pH	7,1–7,3
Химическое потребление кислорода, мг O_2/г	300–800

Общее количество производственных стоков на одну тонну перерабатываемой нефти на НПЗ составляет (в $м^3$):

	1-я система	2-я система	2-я, *а* система
НПЗ топливного профиля	0,23–0,95	0,09–0,20	0,0005–0,001
НПЗ топливно-масляного профиля	0,38–1,50	0,1–0,25	0,001–0,003

Если рассчитывать на среднюю мощность НПЗ по нефти 12 млн т/год (36 тыс. т/сут), то суточное количество стоков для такого завода составит по соответствующим системам (в среднем) 25000, 4000 и 30 $м^3$/сут.

Состав сточной воды обычно характеризуют содержанием в ней примесей нефтепродуктов и химических соединений, а также показателями окисляемости содержащихся в ней органических соединений – БПК и ХПК.

Для нефтепродуктов эти показатели обычно следующие (в г O_2/г нефтепродукта) [21]:

Нефтепродукт	БПК	ХПК
Бензин	0,12	3,5
Керосин	0,15	3,6
Газойль	0,18	4,0
Мазут	0,40	4,2

Таблица 11.2. **Содержание различных примесей в сточной воде (в мг/л)**

Наименование	Система канализации			
	1	2	2-*а*	3
Нефтепродукты	5000	До 10000	До 10000	100
Соли общие	1500	До 50000	–	–
Механические примеси	1000	1000	–	500
Фенолы	5–8	15–20	5000	–
Сульфиды (H_2S)	До 2	–	26000	–
Аммонийный азот	30	25	–	–
$БПК_{20}$, г O_2/л	250–450	300–500	75000	–
ХПК, г O_2/л	400–550	600–750	85000	–
Поверхностно-активные вещества	–	100–200	–	–
Сера общая	–	–	35000	–
Общая щелочность	–	–	100000	–
pH	7,8–8,6	7,5–7,8	14,0	7,8

Таблица 11.3. **Состав технологического конденсата (при переработке высокосернистой нефти на АВТ)**

Показатель	Отбензинивающая колонна	Атмосферная колонна	
		без подачи аммиака	с подачей аммиака
Содержание:			
серосодержащие соединения, мг H_2S/л	300	500	1200–4500
аммонийный азот, мг N/л	150	250	600–4500
фенолы, мг/л	3	5	15
$БПК_{20}$, мг O_2/л	280	300	1600–3500
$БПК_5$, мг O_2/л	140	200	1100–2700
ХПК, мг O_2/л	370	550	3000–6000

Соотношение БПК/ХПК характеризует биохимическую окисляемость органических веществ.

Содержание примесей в сточных водах по системам в среднем по НПЗ приведено в табл. 11.2.

Состав конденсата водяного пара, используемого на АВТ в технологических целях, приведен в табл. 11.3.

11.1.2. Углеводородные газы

При первичной перегонке нефти на АВТ обычно получают не более 1,5% от нефти углеводородного газа низкого давления, который используют в качестве печного топлива. В атмосферу этот газ может попадать двумя путями – через неплотности аппаратов и арматуры и через предохранительные клапаны ректификационных колонн и сепараторов. Количество утечек газа невелико, а выбросы через предохранительные клапаны хотя и значительны по количеству, но происходят в моменты аварийных ситуаций – при недопустимом повышении давления в аппаратах.

Кроме прямогонного углеводородного газа на АВТ образуется и углеводородный газ вторичного происхождения – при нагреве мазута перед вакуумной колонной. Этот газ (НУГ – неконденсированный углеводородный газ) откачивается эжекторами вакуумной колонны и

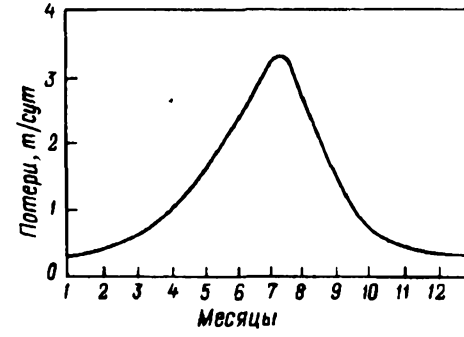


Рис. 11.1. Сезонные потери от малых "дыханий" из резервуара вместимостью 5000 м³

вместе с водяным паром, подаваемым на эжекцию, выбрасывается из последней ступени эжектора. Состав и количество этого газа приводились выше (см. разд. 8.4.1).

Значительное количество легких углеводородов попадает в атмосферу из резервуаров нефти и готовых легких нефтепродуктов. В основном они попадают за счет испарения от нагревания резервуара солнечными лучами, и поэтому их количество меняется в течение года (рис. 11.1). Кроме того, углеводороды теряются из счет "дыхания" резервуара при его заполнении и опорожнении.

11.1.3. Дымовые газы

Это наиболее крупнотоннажный газовый поток, загрязняющий атмосферу продуктами горения топлива в печах АВТ. В составе дымовых газов кроме азота, диоксида углерода и небольшого количества избыточного кислорода (1,2%) содержатся вредные оксиды азота, серы и углерода (в сумме 10%), а также продукты неполного сгорания топлива. На одну тонну перерабатываемой нефти из печей выбрасывается около 500–600 $м^3$ дымового газа.

11.1.4. Прочие отходы

К прочим отходам следует отнести отходы периодического характера, возникающие при очистке нагревательно-теплообменного оборудования, а также ректификационных колонн. Так, при ремонтных работах из труб змеевика печей и с некоторых тарелок атмосферной и особенно вакуумной колонны удаляется кокс. Эта коксовая мелочь скапливается на площадках вблизи очищаемых аппаратов и после ремонта вывозится с установки.

При ремонтах и очистках теплообменников из их трубного пространства, где проходит нефть, удаляется отложившийся на трубках слой, содержащий асфальтосмолистые вещества нефти в смеси с минеральными примесями.

При очистке трубчатых холодильников, где в качестве хладагента используется вода (как правило, оборотная), из внутренней поверхности трубного пучка удаляются загрязнения двух видов:

минерально-биологический слой отложений (ил), удаляемый промывкой трубок водной струей под высоким давлением;

слой накипи, образующийся непосредственно на внутренней поверхности трубок из растворенных в воде солей и удаляемый механическими методами.

Эти загрязнения в виде шлама (ил) или твердых частиц накипи попадают на площадку установки и затем, после ремонта аппаратов, удаляются.

11.2. ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВРЕДНЫХ ОТХОДОВ

Экологические проблемы на земном шаре приобрели такие масштабы, что для сохранения среды обитания в промышленно развитых странах и регионах затраты на защиту или очистку окружающей среды становятся соизмеримыми с капиталовложениями в новые технологии или больше их.

Законодательством практически всех стран предусматриваются меры защиты природы, которые применительно к нефтепереработке можно отнести к трем категориям:

меры ограничительно-запретительные;

меры предупредительного характера;

инженерно-технические мероприятия по уменьшению или прекращению выбросов вредных веществ в окружающую среду на действующих производствах.

К мерам ограничительно-запретительным относится, в частности, установление предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в воде, воздухе и почве, превышение которых наказуемо по закону.

ПДК вредных примесей в воде, сбрасываемой в водоемы (в мг/л), и в воздухе приведены в табл. 11.4.

Отдельно для почвы ПДК не регламентируется, однако допустимым содержанием химических веществ в ней считается такое, при котором гарантируется их поступление в контакти-

Таблица 11.4. **ПДК вредных примесей в воде и в воздухе**

Вредные вещества	Предельно допустимые концентрации		
	в воде, мг/л	в воздухе, мг/м^3	
		максимальная разовая	среднесуточная
Аммиак	–	0,2	0,2
Бензол	0,5	1,5	0,8
Бензин	0,1	5,0	1,5
Диоксид азота	–	0,09	0,04
Диоксид серы	–	0,5	0,05
МЭА	0,5	0,01	0,01
Нефтепродукты	0,3 (0,05)*	–	–
Нефть	0,3	–	–
Пентан	0,2	100	25
Сероводород	–	0,008	0,008
Сероуглерод	1,0	0,03	0,005
Толуол	0,5	0,6	0,6
Оксид углерода	–	3	1
Фенол	0,001	0,01	0,01

*В скобках – для воды, сбрасываемой в рыбохозяйственные водоемы.

рующие с почвой среды в количествах, соответствующих уровню ПДК для водоемов и воздуха и допустимым концентрациям вредных веществ в выращиваемых в этой почве культурах.

Меры предупредительного характера по охране окружающей среды обычно состоят в том, что уже на стадии разработки той или иной технологии и проекта по ее реализации предусматриваются меры, предотвращающие вредные выбросы в окружающую среду.

Применительно к АВТ установкам относятся следующие меры.

1. Уменьшение количества засоленных стоков с блока ЭЛОУ за счет подбора оптимального режима обессоливания (температура, расход деэмульгатора, напряженность поля и др.) и выбора рациональной схемы подачи промывной воды на каждую ступень и по ступени (см. гл. 7).

2. Использование биологически разлагаемых деэмульгаторов, частично остающихся в растворенном состоянии в водном стоке ЭЛОУ.

3. Герметизация тех аппаратов и оборудования, в которых возможны утечки легких углеводородов. В первую очередь речь идет о герметизации нефтяных резервуаров и емкостей, куда поступают готовые легкие нефтепродукты с установки.

Для крупных нефтяных резервуаров существует два наиболее радикальных способа снижения потерь от испарения и "дыхания" – устройство открытых плавающих крыш резервуаров и плавающих понтонов на поверхности нефти в резервуарах со стационарными крышами (рис. 11.2). Использование этих устройств, исключающих паровые пространства над уровнем нефти, позволяет сократить потери легких углеводородов из резервуаров на 80–85% по сравнению с резервуарами с паровым пространством.

По данным [21], в США в среднем для 18000 резервуаров, из которых около 7000 со стационарной крышей, а остальные – с плавающей крышей или понтоном, потери следующие:

Давление насыщенных паров нефтепродукта в резервуаре, кПа	Потери, т/мес, из резервуаров	
	со стационарной крышей	с плавающей крышей или понтоном
10–35	70	9
35–65	95	18
65–75	325	41

Резервуары с понтонами, защищенные также от атмосферных осадков и пыли, считаются более перспективными.

Другой проблемой, возникающей при герметизации аппаратуры, является улавливание выбросов из предохранительных

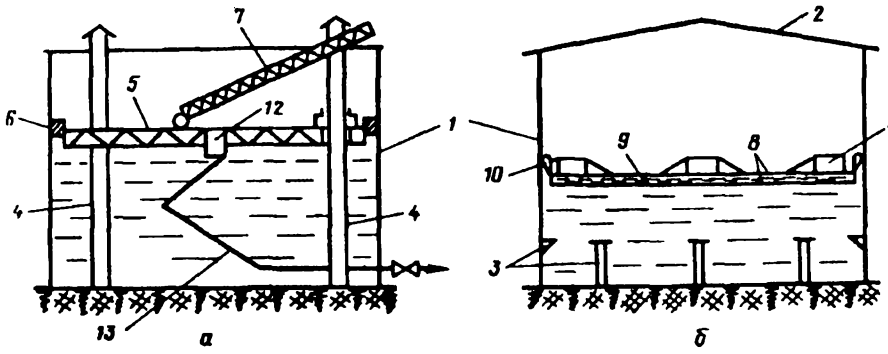


Рис. 11.2. Схема устройства резервуаров с плавающей крышей (*а*) и понтоном (*б*):

1 – корпус резервуара, *2* – стационарная крыша, *3* – нижние опоры понтона, *4* – направляющие плавающей крыши, *5* – плавающая крыша, *6* – уплотняющий скользящий затвор; *7* – скользящая лестница, *8* – пластиковые покрытия понтона; *9* – пенополиуретановый слой; *10* – уплотнители, *11* – кольца жесткости; *12* – сборник осадков, *13* – дренажная система

клапанов, устанавливаемых на аппаратах с избыточным давлением (ректификационных колоннах, сепараторах, испарителях, дегидраторах и др.). Выбросы рабочей среды из этих клапанов случаются при отклонении давлений в аппаратах от регламентного максимума. Для того чтобы эти выбросы не попадали в атмосферу, проектируются закрытые системы их сбора. Такая система включает коллектор сбора выбросов от группы предохранительных клапанов какого-либо аппарата, трубопровод отвода их в сборную емкость-сепаратор и систему использования собираемых в этой емкости потоков. Газовая фаза из этой емкости через систему каплеуловителей обычно сбрасывается в факельную сеть завода, а жидкая фаза насосом откачивается в поток сырья установки.

4. Очистка нефти и получаемых на АВТ дистиллятов от серы и азота, с тем чтобы существенно снизить загрязнение атмосферы сероводородом и оксидами серы и азота (при использовании моторных топлив). Для обычных сернистых нефтей эта задача сводится как правило к гидроочистке светлых дистиллятов и вакуумного газойля до остаточного содержания серы максимум 0,2% (мас.).

Для сернистых нефтей с большим содержанием меркаптанов задача усложняется тем, что меркаптаны содержатся в наиболее легких фракциях нефти (до 100–120 °С), обладают очень большой летучестью, неприятным запахом и являются токсичными для человека.

Переработка таких нефтей (например, тенгизской нефти) на АВТ установках сопряжена с интенсивной коррозией аппаратов

и попаданием меркаптанов в атмосферу, что недопустимо. Поэтому до первичной перегонки такой нефти из нее удаляют меркаптансодержащие фракции (обычно до 100 или 150 °С), очищают их от меркаптанов (процессом "Мерокс" или гидроочисткой) и затем направляют их на переработку (раздельно или в смеси с сырой нефтью, из которой они были выделены).

5. Сокращение количества сбрасываемой в естественные водоемы воды, использованной в технологии в качестве хладагента.

Этот вопрос решается тремя путями. Первый – это переход от прямоточного охлаждения ("водоем – холодильник" или "конденсатор нефтепродукта – водоем") на замкнутую систему оборотного охлаждения ("градирня – холодильник" или "конденсатор – градирня"), с подпиткой этой системы свежей водой из водоема для компенсации потерь воды от испарения в градирне). Переход на оборотное водоснабжение систем охлаждения в нефтепереработке происходил в 1950–60-е гг. и в настоящее время оно используется на всех НПЗ. Это позволило резко сократить расход свежей воды из рек и озер на технологические нужды, однако усложнило систему охлаждения за счет строительства и эксплуатации сложных, громоздких и дорогостоящих градирен – охладителей. Кроме того, в градирнях вода охлаждается за счет испарения ее части, а испаряющаяся вода уносит с собой в атмосферу и следы легких нефтепродуктов, которые попадают в оборотную воду через неплотности аппаратуры. Таким образом, в экологическом отношении системы оборотного водоснабжения также небезупречны.

Второй путь – это перевод систем водяного охлаждения и конденсации нефтепродуктов на воздушное, позволяющий исключить использование воды как хладагента. Такой перевод потребовал в 1960–70-е гг. создания большой серии специальных аппаратов воздушного охлаждения и их серийного выпуска, и к настоящему времени основная часть конденсационно-охладительной аппаратуры является воздухоохлаждаемой. Это почти на порядок позволило сократить расход воды и практически исключило загрязнение водоемов охлаждающей водой.

Третий путь касается систем конденсации паров в вакуумсоздающих системах АВТ. Барометрические конденсаторы смешения с прямым контактом воды и нефтяных паров (см. рис. 8.24, *А*) были заменены на системы закрытого охлаждения водой в поверхностных конденсаторах (см. рис. 8.24, *Б*), а сейчас разработаны схемы (см. рис. 8.24, *В*) конденсационно-абсорбционные, где вода как хладагент полностью исключена и соответственно исключен один из наиболее загрязненных потоков технологической воды.

6. Сокращение количества щелочных стоков за счет использования новых, экологически более предпочтительных процессов удаления или нейтрализации кислых соединений, в частности гидроочистки.

Все перечисленные выше меры предупредительного характера по защите природы позволяют ограничить или вовсе исключить попадание вредных веществ в окружающую среду и в этом смысле являются активными и радикальными мерами. Однако несмотря на все эти активные меры, пока не удается создать полностью замкнутые технологии, не взаимодействующие с окружающей средой. Технология переработки нефти в этом смысле не является исключением. Она использует природные компоненты (нефть, воду, воздух) и возвращает в природу компоненты нефти (пластовую воду, соли, газ), а также воду и воздух, не загрязненные в процессе переработки. Поэтому задачей третьей группы мер (инженерно-технических) являются утилизация и обезвреживание этих неизбежных отходов технологии переработки нефти, с тем чтобы нейтрализовать или полностью исключить их вредное влияние на окружающую среду. Ниже рассматриваются различные группы вредных отходов.

11.2.1. Водные стоки АВТ

Из-за разнообразия водных стоков для их очистки предусматриваются обычно локальные установки, позволяющие удалить из воды специфические для данного стока вредные примеси, а также общезаводские сооружения для очистки стоков I и II систем канализации.

К **локальным установкам** относятся очистка сульфидсодержащих технологических конденсатов водяного пара и очистка концентрированных сернисто-щелочных стоков.

Принципиальная схема десорбционной предварительной очистки конденсата водяного пара показана на рис. 11.3. Сущность такой очистки состоит в том, что конденсат нагревают до 95–98 °С, при этом содержащийся в нем гидросульфид аммония разлагается на свободный сероводород и аммиак. Эти вредные газы, в свою очередь, десорбируются из конденсата потоком углеводородного газа при низком давлении (0,02–0,03 МПа) и кратности подачи газа 100 $м^3/м^3$. Углеводородный газ с примесями сероводорода и аммиака направляется на моноэтаноламиновую очистку, где эти вредные примеси из него извлекаются, а газ возвращается на десорбцию.

Предварительно очищенный конденсат сбрасывается затем в I систему канализации для окончательной очистки в общезаводской системе.

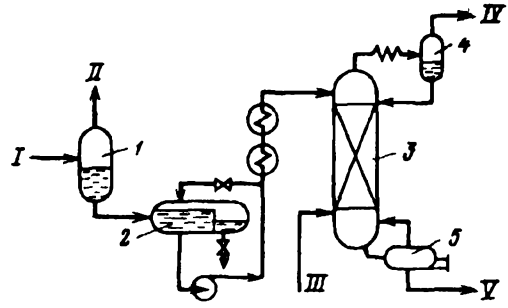


Рис 11 3 Схема локальной очистки водного конденсата
1 – дегазатор, *2* – отстойник, *3* – десорбер, *4* – сепаратор, *5* – ребойлер, *I* – конденсат, *II* – газ, *III, IV* – природный газ до и после десорбции, *V* – очищенный конденсат

Степень предварительной очистки конденсата характеризуют нижеследующие данные:

Показатель	До очистки	После очистки
ХПК, мг O_2/л	15000	1000
$БПК_{20}$, мг O_2/л	10000	100
Содержание, мг/л		
сульфиды (H_2S)	7700	До 50
аммонийный азот	4600	250
фенолы	170	150

Стоки отработанной щелочи обычно собирают в мерную емкость вместимостью 40–50 м^3 и затем подвергают локальной обработке с целью регенерации концентрированной щелочи. По предложенной ВНИИ НП технологии [25] на первой ступени отработанный щелочной раствор дополнительно разбавляют водой, нагревают до 80–90 °С и путем контакта с диоксидом углерода подвергают карбонизации (вместо диоксида углерода используют дымовой газ) с получением сырого содового раствора (концентрация Na_2CO_3 и $NaHCO_3$ – 70–90%). После карбонизации из этого сырого содового раствора экстракцией бутилацетатом или диизопропиловым эфиром извлекают фенолы. Последующей отгонкой растворителя получают концентрат сырых фенолов, используемый затем как химическое сырье.

Содовый раствор после удаления фенолов продувают смесью водяного пара с дымовым газом и получают содовый раствор, не содержащий сероводорода, меркаптанов и фенолов, который затем подвергают каустификации обработкой негашеной известью. После отделения известкового шлама и фильтрации получают щелочной раствор, который после упаривания содержит 60–70% NaOH и 10–15% Na_2CO_3 и может быть вновь использован для защелачивания нефтяных дистиллятов.

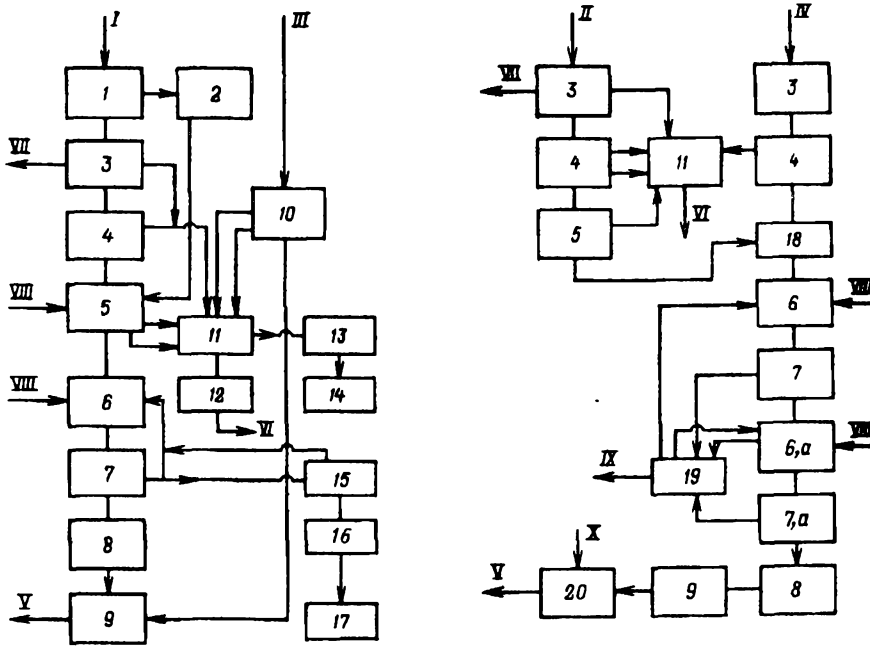


Рис. 11.4. Блок-схема очистки сточных вод на общезаводских сооружениях:
1 – ливневый сброс; *2* – аварийный накопитель; *3* – решетки и песколовки; *4* – нефтеловушки с дополнительными отстойниками; *5* – флотационная очистка; *6, 6,а* – аэротенки 1-й и 2-й ступеней; *7, 7,а* – вторичные и третичные отстойники; *8* – фильтры доочистки; *9* – пруд-накопитель; *10* – отстойник дождевой воды; *11* – насосно-распределительная станция; *12* – резервуары для отделения уловленной нефти; *13* – шламонакопитель; *14* – установка термического обезвреживания шлама; *15* – илоуплотнитель; *16* – установка обезвреживания ила; *17* – иловые площадки; *18* – смеситель; *19* – иловая насосная станция; *20* – хлораторная установка; *I–IV* – сточные воды соответственно 1-й, 2-й, 3-й и 4-й систем канализации; *V* – очищенная вода; *VI* – нефть ловушек; *VII* – песок; *VIII* – воздух; *IX* – ил; *X* – хлорирующий агент

Описанная технология хотя и позволяет регенерировать отработанную щелочь и получить фенольный концентрат, связана, в свою очередь, с новыми вредными отходами (загрязненный дымовой газ, известковый шлам), которые также требуют очистки или утилизации.

Общезаводские сооружения для очистки сточных вод – это многоступенчатый комплекс, включающий механические, физико-химические и биологические стадии очистки, позволяющий довести состав сточной воды до качественных показателей, допускающих сброс такой воды в естественные водоемы.

Комплекс очистных сооружений отличается набором стадий очистки для разных систем канализации и схематично показан на рис. 11.4.

В первую очередь следует отметить, что очистка вод производственно-ливневой канализации 1-й системы (I) объединяется с очисткой воды ливневой канализации 3-й системы (III), а очистка химически загрязненных вод 2-й системы (II) – с хозяйственно-фекальной (IV).

В многоступенчатой системе очистки сточных вод следует выделить 4 основные группы очистки, различающиеся своими принципами.

Первая группа – это механическая очистка (отстаивание) для отделения от воды крупных предметов и песка – механических частичек размерами более 0,2 мм. Одновременно на этих ступенях (*3* и *4* на рис. 11.4) отстаиваются и отделяются всплывающая нефть и нефтепродукты. В воде после нефтеловушек *4* остаточное содержание нефтепродукта должно быть не более 70 мг/л, а механических примесей – не более 50 мг/л.

Вторая группа – это физико-химическая очистка сточной воды флотационным методом *5*, заключающимся в извлечении из воды нерастворимых в ней примесей с помощью тонкодиспергированного в воде воздуха. Нерастворимые в воде гидрофобные частицы присоединяются ("прилипают") к поверхности пузырьков воздуха, причем чем большей гидрофобностью обладает поверхность частицы, тем больше вероятность такого присоединения.

Таким образом, флотационная очистка является по сути интенсифицированной (за счет газлифтного подъема частиц) механической очисткой и позволяет довести содержание нефтепродукта в воде до 10–20 мг/л.

Третья ступень очистки – биохимическая, сущность которой заключается в окислении органических веществ микроорганизмами, она оценивается величинами БПК и ХПК. Такое окисление проводится в биологических фильтрах и аэротенках *6*. В биофильтрах пленочный поток очищаемой воды на насадке из щебня или шлака контактирует со встречным потоком воздуха, и содержащиеся в воде примеси окисляются. В аэротенках, в отличие от биофильтров, активным веществом является ил из природных водоемов, а окислителем – воздух.

После аэротенков, которые работают в одну или две ступени, вода проходит вторичный (и третичный) отстойники *7* для отделения от нее продуктов биологической очистки.

Наконец, четвертая ступень – это доочистка воды путем ее фильтрования или адсорбционной очистки (активным углем) от оставшихся следов загрязнений.

Очищенная вода затем поступает в пруд-накопитель и оттуда спускается в водоемы. До сброса в водоем иногда вода проходит стадию хлорирования.

11.2.2. Газовые потоки

Углеводородные газы, выделяемые из нефти, попадать в выбросы могут только через предохранительные клапаны и неплотности аппаратуры. Для предотвращения их попадания в атмосферу используются в основном меры предупредительного характера, о которых говорилось выше.

Не конденсируемый в эжекторах вакуумной колонны газ, содержащий углеводороды и сероводород, с целью его обезвреживания направляется в топку трубчатой печи для дожига. Однако такое обезвреживание носит нерадикальный характер, так как исключает лишь прямое попадание углеводородов и сероводорода в атмосферу, а образующиеся при их сжигании оксиды углерода и серы все равно попадают с дымовыми газами в атмосферу.

Дымовые газы несут в своем составе много веществ (в основном оксидов), загрязняющих атмосферу, однако из-за отсутствия относительно простых и надежных методов очистки газов вредные примеси из них обычно не удаляются и попадают в атмосферу.

Единственный путь радикального уменьшения загрязнения атмосферы дымовыми газами – это предупредительный, т. е. переход на сжигание в топках печей природного газа.

Глава 12

ОСНОВНЫЕ АППАРАТЫ И ОБОРУДОВАНИЕ АВТ УСТАНОВОК

Реальная эффективность любой химической технологии в промышленных условиях в значительной мере определяется аппаратурой, в которой эта технология реализуется (а для каталитических процессов – также катализаторами). Не является исключением и первичная перегонка нефти, аппаратурное оформление этого процесса оказывает заметное влияние на выход и качество получаемых дистиллятов. В задачу настоящей главы поэтому входит знакомство с устройством и основными характеристиками технологических аппаратов (колонн, печей, теплообменников, емкостей) и оборудования (насосы, компрессоры) АВТ установок.

12.1. РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ КОЛОННЫ

На АВТ установках используются ректификационные колонны нескольких типов, которые подразделяются:

по числу получаемых в них дистиллятов – на простые и сложные колонны. Простые колонны (без вывода боковых погонов) – это колонны стабилизации, вторичной перегонки бензина или дизельного топлива. Сложные колонны – это основные колонны, установки – атмосферная и вакуумная;

по типу внутренних контактных устройств – на насадочные и тарельчатые. В первых контакт и массообмен пара и жидкости происходят в пленочном режиме на развитой поверхности специальной насадки (обычно это вакуумные колонны), а во вторых – путем барботажа пара через слой жидкости на специальных тарелках;

по уровню давления в колоннах – на атмосферные, вакуумные и с высоким избыточным давлением. К атмосферным относят колонны, где абсолютное давление не превышает 200–250 кПа (атмосферные колонны перегонки нефти). В вакуумных колоннах абсолютное давление обычно составляет 3–10 кПа, а в колоннах высокого давления (стабилизационные) давление достигает 1,0 МПа (1000 кПа).

Рассмотрим далее наиболее характерные узлы этих ректификационных колонн, определяющие процесс ректификации нефти и ее фракций.

12.1.1. Контактные устройства

Контактными называют внутренние устройства колонны, на которых происходит контакт паровой и жидкой фаз, в результате которого реализуется процесс тепло- и массообмена и в итоге процесс ректификационного разделения сложной смеси.

В зависимости от способа организации этого контакта устройства делятся на две большие группы – насадки и тарелки.

Насадки представляют собой ячейки (элементы), заполняющие объем колонны на определенной высоте и имеющие развитую внешнюю поверхность в единице объема колонны (100–800 $м^2/м^3$). За счет такой развитой поверхности создается соответствующая поверхность пленки, стекающей по насадке жидкости, и интенсифицируются в единице объема колонны тепло- и массообмен.

В зависимости от того, как располагаются ячейки насадки в объеме колонны, насадки бывают нерегулярные и регулярные.

Нерегулярными считаются насадки, элементы которых засыпаются в колонну на определенную высоту и располагаются в

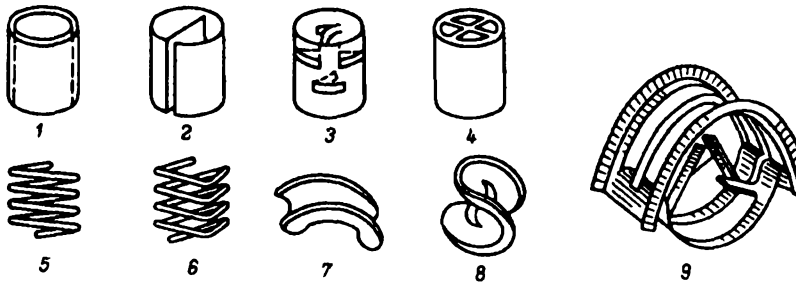


Рис. 12.1. Элементы нерегулярных насадок:
1–4 – кольца Рашига, Лессинга, Палля и кольца с крестообразными перегородками; *5, 6* – круглые и трехгранные пружины; *7, 9* – керамические и штампованные металлические насадки Инталлокс; *8* – насадка Берля

ней хаотично. Существует очень большое разнообразие геометрических форм элементов такой насадки, некоторые из которых показаны на рис. 12.1. Наиболее распространены насадки кольцевого типа (*1–4*). Для промышленных колонн их изготавливают из фарфора, керамики или нержавеющей стали, а для малых (лабораторных) колонн – из тонкой сетки.

Насадки из проволочных пружин (*5–6*) применяют в лабораторных или пилотных условиях.

Седловидные насадки (*7–9*) из керамики или металла используют в промышленных колоннах разделения углеводородов или легких бензиновых фракций, причем эти насадочные элементы могут быть загружены в колонну "навалом" или уложены отдельными рядами, что повышает их эффективность.

Характеристика двух из показанных типов нерегулярных насадок приведена в табл. 12.1.

В табл. 12.2 приведены сравнительные характеристики некоторых типов насадок (по отношению к насадке из колец Рашига).

К регулярным относятся насадки, расположение элементов которых в объеме колонны подчинено определенному геометри-

Таблица 12.1 **Характеристика нерегулярных насадок**

Показатель	Кольца Рашига					Седла Инталлокс		
	керамические			стальные		керамические		
Размер, мм	15x15	25x25	50x50	10x10	25x25	20	35	50
Толщина стенки, мм	2	3	5	0,5	0,8	2	4,5	6,0
Число элементов в 1 $м^3$, тыс. шт.	192	48	6	910	48	210	22,7	8,8
Удельная поверхность, $м^2/м^3$	330	200	90	500	220	800	135	110
Свободный объем, $м^3/м^3$	0,76	0,74	0,78	0,88	0,92	0,63	0,74	0,75
Насыпная плотность, $кг/м^3$	590	530	530	960	640	640	670	610

Таблица 12.2. **Характеристика насадок различных типов**

Тип насадки	Производительность	Эффективность	Сопротивление ВЭТТ*
Кольца Рашига (25 мм)	1	1	1
Кольца Палля (25 мм)	1,4–1,5	1,0–1,3	0,7–0,8
Седла Берля	1,1–1,3	1,1	0,6–0,7
Седла Инталлокс	1,2–1,4	1,3	0,45–0,5
Гудлоу	1,1–1,2	3,5	0,13
Зульцера	1,8–2,0	2,5	0,25–0,45

*ВЭТТ – высота (слоя насадки), эквивалентная одной теоретической тарелке

ческому порядку, создающему упорядоченные каналы для прохода паров. Примеры таких насадок показаны на рис. 12.2.

Элементы плоскопараллельной насадки *1* могут быть выполнены из досок, стекол, металлических пластин или сетки.

Насадка Зульцера *2* состоит из перемежающихся слоев гофрированной сетки или перфорированного металлического листа, причем гофры в соседних слоях повернуты в противоположную сторону.

Насадка Гудлоу (иногда ее называют насадкой Панченкова) представляет собой свернутую спираль из сетчатого чулка. В колонну такие свитые пакеты укладываются послойно. Поток пара через них проходит в щелях между сетчатыми слоями.

Наклонно-пакетная насадка *4* представляет собой прямоугольные пакеты из уложенных в них слоев чулочной сетки, которые устанавливаются под углом 45–60° друг к другу (или вертикально).

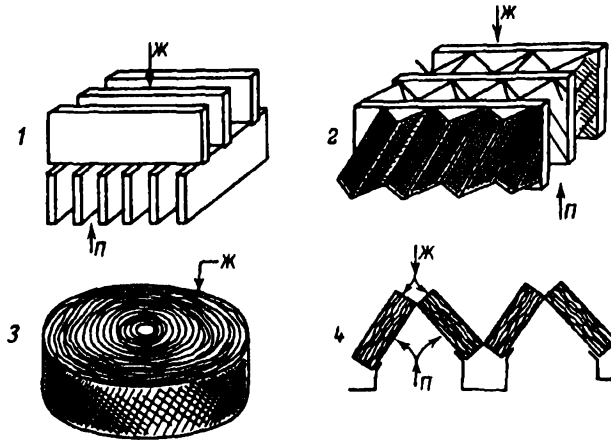


Рис. 12.2. Регулярные насадки.

1 – плоскопараллельная, *2* – Зульцера; *3* – Гудлоу; *4* – пакетная с наклонными секциями, п и ж – направления движения паров и жидкости

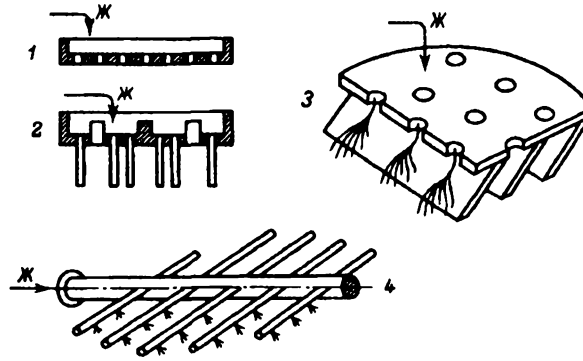


Рис. 12.3. Распределители жидкости:
1 – перфорированная плита; *2* – плита с патрубками; *3* – плита с наклонными отражателями струй, *4* – напорный маточник-распылитель

Регулярные насадки *2* и *4* используют в вакуумных колоннах, так как они обеспечивают минимальное гидравлическое сопротивление. Плоскопараллельная насадка наиболее проста, но имеет небольшую удельную поверхность и поэтому используется обычно в таких массообменных аппаратах, как скрубберы или градирни. Характеристики плоскопараллельной насадки приведены ниже:

Размеры элементов (пластин), мм	Толщина, мм	Удельная поверхность, $м^2/м^3$	Свободный объем, $м^3/м^3$	Насыпная плотность (дерево), $кг/м^3$
100×10	10	100	0,55	210
100×20	10	65	0,68	145
100×30	10	48	0,77	110

По основным параметрам регулярные насадки существенно превосходят нерегулярные, это видно на примере насадки Гудлоу и Зульцера (см. табл. 12.2).

Любая насадка эффективно работает тогда, когда по всей ее поверхности равномерно распределяется поток жидкости. Для достижения этого используют устройства, распределяющие жидкость по насадке по всему сечению колонны. Конструкций таких устройств также много и четыре из них показаны на рис. 12.3. Простейшие из них – перфорированная плита *1* или плита с патрубками для пара и ниппелями для стока жидкости *2*. Для преобразования струйного орошения насадки в пленочное используют перфорированную плиту с отражателями струй (элемент такого распределителя показан под номером *3*). Наиболее распространены ввод и распределение жидкости над насадкой (особенно регулярной) с помощью маточника *4*, распыляющего жидкость на насадку по всему сечению колонны. Выбор каждого из показанных распределителей зависит от диамет-

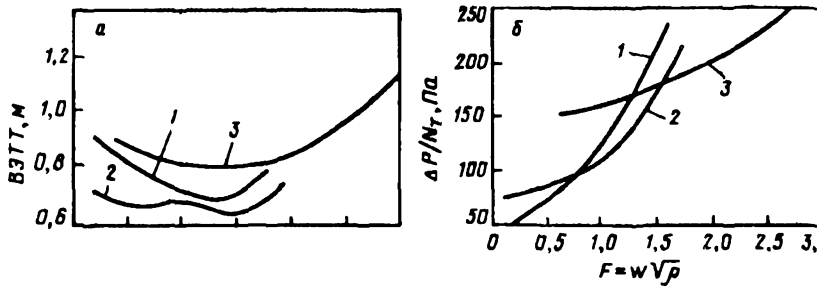


Рис 12 4 Зависимость ВЭТТ (*а*) и гидравлического сопротивления насадок (*б*) от скорости газа

1 – насадка Инталлокс, *2* – кольца Палля, *3* – насадка перформ-грид

ра колонны, типа насадки, расхода орошения и других факторов.

Однако одним из существенных недостатков насадок (особенно нерегулярных) является то, что даже при строго равномерном распределении жидкости наверху слоя насадки по мере ее стекания по насадке вниз эта равномерность заметно нарушается. Потоком движущегося снизу вверх пара жидкость оттесняется от центра колонны к ее стенкам, и это ведет к снижению эффективности массообмена, т. е. снижает разделительный эффект колонны. Такое оттеснение жидкости тем заметнее, чем больше диаметр колонны. Поэтому нерегулярные насадки чаще всего применяют в колоннах небольшого диаметра (до 2 м), а насадку по их высоте укладывают слоями высотой не более 2,5–3 м. Между этими слоями жидкость вновь перераспределяют с помощью устройств, показанных на рис 12 3.

В колоннах большого диаметра – 6–8 м (вакуумные колонны АВТ) используют регулярные насадки, обладающие минимальным гидравлическим сопротивлением на одну теоретическую тарелку* контакта (1–2 мм рт. ст).

На рис. 12.4 показаны зависимости ВЭТТ и гидравлического сопротивления ΔP на одну теоретическую тарелку $N_т$ от скорости газа для трех типов насадок, причем одна из них – регулярная (перформ-грид), по устройству и принципу аналогичная насадке Зульцер. Для этой насадки, используемой в вакуумных колоннах, более предпочтительные показатели по сопротивлению и ВЭТТ наблюдаются в области высоких скоростей по газу.

В современной технологии переработки нефти все более актуальной становится задача углубления отбора вакуумного га-

* Теоретической тарелкой называют такую контактную ступень, на которой покидающие ее жидкость и пар приходят в состояние равновесия

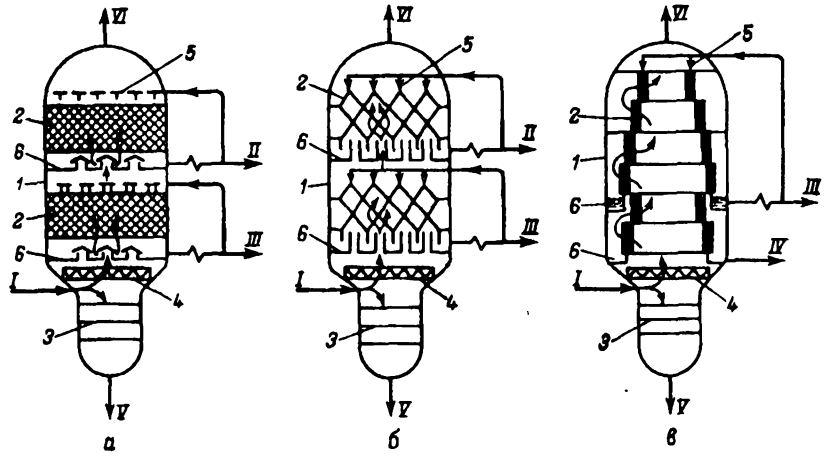


Рис. 12.5. Варианты насадочных вакуумных колонн:
1 – колонны; *2* – насадки; *3* – тарелки; *4* – каплеуловители; *5* – распределители жидкости; *6* – сборные тарелки; *I* – мазут; *II–IV* – боковые дистилляты; *V* – гудрон; *VI* – парогазовая смесь на конденсацию. Остальные пояснения см в тексте

зойля из мазута и доведение температуры конца кипения такого газойля до 580–600 °С.

Для реализации такой задачи потребовалось перейти на новый тип вакуумных колонн с давлением в зоне ввода нагретого в печи сырья не более 4–5 кПа, а на верху колонны 0,8–1,5 кПа. Такой гидравлический режим в колонне может обеспечить только регулярная насадка, которая все более широко начинает использоваться в вакуумных колоннах. Варианты таких колонн с различными типами насадок схематично показаны на рис. 12.5. В одном случае (*а*), в колонне две секции регулярной насадки типа Зульцер и соответственно два распределителя орошения и две сборные тарелки для жидкости. Над вводом сырья, как и во всех остальных случаях, расположен каплеуловитель, защищающий нижнюю секцию насадки от брызг легко коксующейся жидкости (гудрона). В отгонной секции колонны устанавливаются барботажные тарелки.

Второй вариант колонны (*б*) имеет насадку из наклонных сетчатых пакетов (*2* на рис. 12.5, *б*). Колонна такого типа [106] в отличие от первой имеет меньшее гидравлическое сопротивление, и поток жидкой флегмы в ней перераспределяется после каждого ряда пакетов, что повышает ее разделительный эффект.

Третий вариант колонны (*в*) [107–108] с вертикальными пакетами скорее представляет собой конденсационный вариант, чем массообменный, поскольку в этом случае заполнение объема колонны контактными сетчатыми пакетами минимально,

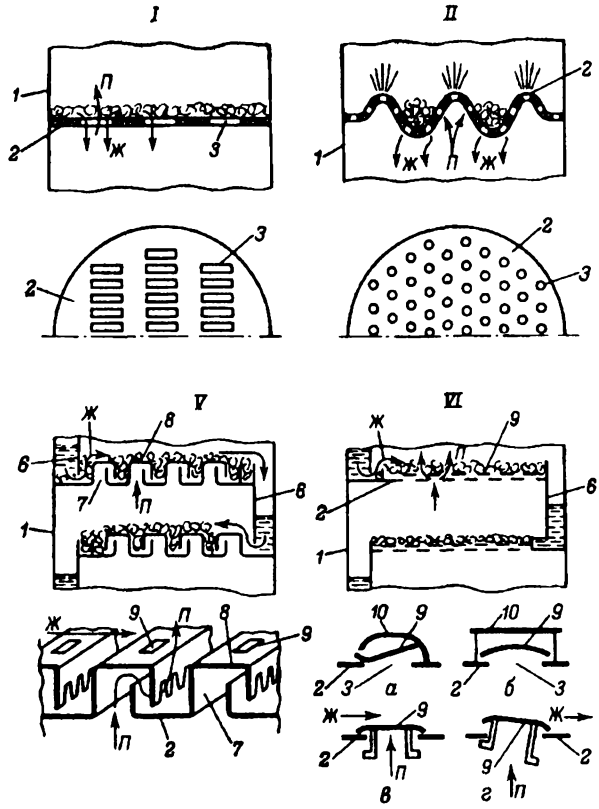


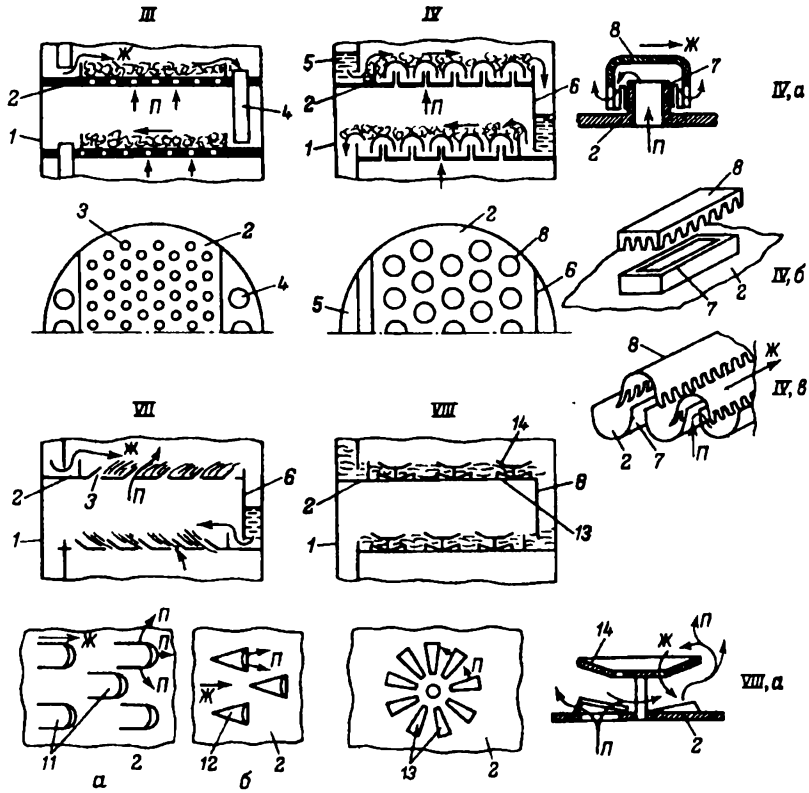
Рис. 12.6. Основные типы ректификационных тарелок:

I – решетчатая провальная; *II* – ситчатая провальная; *III* – ситчатая перекрестноточная; *IV* – колпачковая (*а, б, в* – капсюльный, туннельный и желобчатый колпачки), *V* – из S-образных элементов, *VI* – клапанная (*а, б, в, г*); *VII* – струйная (*а, б*); *VIII* – вихревая (*а* – устройство вихревого элемента); остальные пояснения см. в тексте; *1* – корпус колонны, *2* –

однако гидравлическое сопротивление такой колонны еще ниже.

На сегодня внедрен в промышленность вариант колонны *а*, в промышленном масштабе проверен [107] вариант *в*.

Тарелки представляют собой такой тип контактного устройства, на котором контакт (и соответственно тепло- и массообмен) пара и жидкости осуществляется в барботажном струйном или вихревом режиме. Эти режимы контакта определяются конструктивным устройством тарелки. В отличие от насадок, где контакт пара и пленки жидкости непрерывен вдоль всей высоты слоя насадки (противотоком), в тарельчатой колонне этот контакт дискретно осуществляется на каждой тарелке, после чего



полотно (основание) тарелки; *3* – отверстия для прохода паров; *4* – переливные трубы; *5* – сливные сегментные карманы; *6* – сливные пластины (перегородки); *7* – паровые патрубки; *8* – колпачки; *9* – клапаны; *10* – ограничители подъема клапана; *11, 12* – фасонные отгибы полотна тарелки; *13* – просечки вихревого элемента; *14* – отражатели (п и ж – направления движения пара и жидкости)

обе фазы разделяются и вступают в новый контакт на смежных тарелках – пар на вышележащей, а жидкость – на нижележащей.

Конструкций ректификационных тарелок, так же как и насадок, очень много, но основные из них, которые нашли или могут найти применение в колоннах АВТ, показаны схематично на рис. 12.6.

Простейшая из них – решетчатая провальная тарелка *1*, полотно которой имеет геометрически упорядоченные ряды щелей (размерами примерно 10×150 мм), через которые вверх проходит пар, барботируя через слой жидкости на тарелке, и через которые часть избыточной жидкости стекает

(проваливается) струями на нижележащую тарелку. На эту, как и на другие, приведенные на рис. 12.6 тарелки, существуют отраслевые стандарты (ОСТ), которые устанавливают нормализованный ряд ректификационных тарелок. Ниже приведен наиболее важный показатель для решетчатых тарелок – относительное свободное ("живое") сечение тарелки, т. е. отношение сечения щелей к сечению колонны по ОСТ 26-666–72 (в $м^2/м^2$) при различном шаге щелей:

Диаметр, м	Шаг щелей, мм							
	8	12	16	20	24	28	32	36
1,0	0,22	0,22	0,16	0,14	0,11	0,09	0,08	0,07
1,4	0,25	0,26	0,20	0,16	0,14	0,11	0,10	0,09
1,8	0,28	0,27	0,20	0,16	0,13	0,11	0,10	0,09
2,4	0,27	0,27	0,20	0,16	0,13	0,12	0,10	0,09
3,0	0,28	0,28	0,21	0,16	0,14	0,12	0,10	0,09

Такая тарелка (при заданном живом сечении) очень чувствительна к изменению нагрузки по жидкости, при изменениях которой от расчетной на 20–30% тарелка может либо захлебнуться, либо не удерживать на полотне слой жидкости. Такой же эффект будет иметь место и при колебаниях нагрузки по парам.

Решетчатая тарелка впервые была использована в нефтепереработке (на Новокуйбышевском НПЗ) в отбензинивающей колонне и колоннах газоразделения, однако из-за указанных выше недостатков широкого применения не получила. Применяется она в ректификационных колоннах малого диаметра (1,0–1,4 м) в химической промышленности.

Дырчатая волнообразная тарелка (см. рис. 12.6, *II*) является усовершенствованной решетчатой. Полотно ее имеет не щели, а отверстия диаметром 10–15 мм. Профиль полотна в разрезе – синусоидальный. Это позволяет разделить зоны преимущественного прохода пара (верхние изгибы тарелки) и стока жидкости (нижние изгибы полотна тарелки). Слой жидкости на тарелке удерживается выше верхних изгибов, и потому пар барботирует через этот слой. Тарелка рассчитана на колонны малого диаметра и применяется в колоннах стабилизации бензина и разделения углеводородных газов.

Обе тарелки (*I* и *II* на рис. 12.6) являются провальными, и колонна с такими тарелками работает в режиме противотока пара и жидкости. Остальные из показанных на рис. 12.6 тарелок являются перекрестноточными, т. е. жидкость на них движется не навстречу потоку пара, а перпендикулярно или под углом, близким к прямому.

Простейшей из тарелок такого типа является **ситчатая (дырчатая) перекрестноточная тарелка.** Полотно ее имеет от-

верстия диаметром 8–12 м по всей площади, кроме двух противоположных сегментов, где находятся сливные трубы. Эти трубы приподняты над полотном тарелки на высоту 20–40 мм (высоту слива – высоту барботажного слоя жидкости на тарелке), а другим (нижним) своим концом не доходят до полотна тарелки также на 30–50 мм. Для того чтобы поток пара не попадал в сливную трубу, нижний ее конец погружен в слой жидкости высотой не более 50 мм, создаваемый подпорной планкой перед перфорированной частью тарелки. Образующийся при этом гидрозатвор не позволяет парам попадать в сливную трубу. Переливное устройство может быть не только в виде сливных труб, но и в виде сегментной перегородки (*IV*, рис. 12.6), отсекающей от парового пространства сегментный объем, через который жидкость переливается с одной тарелки на другую.

В сливных трубах (или сегменте) уровень жидкости обычно выше уровня на нижележащей тарелке на величину, уравновешивающую гидравлическое сопротивление тарелки. Поэтому расстояние между тарелками не может быть меньше, чем этот столб жидкости в сливном устройстве.

С другой стороны, расстояние между тарелками (шаг тарелок) реально устанавливают с учетом следующих факторов:

сепарации брызг жидкости из парового потока, выходящего из барботажного слоя, и сокращения за счет этого уноса жидкости на вышележащую тарелку;

возможности доступа человека в межтарельчатое пространство при ремонте и осмотре тарелок.

Исходя из этих условий нормативными документами установлен следующий шаг тарелок в зависимости от диаметра колонны:

Диаметр колонны, м	1,0–1,6	1,8–2,0	2,2–2,6	2,8–5,0	5,5–6,4	6,4
Шаг тарелок, мм	300–450	450–500	500–600	600	800	800–900

Ситчатые тарелки (см. рис. 12.6, *III*) используют в колоннах небольшого диаметра (до 2,0 м) при ректификации легких фракций нефти. В последние 10–15 лет появились варианты ситчатых тарелок, полотно которых выполнено из просечно-вытяжного листа. Поток паров, проходя через такое полотно, отклоняется от вертикали и на выходе из барботажного слоя направлен под углом 40–60° к горизонтали. Чтобы интенсифицировать работу тарелки на пути выходящего из барботажного слоя пара, наклонно устанавливают отбойные элементы (рис. 12.7), изготовленные из того же просечного листа. Ударяясь об эти элементы, парожидкостная смесь сепарируется: жидкость пленкой стекает по элементу вниз, в зону барботажа, а пары через щели проходят в межтарельчатое пространство. Такие тарелки имеют очень малое гидравлическое сопротивление (0,1–0,2 кПа) и обеспечивают достаточно высокую эффективность

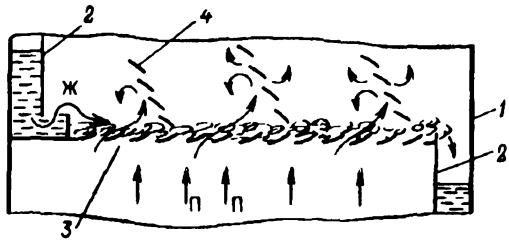


Рис 12 7 Схема работы полотна тарелки из просечного листа

1 – корпус колонны, *2* – стенки сливного кармана, *3* – полотно тарелки, *4* – отбойные элементы из просечного листа (п и ж – направления движения пара и жидкости)

массообменных процессов, что позволяет использовать их в промышленных вакуумных колоннах АВТ диаметром до 10 м. Полотно такой тарелки укладывают на несущей металлоконструкции тарелки отдельными секциями размером 0,6×1,5 или 0,6×2,0 м. Недостаток таких тарелок (как и других вариантов ситчатой тарелки) состоит в том, что при малейшей негоризонтальности или местных выпуклостях или вмятинах полотна тарелки она работает неравномерно по всей площади – в нижележащих точках проваливается жидкость, а в вышележащих – проскакивает без барботажа пар. В результате снижается эффективность тарелки.

По ОСТ 26-82-2054–79 характеристика ситчатых тарелок с отбойными элементами приведена в табл. 12.3.

Одним из старейших по длительности использования и массовых до сих пор типов тарелок является **колпачковая тарелка** (см. рис. 12.6, *IV*) с круглыми (капсюльными) колпачками. Ее отличие от предыдущих – наличие у каждого отверстия для прохода паров патрубка *7* определенной высоты, над которыми укреплен колпачок *8* с прорезями для прохода паров по всему нижнему его краю. Такое устройство позволяет ввести поток пара в слой жидкости на тарелке параллельно ее плоскости и раздробленным на множество мелких струй. Кроме того, встречные струи от соседних колпачков, соударяясь, создают завихрения в межколпачковой зоне, в результате чего повышается эффективность тарелки. Действительно, в подавляющем большинстве случаев средний к.п.д. такой тарелки на практике оказывается наибольшим – 0,6–0,8 (под к.п.д. в данном случае понимают отношение числа теоретических ступеней контакта паровой и жидкой фаз к числу реальных тарелок, на которых достигается одинаковое разделение компонентов сложной смеси).

Существует большое число модификаций колпачковой тарелки, различающихся устройством или формой колпачков. Три из таких модификаций показаны на рис. 12.6 (*IV*, *а*; *IV*, *б* и *IV*, *в*).

Таблица 12.3. **Характеристика ситчатых тарелок с отбойными элементами**

Показатель	Диаметр тарелки, м						
	однопоточные				двухпоточные		
	2,0	2,8	3,4	4,0	2,8	2,3	4,0
Сечение колонны, м^2	3,14	6,15	9,10	12,6	6,05	9,07	12,56
Рабочая площадь тарелки, % от сечения колонны	59	68	67	70,5	45	52	55
Сечение для прохода паров, % от сечения колонны	13,5	15,7	15,5	16,2	10,8	12,5	13,3
Периметр слива, м	1,5	1,9	2,3	2,7	3,6	4,6	5,4

Первая из них – это описанная выше тарелка с круглыми колпачками. Такая тарелка универсальна, она нашла применение в различных колоннах – от колонн газоразделения до атмосферных и вакуумных на АВТ. В последних она используется редко из-за большой металлоемкости тарелки, сложности изготовления и монтажа.

Вторая модификация (*IV, б*) – это тарелка с литыми или штампованными прямоугольными (туннельными) колпачками, использовавшаяся в 1930–40-е годы в колоннах фирмы "Фостер–Уиллер" (США) для разделения мазута на масляные фракции.

Третья модификация (*IV, в*) – это желобчатая тарелка, особенностью которой является отсутствие полотна тарелки. Вместо него установлены стальные желоба *2*, между которыми образуются щели для прохода паров. Щели накрыты колпачками *8*, имеющими по своим краям прорези, длина каждого колпачка соответствует длине щели между желобами. Жидкость движется вдоль желобов к сливу; а пары барботируют через щели колпачков. В 1940–60-е годы такая тарелка получила очень широкое применение в колоннах АВТ диаметром от 1 м до 7 м, главным образом из-за большей простоты монтажа и демонтажа по сравнению с тарелкой *IV, а;* однако по металлоемкости желобчатая тарелка имеет мало преимуществ, а по среднему к.п.д. даже заметно ей уступает (0,3 – 0,5). В настоящее время желобчатая тарелка применяется редко и сохранилась лишь в старых ректификационных колоннах, не подвергшихся реконструкции.

Некоторые конструктивные характеристики тарелки с круг-

лыми колпачками (ТСК) по ОСТ 26.01-282–71 приведены ниже:

Показатель	Диаметр тарелки, м						
	0,5	1,0	1,4	1,8	2,4	2,8	3,6
Периметр барботажа, м	2,45	9,3	15,4	25,8	52,8	72,8	87,6
Периметр слива, м	0,14	0,8	1,1	1,42	1,78	2,10	2,88
Диаметр колпачков, мм	60	80	100	100	100	100	150
Число колпачков, шт	13	37	49	86	168	232	180
Шаг колпачков, мм	90	110	140	140	140	140	190

На замену колпачковых и желобчатых тарелок в нефтепереработке в 1960–70-е годы пришли два новых типа тарелок – из S-образных элементов (*V*) и клапанная (*VI*).

Оригинальность **тарелки из S-образных элементов** состоит в том, что у нее полотно и колпачки образуют одинаковые элементы (в разрезе – S-образного профиля), но каждый колпачок при этом имеет прорези для прохода паров только с одной стороны, т.е. на единицу площади барботажа тарелки паровой поток вводится в жидкость меньшим (по сравнению с желобчатой тарелкой) "фронтом" дробленых струй. В отличие от желобчатой тарелки жидкость на этой тарелке движется поперек тунельных колпачков, затапливая их.

Тарелки из S-образных элементов нашли очень большое распространение во всех колоннах АВТ, кроме вакуумных (из-за повышенного гидравлического сопротивления), благодаря малой металлоемкости, простоте изготовления (штамповка) и монтажа в сочетании с высокой эффективностью (средний к.п.д. 0,4–0,7).

Их конструктивные характеристики по ОСТ 26-536–78 приведены в табл. 12.4.

Невысокая эффективность тарелок из S-образных элементов отчасти связана, как упоминалось выше, с меньшей долей дроб-

Таблица 12.4 **Характеристика тарелок из S-образных элементов**

Диаметр, м	Однопоточные			Двухпоточные			Четырехпоточные		
	рабочее сечение, м²	периметр слива, м	число щелей для прохода паров	рабочее сечение, м²	периметр слива, м	число щелей для прохода паров	рабочее сечение, м²	периметр слива, м	число щелей для прохода паров
1,0	0,52	0,71	5	–	–	–	–	–	–
1,4	1,05	1,02	7	0,82	1,89	6	–	–	–
2,0	2,17	1,50	10	1,67	2,84	8	–	–	–
2,8	4,34	2,11	14	3,96	3,43	14	–	–	–
3,4	6,38	2,56	17	5,76	4,66	16	4,18	11,50	12
4,0	9,30	2,92	21	7,81	5,85	18	6,50	12,58	16
5,0	–	–	–	13,57	6,40	26	10,30	15,78	20
6,0	–	–	–	19,28	8,20	30	17,20	18,48	28
7,0	–	–	–	27,21	9,60	36	23,50	21,58	32
8,0	–	–	–	35,21	11,20	40	32,50	25,60	40

леных струй паров на единицу площади барботажа. Поэтому появилась комбинированная тарелка такого типа, у которой по верхней плоскости колпачков с шагом 100–120 мм расположены отверстия прямоугольного сечения, перекрытые клапанами, открывающимися по ходу движения жидкости. Это увеличивает барботажный эффект, снижает гидравлическое сопротивление тарелки и в результате повышает ее к.п.д.

Клапанные тарелки (рис. 12.6, *VI*) по принципу устройства ближе к дырчатым *III*, но в отличие от них позволяют регулировать проходное сечение отверстий для паров. Для этого над каждым отверстием (диаметром от 30 до 50 мм) имеется устройство (клапан), который в зависимости от количества паров под их напором приподнимается (или поворачивается) над отверстием, изменяя таким образом проходное сечение для паров.

Однако существует множество разных конструкций клапанных тарелок, различающихся устройством клапанов.

На рис. 12.6, *VI* показано 4 наиболее типичных устройства клапанов: *а, б* – клапаны с верхними ограничителями подъема (*а* – поворотный, *б* – тарельчатый клапан, поднимающийся вертикально); *в, г* – клапаны с нижними ограничителями подъема – "ножками" (*в* – с тремя одинаковыми по высоте ножками; *г* – с тремя разными по высоте ножками: одной – короткой и двумя – длинными). Клапан типа Glitch (*в*) поднимается вертикально под напором паров, пока отгибы его ножек не упрутся в полотно тарелки. При этом сечение для прохода паров будет максимальным, а движение паров и жидкости – строго перекрестноточным.

Клапан с разными ножками (рис. 12.8) вначале под действием потока пара поднимается со стороны короткой ножки (так как центр тяжести такого клапана смещен в сторону длинных ножек) до тех пор, пока она упрется в полотно. В этом положении (рис. 12.8, *а*) поток паров вводится под углом к плоскости тарелки навстречу движущемуся потоку жидкости, т. е. тарелка работает в противоточном режиме. При последующем увеличении количества паров клапан поднимается со стороны длинных ножек (точнее, поворачивается вокруг точки упора – короткой ножки), и когда плоскости клапана и полотна тарелки становятся параллельными (положение "*б*" на рис. 12.8), тарелка, как и в случае с клапаном Glitch, работает в режиме перекрестного тока жидкости и паров. Если количество паров продолжает расти, то клапан поворачивается вокруг точки упора дальше и в конце концов упирается в полотно всеми тремя ножками ("*в*" на рис. 12.8), принимая наклонное положение, при котором большее проходное сечение для паров расположено по ходу жидкости, т.е. тарелка работает в этом случае как прямоточная.

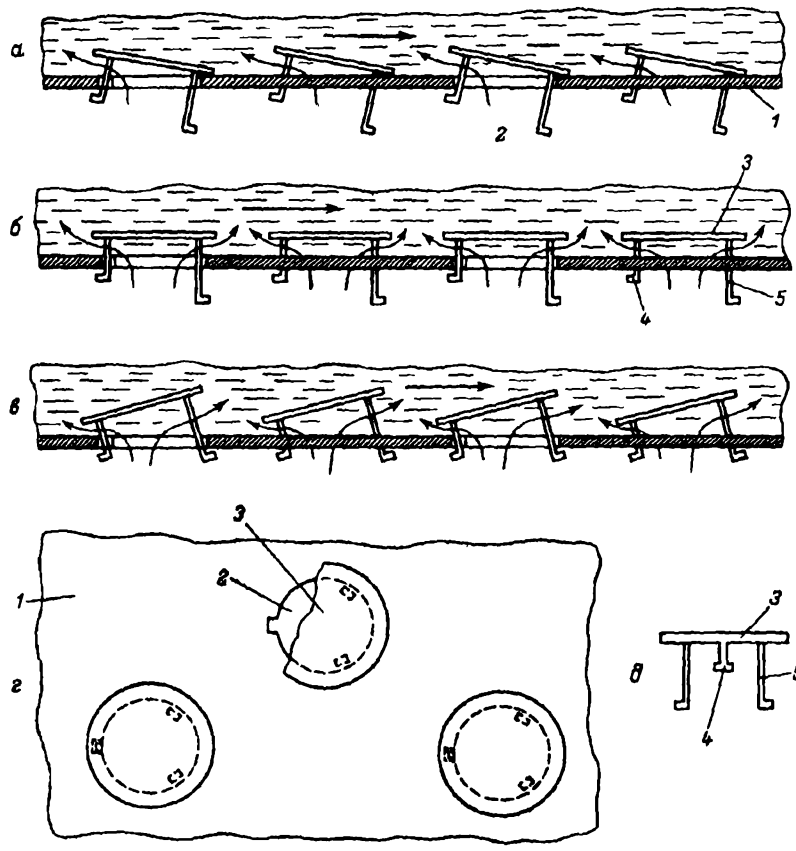


Рис 12 8 Фрагмент секции и схема работы клапанной перекрестно-прямоточной тарелки

а, б, в – вид секции сбоку при малой (противоток), средней (перекрестный ток) и повышенной (прямоток) нагрузке тарелки по парам соответственно, *г* – вид клапанов сверху, *д* – вид клапана со стороны короткой ножки, *1* – полотно тарелки, *2* – отверстия для клапанов, *3* – клапаны, *4* – короткие ножки, *5* – длинные ножки (стрелками показаны направления движения жидкости и паров)

Клапанные тарелки сочетают в себе ряд преимуществ (малая металлоемкость, простота сборки, равномерный барботаж в широком интервале нагрузок по пару и жидкости и др), которые позволили им стать самым распространенным типом тарелки, начиная с 1970-х годов и до настоящего времени. Эти тарелки применяют практически во всех типах колонн нефтепереработки – от газоразделительных до вакуумных. Нормализованный ряд клапанных тарелок (по ОСТ 26 02-1401-76) диаметром от 1 до 9 представлен в табл. 12.5.

Струйные тарелки (рис. 12.6, *VII*) представляют собой полотно толщиной 3–5 мм, в котором выштампованы отверстия различной конфигурации с отгибом лепестков под определенным углом. Наиболее типичные варианты таких тарелок показаны на рисунке: *а* – с отогнутыми лепестками в виде прямоугольников с округленными углами, *б* – в виде конусных выпуклостей (типа "суфлерской будки") с отверстиями в одну сторону. Барботаж на таких тарелках происходит в режиме перекрестно-прямоточного тока, при котором динамическая энергия потока пара используется для интенсификации движения жидкости по тарелке.

Струйные тарелки рассчитаны на применение в тех случаях, когда нагрузка колонны по потоку паров достаточно высока, поэтому они нашли большее применение в колоннах газоразделения. За счет ввода паров в слой жидкости под углом к плоскости тарелки унос капель жидкости на вышележащую тарелку значительно ниже, чем у перекрестноточных тарелок.

Вихревая тарелка [109] (рис. 12.6, *VIII*) – пример тарелки с интенсивным смешением пара и жидкости на тарелке при пониженном уносе капель с нее. На полотне такой тарелки в окружностях диаметром 100–120 мм выштампованы в радиальных направлениях отверстия с отогнутыми лепестками (см. *VIII*, *а*), а по центру этих окружностей на шпильках установлены отбойные чашечки такого же диаметра (100–120 мм), в дне которых расположено 6–8 отверстий диаметром 5–6 мм. Такие вихревые элементы на полотне располагаются в шахматном порядке с шагом 140–180 мм.

Поток пара, проходя через просечки под углом 40–60° к плоскости тарелки, завихряется в смеси с жидкостью, текущей по полотну тарелки, и эта парожидкостная смесь, ударяясь об отбойные чашечки, сепарируется над ними. Поток паров идет далее в межтарельчатое пространство, а основная часть жидкости выпадает в чашечки и через отверстия в них стекает вновь в зону завихренного барботажного слоя.

Такая тарелка в опытных масштабах показала [110] малое гидравлическое сопротивление, сочетающееся с высокой массообменной эффективностью, что отвечает основным требованиям для тарелок вакуумных колонн [110].

Для всех рассмотренных типов тарелок факторами, определяющими область их применения и эффективность работы, являются:

гидравлическое сопротивление;

равномерность и интенсивность барботажа по площади тарелки;

Таблица 12 5 **Характеристика клапанных тарелок типа ТКП**

Показатель	Диаметр тарелки, м											
	однопоточные				двухпоточные							
	2,0	2,8	3,4	4,0	2,0	2,8	3,4	4,0	5,0	6,0	8,0	9,0
Рабочее сечение тарелки (площадь барботажа), $м^2$	2,24	4,41	6,44	8,96	2,1	4,36	6,23	8,75	14,32	21,10	38,97	49,92
Периметр слива, м	1,60	2,23	2,72	3,20	2,64	3,60	4,52	5,28	6,44	7,66	9,86	10,92
Число рядов клапанов на поток при шаге, мм:												
50	19	29	36	43	7	13	16	20	31	38	52	60
75	13	19	24	29	5	9	11	13	–	–	–	–
100	10	15	18	22	4	7	8	10	14	18	24	28
Сечение для прохода паров (свободное сечение), %, при шаге, мм:												
50	13,7	15,3	15,4	15,8	9,0	12,3	12,3	13,4	–	–	–	–
75	9,4	10,1	10,2	10,7	6,2	8,7	8,7	8,8	–	–	–	–
100	7,0	7,8	7,6	8,1	5,0	6,8	6,3	6,8	–	–	–	–
Число клапанов на тарелке	422	910	1368	1946	284	688	1032	1608	2616	3892	6780	8816
(шаг 50/шаг 100)	176	380	556	812	124	332	452	680	1196	1844	3184	4152

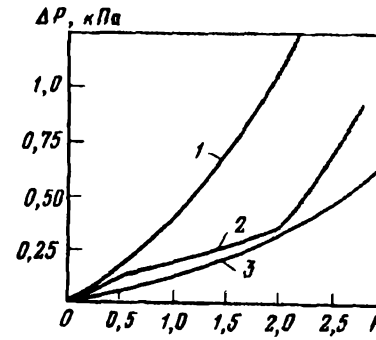


Рис. 12.9. Гидравлическое сопротивление тарелок ситчатой и колпачковой (*1*), клапанной (*2*) и из просечного листа с отбойными элементами (*3*)

диапазон нагрузок по пару и жидкости, в котором тарелка работает нормально (без провала жидкости и интенсивного уноса капель);

средний к.п.д. тарелки.

Гидравлическое сопротивление тарелки определяет область ее применения: в колоннах с повышенным давлением 200–800 кПа могут применяться тарелки с гидравлическим сопротивлением (при средних нагрузках по пару и жидкости) порядка 0,6–1,0 кПа (5–7 мм рт. ст.).

В вакуумных колоннах, где абсолютное давление составляет всего 5–10 кПа, тарелка должна иметь гидравлическое сопротивление 0,15–0,30 кПа, но не более 0,5 кПа (3,5 мм рт. ст.).

Зависимость гидравлического сопротивления тарелок от нагрузки по пару (фактора скорости F) имеет параболический характер (рис. 12.9) и различна для разных тарелок. Для тарелок *I, III, IV, VII* (см. рис. 12.6), у которых сечение для прохода пара неизменно, сопротивление тарелки меняется по крутой параболе (кривая *1*). Такие тарелки используют поэтому в колоннах с избыточным давлением. Кривая зависимости для клапанных тарелок (кривая *2*) от момента начала подъема клапанов до их максимального открытия имеет участок очень пологой параболы, и потому эти тарелки приспособлены для работы в колоннах, где возможны изменения нагрузки по парам в широком интервале.

Ситчатые тарелки из просечно-вытяжного листа имеют низкое гидравлическое сопротивление и используются в вакуумных колоннах АВТ.

Методика расчета гидравлического сопротивления тарелок подробно рассмотрена в [111], его определяют как сумму сопротивлений сухой тарелки $\Delta P_{сух}$ и слоя жидкости $\Delta P_{ж}$:

$$\Delta P = \Delta P_{сух} + \Delta P_{ж}, \qquad (12.1)$$

$$\Delta P_{сух} = \zeta \frac{w_o^2}{2} \rho_п, \qquad (12.2)$$

где ζ – коэффициент местного сопротивления сухой тарелки, равный 4–5 для колпачковых тарелок и тарелок из S-образных элементов, 3,5–4 – для клапанных и 1,2–2,0 для ситчатых с отбойниками и струйных тарелок; w_o – скорость парового потока в отверстиях (патрубках) тарелки, м/с; $\rho_п$ – плотность паров, кг/м^3.

Сопротивление слоя жидкости определяется его высотой над точкой ввода пара в этот слой. Для ситчатых, клапанных и струйных тарелок этот слой отсчитывается от плоскости полотна тарелки, а для колпачковых тарелок – от уровня открытия прорезей колпачков для прохода пара. Общая высота слоя жидкости определяется высотой сливной планки над указанными выше точками ввода пара и высотой подпора переливаемой через планку жидкости. Так, для клапанной тарелки

$$\Delta P_{ж} = (h_{п} + \Delta h_{сл})\rho_{ж} g, \qquad (12.3)$$

где $h_{п}$ – высота установки сливной планки, м; $\Delta h_{сл}$ – подпор жидкости над планкой, м; $\rho_{ж}$ – плотность жидкости, кг/м^3; g – ускорение свободного падения, м/с^2.

Равномерность барботажа по площади тарелки – один из важнейших факторов, определяющих эффективность ее работы (к.п.д.). Различают два вида нарушения такой равномерности для перекрестноточных тарелок – в направлении, перпендикулярном движению жидкости (параллельно сливной перегородке), и в направлении движения самой жидкости.

В направлении, перпендикулярном движению жидкости, равномерность барботажа зависит от горизонтальности установки полотна тарелки, отсутствия волн и прогибов самого полотна, а также горизонтальности установки приемной (распределительной) и сливной планки, через которую жидкость сливается с тарелки. Горизонтальность тарелки приобретает решающее значение особенно для тарелок большого диаметра (5–10 м), поскольку допустимая разница высот от горизонтали по диаметру тарелки не должна превышать 3 мм. Установка с такой точностью крупных несущих балок, на которые опирается полотно тарелки, представляет непростую задачу.

Неравномерность барботажа вдоль движения жидкости также зависит от негоризонтальности полотна тарелки и его местных прогибов, но главным образом связана с технологическим фактором – градиентом уровня жидкости. Из курса гидравлики известно, что при движении жидкости по горизонтальному руслу движущей силой, перемещающей жидкость от точки ввода к точке ее стока, является разность высот столба жидкости в этих точках, называемая *градиентом уровня жидкости*. Запас потенциальной энергии, соответствующий градиенту, расходуется на преодоление сил трения (внутреннего и о стенки русла), а также местных сопротивлений по длине русла (сужения и др.). Применительно к движению жидкости на ректификационной тарелке (кроме струйных тарелок) барботаж паров через слой жидкости играет также роль сопротивления движению жидкости на всем ее пути. Величина градиента зависит от длины пути

жидкости (для ректификационных тарелок – от их диаметра) и нагрузки тарелок по пару и жидкости.

Некоторое представление о такой зависимости дают приведенные ниже показатели гидравлического режима работы колонн, полученные как результат обследования промышленных атмосферных колонн АВТ:

Показатель	Колонна 1		Колонна 2	
Диаметр, м	3,4		4,0	
Число тарелок, шт.	34		31	
Тип тарелок	Желобчатая		Желобчатая	
Плотность орошения, $м^3/(м\,ч)$	15	30	24	54
Линейная скорость паров в межтарельчатом пространстве, м/с	0,3	0,4	0,5	0,7
Общая высота слоя неаэрированной жидкости на тарелке, мм	38	51	58	70
Градиент уровня жидкости, мм	0,8	2,3	1,0	25,0
Гидравлическое сопротивление тарелки в рабочих условиях, кПа (мм рт. ст.)	0,27 (2,0)	0,77 (5,8)	0,54 (4,0)	1,66 (12,5)

Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что решающим фактором для градиента уровня жидкости является плотность орошения тарелки (количество жидкости, проходящее по тарелке в час, отнесенное к длине всего периметра слива ее с тарелки). При плотности орошения 15 и 30 градиент составляет 1–2 мм, но при повышении плотности орошения до 50 и выше резко возрастает и составляет уже заметную долю от общей высоты слоя жидкости (25 мм против 70 мм). Это ведет к тому, что основная барботажная зона смещается в направлении слива жидкости (там, где слой жидкости меньше), а со стороны входа жидкости на тарелку пар через нее не барботирует, т.е. часть тарелки практически не работает. Расчеты показывают, что доля неработающей части тарелки в таких случаях может достигать 30–40% от общей рабочей площади тарелки. По рекомендации И.А. Александрова [26], условием равномерной и устойчивой работы тарелки является $\Delta/\Delta P_{сух} < 0{,}5$ (где Δ – градиент уровня жидкости, мм; $\Delta P_{сух}$ – гидравлическое сопротивление сухой тарелки, мм рт. ст.).

Немало случаев, когда нагрузка тарелок по жидкости очень высока по сравнению с нагрузкой по парам (тарелки циркуляционных орошений, абсорбционные колонны и др.). В таких случаях уменьшают плотность орошения до нормы [не более 50 $м^3/(м{\cdot}ч)$] путем перехода на 2- или даже 4-поточные тарелки. Схематично такие тарелки показаны на рис. 12.10, где видно, что с увеличением числа потоков по жидкости уменьшается длина пути жидкости по барботажной зоне и соответственно снижается отрицательная роль градиента уровня жидкости.

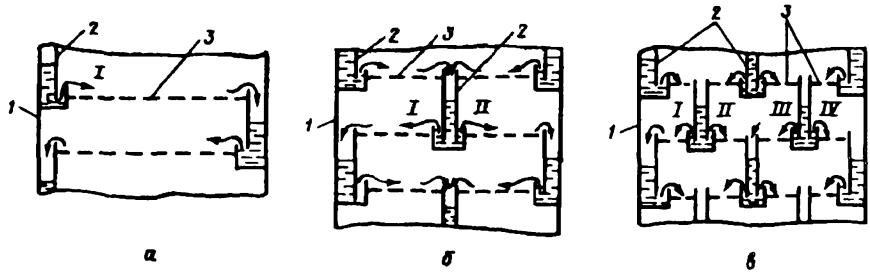


Рис. 12.10. Схематичное устройство одно- (*а*), двух- (*б*) и четырехпоточных (*в*) тарелок

1 – колонны, *2* – сливные перегородки, *3* – зоны барботажа, *I–IV* – номера потоков жидкости на одной тарелке

Для высоконагруженных по жидкости тарелок существует и другое решение – установка тарелок с уклоном в сторону движения жидкости. В этом случае движущей силой потока жидкости будет геометрическая разность высот точек входа и выхода жидкости на тарелке, а высота слоя жидкости будет постоянной на всем пути ее движения. Ввод паров на такую тарелку может быть перекрестным или даже противоточным (под углом к плоскости тарелки, но навстречу движению жидкости). Испытания такой тарелки показали [111], что она обладает хорошим сочетанием гидродинамических показателей (сопротивление, равномерность барботажа) с эффективностью массообмена.

Область устойчивой работы тарелок определяется сочетанием нагрузок по пару и жидкости. В общем виде это иллюстрирует рис. 12.11, где по оси ординат отложена скорость паров в межтарельчатом пространстве $w_п$ [м/с, нагрузка по пару], а по оси абсцисс – плотность орошения тарелки L_v [м^3/(м ч), нагрузка по жидкости]. Линии *1* и *2* на этой диаграмме являются граничными для максимума и минимума нагрузок тарелки по парáм. Область выше линии *1* – это режим с интенсивным уносом жидкости с тарелки, особенно в области малых L_v (область *II*), а в области *III*, где нагрузка по жидкости возрастает, унос жидкости сопровождается также провалом ее, и режим переходит в режим захлебывания тарелки.

В области ниже линии *2* сочетание малых скоростей пара с большими нагрузками по жидкости обусловливает вначале неравномерность барботажа и начало провала жидкости *VI*, а затем – интенсивный провал жидкости, переходящий в полное затопление (захлебывание) тарелки *V*.

Линии *3* и *4* – это границы максимума и минимума нагрузок по жидкости. Выше или ниже этих нагрузок наступает либо захлебывание тарелки (область *IV*), либо интенсивный унос жидкости с тарелки *II*.

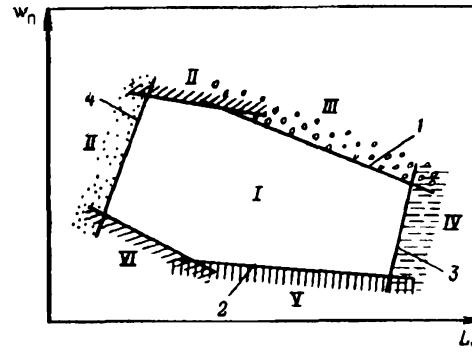


Рис. 12.11. **Область устойчивой работы тарелок (*I*)**

граничные линии *1* и *3* – максимально допустимые нагрузки по пару и жидкости соответственно, *2* и *4* – минимально допустимые нагрузки по пару и жидкости соответственно;

области неустойчивой работы *II* и *III* – интенсивного уноса жидкости, *IV* – захлебывания, *V* – неравномерного барботажа по площади тарелки и начала провала жидкости, *VI* – интенсивного провала жидкости; $W_п$ и L_v – параметры нагрузки по пару и жидкости

Область *I*, очерченная указанными граничными линиями, представляет собой такое сочетание нагрузок, при которых тарелка работает устойчиво (равномерный барботаж) и эффективно (допустимая степень уноса и провала).

В [26] приводятся соответствующие методы расчета допустимых минимальных и максимальных нагрузок применительно к основным типам тарелок. Отношение максимальной и минимальной нагрузок по парам $w_п^{max}/w_п^{min}$ при двух значениях плотности орошения для основных типов тарелок составляет:

Тип тарелки	$L_v \le 30$ м³/(м ч)	$L_v = 30 \div 60$ м³/(м ч)
Колпачковая	3,5	2,0
Из S-образных элементов	2,5	2,0
Клапанная	4,0	3,0
Ситчатая с отбойниками	3,0	2,0
Решетчатая провальная	1,8	1,5

Средний к. п. д. тарелки выражает степень эффективности ее работы по отношению к идеальному (теоретическому) однократному контакту паров и жидкости, когда в результате контакта пары и жидкость покидают этот контакт в состоянии равновесия.

Расчет к. п. д. тарелки представляет собой очень сложную и в какой-то степени даже неопределенную задачу, поэтому, несмотря на огромное число работ (публикаций) в этой области, какой-либо однозначной методики такого расчета не существует.

Наиболее реальной и часто применяемой величиной служит средний к. п. д., определяемый как отношение числа реальных (фактических) тарелок к числу теоретических тарелок (контактов), на которых степени разделения данной смеси идентичны. При этом число теоретических тарелок поддается строгому расчету с помощью ЭВМ (хотя также с определенными допущениями при выборе исходных параметров).

Многочисленные расчеты, выполненные нами применительно к колоннам АВТ, показали, что тарелки из S-образных элементов и клапанные имеют (в зависимости от режима работы и свойств разделяемой среды) средний к. п. д. от 30 до 60%. Приближенно (со среднеквадратичной ошибкой 6–8%) величину к.п.д. можно оценить по эмпирической формуле, приведенной в [112]·

$$\eta = 1 - e^{-A}, \qquad (12.4)$$

где η – средний к п д , A – величина, зависящая от конструктивных характеристик тарелки, нагрузок ее по парáм и жидкости и физических свойств разделяемой смеси (данные для ее расчета приведены в [26])

12.1.2. Характерные технологические узлы колонн

Под такими узлами понимают те части колонн, которые реализуют тот или иной технологический акт в общей схеме работы колонны. К ним относятся: узел ввода сырья в колонну, каплеуловители, узел ввода и распределения орошения, узел вывода жидких боковых потоков из колонны, низ отгонной части колонны.

Узел ввода сырья предназначен для плавного безударного ввода парожидкостного потока нагретого сырья в колонну, отделения паровой фазы этого потока от жидкой и направления этих фаз соответственно в укрепляющую и отгонную секцию колонны.

На рис. 12.12 показаны 4 наиболее распространенных варианта узлов ввода сырья.

По варианту *а* патрубок ввода сырья смещен от оси колонны, и поток сырья из него попадает на дугообразный отбойник *4*, состоящий из вертикальной направляющей стенки и горизонтального козырька Это обеспечивает безударный ввод потока (не образуется вторичный поток брызг) и отделение паров от жидкости по ходу движения потока по стенке отбойника Пространство колонны, куда вводится сырье (между нижней тарелкой укрепляющей секции и верхней тарелкой отгонной), как известно, называют эвапорационным В этом пространстве паровой поток сырья, сбавив скорость (от 30–50 м/с на выходе из патрубка *3* до 0,5–1,0 м в сечении колонны), равномерно распределяется по сечению колонны, и из него выпадает значительная часть крупных капель жидкой фазы, унесенных сразу же после отбойника

Такой простейший по устройству узел для ввода сырья нашел очень широкое применение в отбензинивающих и атмосферных колоннах АВТ установок

Вариант *б* узла ввода сырья чаще применяют в колоннах, где сырье поступает либо полностью в жидком состоянии, либо с малой долей отгона паров (колонны стабилизации и вторичной перегонки) В этом случае сырье по патрубку *3* вводится в расположенный по оси колонны (в эвапорационном пространстве) разделительный патрубок *8*, из которого вверх уходят пары сырья, а вниз – жидкая его часть Последняя, попадая через коаксиально расположенные патрубки на каскад отражателей, равномерно распределяется в отгонную часть колонны.

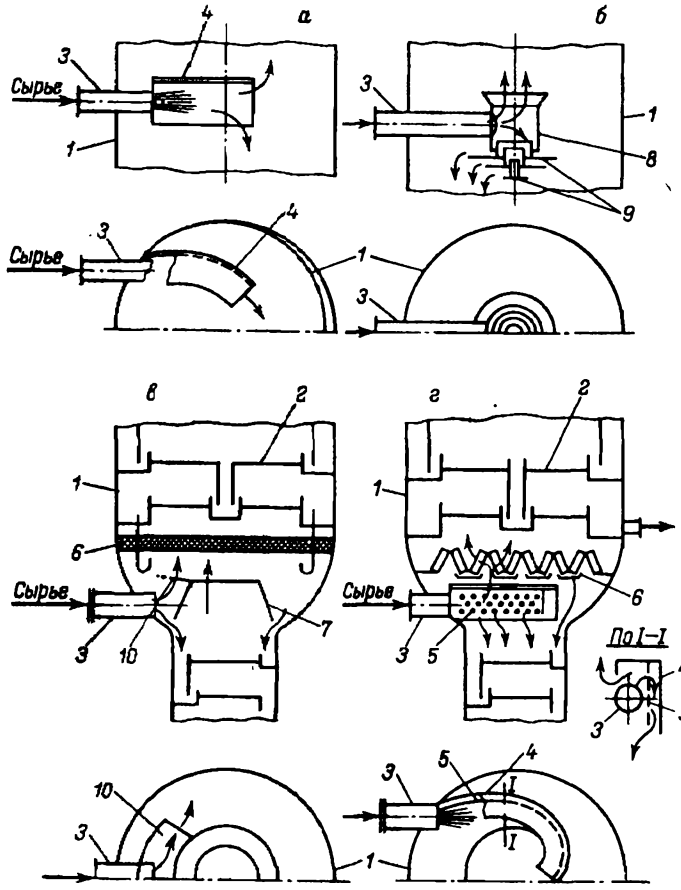


Рис. 12.12. Различные устройства узлов ввода сырья в колонну:
1 – корпус колонны; *2* – тарелки; *3* – патрубки ввода сырья; *4* – направляющие улиты; *5* – перфорированные сепарирующие пластины; *6* – каплеуловители; *7* – сепарирующий конус, *8* – разделительный патрубок; *9* – отражатель; *10* – козырек. Остальные пояснения см в тексте

Существуют случаи, когда сырье в колонну поступает в виде перегретых паров, без следов жидкой фазы (например, колонны установок каталитического крекинга). В таком случае поток сырья вводится через радиальный патрубок и в эвапорационном пространстве не ставятся какие-либо дополнительные распределители.

Особо важное значение имеет узел ввода сырья в вакуумные колонны АВТ, так как скорость парожидкостного потока на выходе из патрубка доходит до 100 м/с, диаметры укрепляющей и отгонной частей колонны различаются в 2 и более раза и требуется равномерно распределить поток паров по сечению эвапорационного пространства диаметром 8–10 м.

Два варианта (*в* и *г*) таких узлов показаны на рис. 12.12.

По упрощенному варианту *в* сырье поступает по оси колонны через патрубок диаметром 1,0–1,2 м, и парожидкостный поток, ударяясь о сепарирующий конус *7*, растекается вокруг него Для того чтобы жидкость не забрасывало в укрепляющую часть, над сырьевым патрубком установлен отбойный козырек *10* Жидкая фаза сырья через отверстия у основания конуса *7* стекает в отгонную секцию, а паровая фаза сырья в смеси с потоком паров из отгонной секции направляется под нижнюю тарелку укрепляющей секции

По варианту *г* предусмотрен безударный, тангенциальный ввод парожидкостного потока сырья в направляющую улиту *4*, по спирали заканчивающуюся у оси колонны Улита в этом случае устроена так, что позволяет интенсивно и более четко отделить паровую фазу сырья от жидкой Для этого (см разрез по I–I) внутри нее, эквидистантно от задней стенки на расстоянии 50–70 мм от нее укреплена перфорированная пластина *5*, при движении по которой жидкость под действием центробежных сил через отверстия выдавливается из потока пара в запластинчатое пространство и по нижнему краю улиты стекает в отгонную часть Паровая же фаза по всей длине улиты через верхний козырек поднимается вверх, в укрепляющую часть

Каплеуловитель предназначен для улавливания из потока паров мелких капель (брызг) жидкости, унесенных после отделения паровой фазы в узле ввода сырья. Устанавливают каплеуловители в тех колоннах, где занос капель жидкости в укрепляющую часть недопустим, а это главным образом вакуумные колонны

Жидкая фаза мазута (сырье вакуумных колонн) представляет собой концентрат асфальтосмолистых веществ, и при попадании таких капель на нижние тарелки укрепляющей части ухудшается цвет нижнего бокового погона колонны (он темнеет), повышаются его вязкость и коксуемость. Установка каплеуловителя позволяет избежать этих недостатков. На рис. 12.12, *в* и *г* показаны два типа каплеуловителей – плоский и зигзагообразный, установленные над устройствами ввода и сепарации фаз сырья. Унесенные с последних потоками пара капли жидкой фазы попадают в каплеуловитель, задерживаются им и в виде уловленной жидкости возвращаются в отгонную часть колонны.

До 1960-х годов каплеуловители изготовлялись в виде пакета из уголков 50×50, между которыми оставались щели шириной 10–15 см. Улавливание капель происходит в таком устройстве за счет сил сцепления (прилипания) вязкой жидкости (капель) со стенками уголков и многократного поворота потока пара на 90–180° (выпадение капель от центробежной силы). Уловленная капельная жидкость при этом собирается в уголках, расположенных створом кверху, и по ним стекает с одного из торцов каплеуловителя (для этого весь пакет устанавливается с уклоном в одну сторону). Эти каплеуловители обладали четырьмя существенными недостатками – большой металлоемкостью, малой эффективностью улавливания (до 70–80% капель), большим гидравлическим сопротивлением проходу паров (1–2 кПа) и

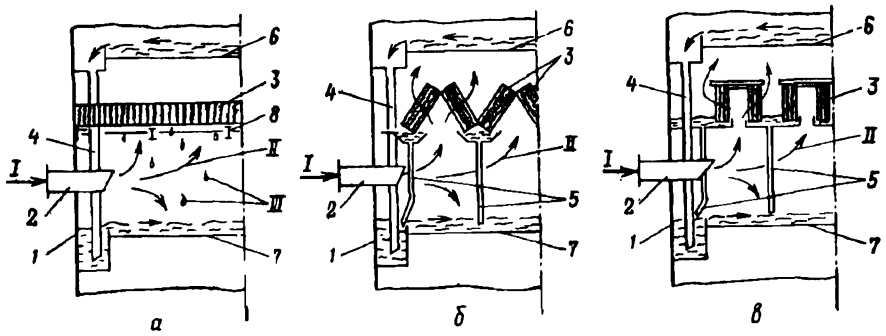


Рис. 12.13. Различные устройства каплеуловителей:

1 – корпус колонны; *2* – патрубки ввода парожидкостного сырья; *3* – каплеулавливающие сетчатые пакеты, *4* – переливные трубы; *5* – сливы уловленной жидкости; *6, 7* – нижние тарелки укрепляющей и верхние тарелки отгонной частей колонны; *8* – опоры каплеуловителя, *I* – сырье; *II* – паровая фаза сырья; *III* – капли уловленной жидкости. Остальные пояснения см. в тексте

большой склонностью к закоксовыванию щелей, что еще больше увеличивало их сопротивление.

С середины 1960-х годов появился новый тип каплеуловителей – сетчатых, представляющих собой многослойный пакет толщиной 100–120 мм из уложенной плотно рукавной стальной сетки чулочной вязки (из нержавеющей проволоки диаметром 0,2 мм). Такой пакет имеет очень большую удельную поверхность проволоки в единице объема (до 250 $м^2/м^3$ против 20 $м^2/м^3$ для уголковых), что позволяет только за счет сил сцепления достигать эффективности улавливания капель 98–99%. Гидравлическое сопротивление его не превышает 0,3–0,4 кПа, что для вакуумных колонн имеет решающее значение, а хороший сток жидкости по тонкой проволоке практически исключает закоксовывание такого каплеуловителя.

На рис. 12.13 показаны 3 варианта сетчатого каплеуловителя и схемы их работы.

В горизонтальном каплеуловителе (*а*) пакеты сетки укладывают на горизонтальный несущий каркас *8*. Паровой поток пересекает его вертикально, задержанные в пакете капли, стекая по пакету вниз, укрупняются (коалесцируют) и в виде крупных капель падают вниз (в отгонную секцию) навстречу поднимающемуся потоку паров. В этом состоит недостаток такого устройства, так как поток пара как бы препятствует стоку капель из уловителя и внутри пакета может даже создаваться режим барботажа пара и уловленной жидкости. Это, в свою очередь, может способствовать закоксовыванию застаивающейся в пакете жидкости и нарушению работы колонны.

Этот недостаток исключается в каплеуловителе, где пакеты устанавливаются под углом 60° и опираются на сборные желоба (рис. 12.13, *б*). Уловленная жидкость стекает в этом случае через торцы пакетов в желоба, а пары пересекают этот поток под углом 90° или меньше. Из желобов жидкость по сточным трубам направляется на тарелку отгонной части.

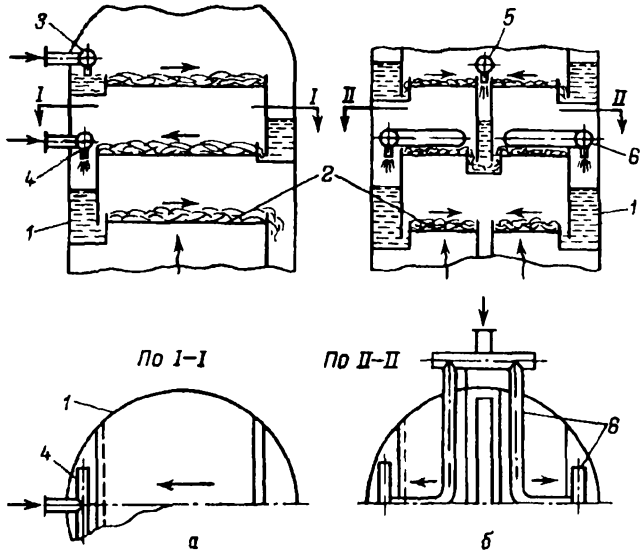


Рис 12 14 Устройства узлов ввода орошений на однопоточные (*а*) и двухпоточные (*б*) тарелки

1 – корпус колонны, *2* – тарелки, *3, 4* – коллекторы ввода жидкости на верхнюю и промежуточную тарелки *5, 6* – коллекторы ввода жидкости на тарелки с центральным и боковыми сливами

Третий из показанных на рис 12 13 вариантов сетчатого каплеуловителя *в* представляет собой развитие предыдущего здесь на общем стальном полотне тарелки вокруг отверстия для прохода паров (диаметром 300–350 мм) установлены кольцевые пакеты *3*, закрытые сверху глухими крышками Пары в этом случае пересекают пакет горизонтально, а уловленная жидкость стекает по ним вертикально на полотно тарелки и с него – в отгонную секцию колонны

Узлы ввода жидких потоков в колонны АВТ предназначены для подачи холодного (испаряющегося или неиспаряющегося) орошения.

В насадочных колоннах в этих узлах важное значение имеет равномерное распределение жидкости по сечению колонны, осуществляемое с помощью различных устройств, часть из которых была рассмотрена выше (см. рис. 12.3)

В тарельчатых колоннах, где течение жидкости происходит организованно, решающее значение имеет сам ввод жидкости на тарелку так, чтобы не нарушить гидродинамику барботажа на тарелке.

Два наиболее распространенных варианта такого ввода показаны на рис 12 14. Общим для них является то, что поток жидкости извне вводится в сливной карман тарелки и, смешиваясь

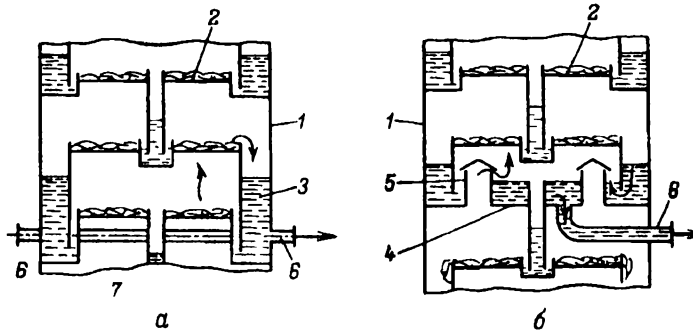


Рис. 12.15. Варианты вывода жидкости (флегмы) из колонны:

1, 2 – см. рис. 12.14; *3* – сливной карман увеличенного объема; *4* – сборная для жидкости тарелка; *5,6* – патрубки для прохода паров и отвода жидкости; *7* – уравнительная труба. Остальные пояснения см. в тексте

с рабочим внутренним потоком жидкости, попадает на нижележащую тарелку. На верхнюю тарелку вводится обычно острое (испаряющееся) орошение, а на промежуточные тарелки – циркуляционное.

Если тарелки двухсливные (*б*), то вводимый поток жидкости должен попадать на тарелку симметрично: либо через центральный сливной карман *5*, либо двумя потоками в оба боковых сливных кармана *6*.

Узлы вывода жидкости из колонны являются неотъемлемой частью сложных колонн АВТ с отводом боковых погонов и циркуляционных орошений. Два варианта таких узлов приведены на рис. 12.15.

По варианту *а* жидкость выводится непосредственно из сливного кармана, причем этот карман в таком случае делается большего объема за счет увеличения его ширины (стрелы сегмента) и понижения его днища. Если тарелка однопоточная, то вывод жидкости осуществляется через обычный патрубок в корпусе колонны, а если двухсливная, то сливные карманы соединяются между собой внутри колонны уравнительной трубой *7*, а жидкость выводится из обоих карманов и объединяется в общий поток вне колонны.

По варианту *б* между двумя рабочими тарелками устанавливается сборная (накопительная) тарелка *4*, на которой поддерживается определенный запас жидкости (высотой, равной высоте переливной планки), а пары, не контактируя с жидкостью, через патрубки *5* пропускаются на вышележащую тарелку. Жидкость с такой тарелки отводится через донный патрубок *6*.

Если жидкость из колонны выводится самотеком (например, в стриппинг) и ее расход в этом случае регулируется по уровню в стриппинге, то внутри кармана *3* или на тарелке *4* никаких дополнительных устройств обычно не монтируют. Если же жидкость из колонны откачивается насосом (циркуляционные орошения), то для стабильной работы последнего в кармане *3* или на тарелке *4* устанавливается датчик уровня, управляющий расходом выводимой жидкости.

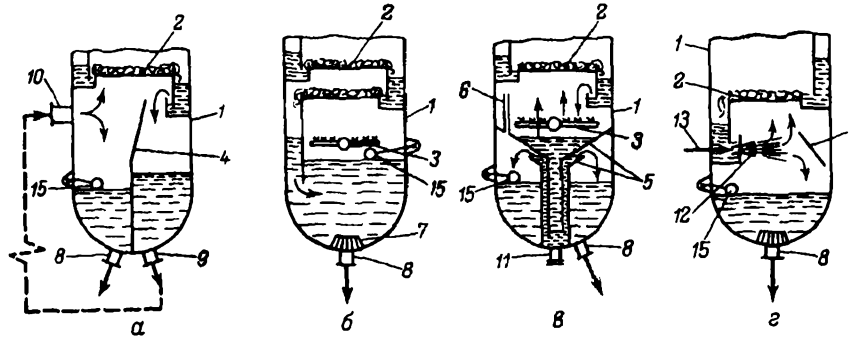


Рис. 12.16. Различные устройства нижней части колонн·

1, 2 – см рис 12 14, *3* – маточник ввода водяного пара; *4* – разделительная перегородка, *5* – гидрозатвор, *6* – уравнительная трубка, *7* – предохранительная решетка, *8* – патрубки вывода остатка, *9, 10* – патрубки отвода остатка в ребойлер и ввода паров из него в колонну, *11* – дренаж, *12* – эжектор-испаритель, *13* – водяной пар, *14* – отбойная пластина, *15* – регуляторы уровня Остальные пояснения см в тексте

Особое место занимает узел вывода остатка ректификации из колонны, зависящий от назначения колонны и соответственно устройства низа колонны.

Низ отгонной части колонны выполняет две основные функции – эвапорационного пространства для потока, которым подводится тепло (горячая струя), и аккумулятора жидкости для стабильной работы откачивающего остаток насоса.

На рис. 12.16 приведены несколько вариантов устройства низа ректификационных колонн. Вариант *а* относится к колоннам с подводом тепла от внешнего источника (горячей струей или через кипятильник).

Варианты схем подвода тепла были рассмотрены в гл. 8 (см. рис. 8.9). В варианте *а* низ отгонной части перегородкой *4* делится на две части, в одну из которых стекает жидкость с нижней тарелки, а в другую попадает поток после кипятильника и из нее же откачивается насосом остаток. Количество откачиваемого остатка регулируется уровнемером в этой же части колонны.

Варианты *б*, *в* и *г* относятся к случаям, когда извне в колонну тепло не подводится, а поток паров образуется за счет ввода перегретого водяного пара. Водяной пар в большинстве случаев вводится через маточник, под нижнюю тарелку колонны (*б* и *в*) или же через эжектор-испаритель, располагающийся в сливном кармане нижней тарелки (*г*). В последнем случае достигаются интенсивный контакт водяного пара с рабочей жидкостью и более глубокое ее испарение. Вывод остатка из колонн *б* и *г* осуществляется через днище, а количество откачиваемого остат-

ка регулируется по уровню. Над патрубком для вывода остатка *8* устанавливается обычно предохранительная решетка *7*, чтобы избежать попадания в насос кусочков кокса или случайно упавших в низ колонны предметов (болтов, клапанов с тарелок, окалины и т. д.).

Колебание уровня жидкости внизу отгонной части, особенно в том случае, если жидкость вспенивается при подаче водяного пара, оказывает негативное влияние на работу нескольких нижних тарелок отгонной секции. С учетом этого была предложена нижняя часть колонны, разделенная на две самостоятельные камеры через гидрозатвор *5* (рис. 12.16, *в*). Водяной пар подается в этом случае во внутренней (верхней) камере, где гидрозатвором автоматически поддерживается стабильный уровень жидкости, а откачка остатка ведется из внешней (нижней) камеры, где колебание уровня не влияет на работу тарелок. Из внутренней камеры предусмотрен дренаж жидкости при опорожнении колонны.

12.1.3. Постаменты ректификационных колонн

Постамент является опорой ректификационной колонны и выполняет следующие функции:

обеспечивает строго вертикальную установку колонны, поскольку малейшее отклонение ее от вертикали нарушает горизонтальность тарелок и их работу;

обеспечивает определенную высоту установки колонны над землей с целью нормального ее обслуживания и обеспечения требуемого гидравлического режима откачки остатка;

обеспечивает крепление колонны к фундаменту и соответственно противостояние боковым (ветровым) нагрузкам на колонну.

Три наиболее типичных варианта постаментов колонн показаны на рис. 12.17.

В первом случае *А* постамент колонны выполнен в виде цилиндрической или конической стальной мантии *2*, приваренной к колонне и с помощью опорного кольца *3* анкерными болтами прикрепленной к бетонному фундаменту *6*. Анкерные болты (от *ancor* – якорь) намертво забетонированы в фундаменте и выступают из него на высоту своей резьбовой части.

В мантии внизу имеется открытый люк-лаз для прохода персонала, а в верхней части – вентиляционное отверстие и отверстие для выхода трубопровода откачки остатка. Высота установки колонны h (минимум 1,5 м) определяется возможностью обслуживания нижнего штуцера, а также монтажными условиями кипятильника и необходимым гидростатическим напором на входе в откачивающий насос. Если давление в колонне избыточное, то последнее условие становится малозначительным.

Два других варианта постаментов (*Б* и *В*) – это бетонные опоры, состоящие из 4-х бетонных колонн, связанных бетонными одним *Б* или двумя *В* кольцами.

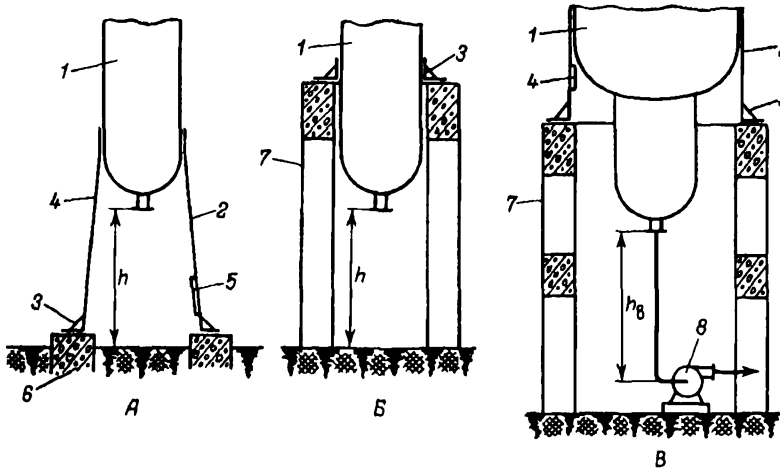


Рис 12 17 Варианты (*А–В*) установки колонн на постаменты и фундаменты
1 – колонна, *2* – мантия, *3* – опорные кольца или лапы, *4* – вентиляционные окна, *5* – люк-лаз, *6* – фундамент, *7* – бетонные постаменты, *8* – насос ($h_в$ – высота всасывания) Остальные пояснения см в тексте

На верхнее бетонное кольцо опирается лапами колонна *Б* и также крепится анкерными болтами В случае вакуумной колонны, у которой диаметр укрепляющей части колонны намного больше, чем отгонной, постамент комбинированный на верхнее бетонное кольцо опирается стальная мантия, по диаметру равная укрепляющей части колонны Высота $h_в$ в этом случае должна быть такой, чтобы при рабочем вакууме в колонне обеспечивалось нормальное всасывание остатка откачивающим насосом *8* Например, если абсолютное давление внизу колонны составляет 12–15 кПа, то высота $h_в$ должна быть не менее 8 м, чтобы на входе в насос не образовывались паровые пробки

Бетонные постаменты *Б* и *В* опираются на кольцевой массивный бетонный фундамент, обеспечивающий жесткость всей конструкции и прочность при воздействии больших боковых нагрузок на колонну

12.1.4. Эксплуатация колонных аппаратов

Ректификационные колонны – это главные технологические аппараты АВТ установок, и их эксплуатация (пуск, нормальный режим и остановка) тесно взаимосвязана со всеми другими аппаратами и оборудованием. Поэтому отделить вопрос об эксплуатации колонн от установки в целом трудно, однако можно выделить ряд специфичных для них вопросов, о которых пойдет речь ниже.

В **подготовительный к пуску период** выполняются обычно следующие работы:

проверка горизонтальности установки тарелок и ее элементов. Такая проверка призвана обеспечить одинаковую высоту

слоя жидкости на тарелке при барботаже и соответственно равномерный по всей ее площади барботаж паров. Для тарелок, на которых слой жидкости может удерживаться без потока паров (колпачковые, желобчатые), проверку осуществляют заливкой на них слоя воды и промером высоты слоя воды по всей площади. Горизонтальность полотна остальных типов тарелок и горизонтальность приемных и сливных планок проверяется уровнемерами или сообщающимися сосудами (две стеклянные трубки, соединенные длинной резиновой трубкой, устанавливают в разных точках тарелки или планки и по уровню воды в них определяют расхождение в высотах соответствующих точек);

герметизация колонны – закрытие всех люков, затяжка фланцев, к которым крепятся подсоединенные к колонне трубопроводы;

опрессовка колонн с целью выявления мест пропусков и механической прочности. Эту операцию осуществляют, создавая в колонне сжатым воздухом давление выше рабочего (в 1,5 раза); если в течение 10 мин оно остается постоянным, то аппарат считается выдержавшим испытание. Если давление заметно падает, то стыки всех соединений колонны с помощью мыльной пены проверяют на пропуски, при обнаружении последних соединения герметизируют;

опрессовка системы нефтью с целью выявления пропусков по всей схеме ее прохождения.

Пусковой период включает три этапа – холодную и горячую циркуляцию и переход к нормальному режиму работы.

Холодная циркуляция нефти в течение 12–18 ч предназначена для выявления неисправностей насосов и средств измерения, а также для дренажа воды, которая оставалась в аппаратах и трубопроводах.

Приступая к горячей циркуляции, включают конденсационно-охладительное оборудование и трубчатую печь. Нагрев нефти и ее циркуляцию через колонну ведут вначале (до 100 °С) со скоростью подогрева не более 10 °С/ч, после чего скорость повышают до 30 °С/ч. Когда температура нефти при входе в атмосферную колонну достигнет 150 °С, зажигают форсунки вакуумной печи, а в атмосферную колонну подают перегретый водяной пар. Орошение колонны включают при достижении температуры верха колонны около 110 °С и одновременно открывают перетоки боковых погонов в стриппинги. В этот период все дистилляты (бензин и боковые погоны) направляют в отдельную емкость для переbросов.

После того как температура на выходе атмосферной печи достигнет 270–280 °С, постепенно прекращают горячую циркуляцию по схеме "сырьевой насос – теплообменники – печь – ко-

лонна – насос" и сырьевой насос подключают на питание свежей нефтью. Одновременно на вакуумной печи температуру повышают до 350–370 °С, включают всю ее конденсационно-вакуумсоздающую аппаратуру и открывают вывод из этой колонны только верхнего бокового погона и соответственно подают ВЦО.

Пусковой период завершается выводом всех параметров работы колонн на значения, установленные регламентом, и получением дистиллятов с требуемыми качествами.

В период нормального режима эксплуатации колонн задача сводится к поддержанию регламентных значений параметров – температур, давлений, расходов, уровней – как системами автоматического регулирования, так и вручную. Кроме того, по установленному графику ведется лабораторный контроль качества сырья и получаемых дистиллятов.

Ремонтные работы в ректификационных колоннах проводят после остановки всей установки, промывки и пропарки колонн водяным паром и проведения анализа воздуха внутри колонны на содержание горючих и отравляющих веществ. Только после этого вскрываются все люки колонны и разрешается доступ людей внутрь колонны для ее внутреннего осмотра и ремонта. Ремонты проводят по графику остановки установки в целом и в соответствии с дефектной ведомостью на каждую колонну.

12.2. ТРУБЧАТЫЕ ПЕЧИ

Трубчатые печи на АВТ установках служат для нагрева нефти (отбензиненной нефти), мазута и бензина, они обеспечивают основной поток тепла, вносимого в ректификационные колонны, и соответственно энергетический потенциал их разделительной способности.

На ранней стадии становления нефтепереработки (в 1920–40-е годы) применяли трубчатые печи коробчатого типа (одно- и двухкамерные) с центральным расположением конвекционной камеры и горизонтальным расположением радиантных и конвекционных труб. В 1950–60-е годы широкое применение получила двухкамерная печь шатрового типа, показанная на рис. 12.18. Трубы змеевика печи длиной 9–12 м экранировали основную часть стен топочного пространства. Отвод дымовых газов осуществлялся через дымоход под конвекционной камерой.

Печи шатрового типа были металлоемкими, имели большие габариты при относительно невысокой тепловой мощности, и поэтому, когда началось внедрение АВТ установок мощностью 3–6 млн т/г., они уступили место новому поколению трубчатых печей – узкокамерным форсированным печам.

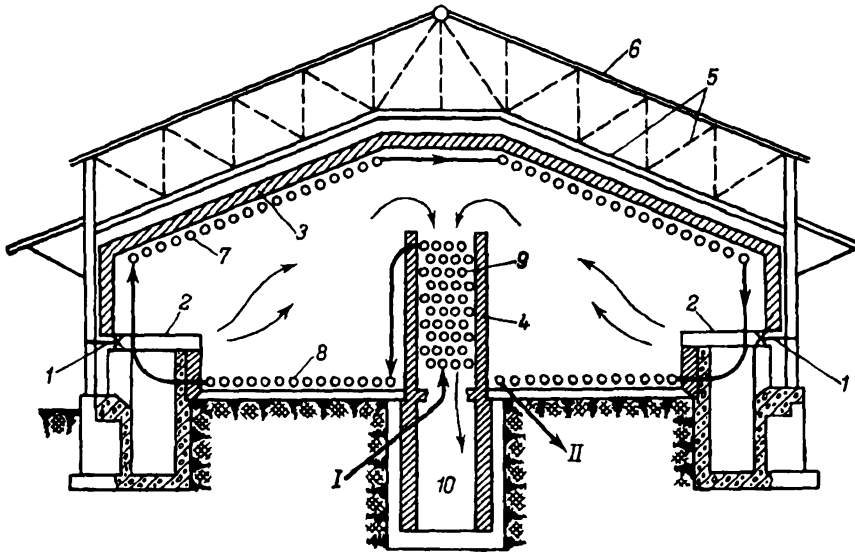


Рис. 12.18. Двухкамерная трубчатая печь с наклонным сводом:
1 – форсунки; *2* – муфели, *3* – футеровка; *4* – огнеупорная перевальная стена; *5* – несущие конструкции свода; *6* – кровля; *7, 8* – потолочный и подовый экраны; *9* – конвекционная секция змеевика; *10* – дымоход; *I* и *II* – вход и выход нагреваемого потока

12.2.1. Основные типы печей АВТ установок и их характеристики

Используемые на современных АВТ установках основные типы узкокамерных трубчатых печей схематично были показаны на рис. 8.25 (глава 8). Эти типы печей имеют следующие основные особенности.

Печи серии Г – узкокамерные, с верхним отводом дымовых газов и горизонтальными трубами змеевика:

ГС-1 – с однозарядным настенным экраном и свободным вертикальным факелом (форсунки подовые);

ГН-2 – двухкамерная, с однорядными настенными экранами и с объемно-настильным пламенем (форсунки внизу сбоку, под углом);

ГД-2 – двухкамерная, с двухрядным центральным экраном, с настильным вертикальным факелом и позонным подводом воздуха по высоте топки (форсунки подовые).

Печи серии Б – узкокамерные, с нижним отводом дымовых газов и горизонтальными трубами:

ББ-2 – двухкамерная, с однорядными настенными экранами на перевальных стенках, с боковыми стенами топки из панель-

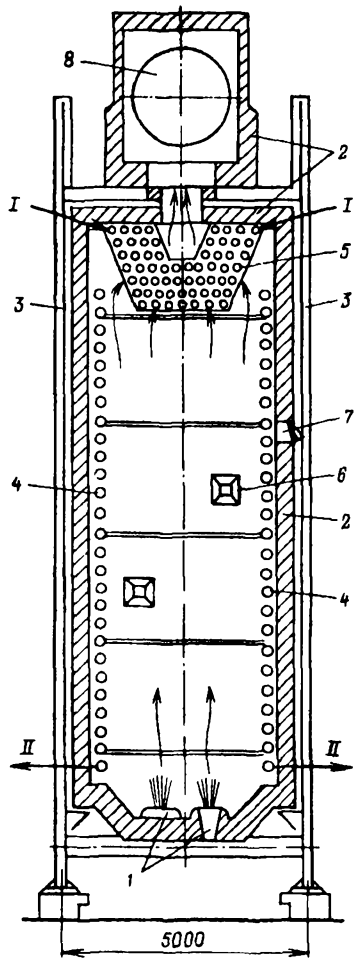
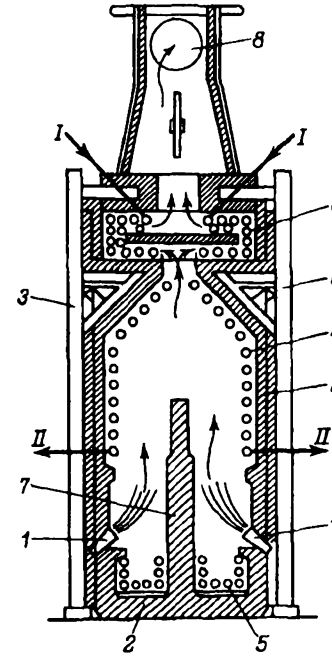


Рис. 12.19. Трубчатая печь типа ГС-1:
1 – форсунки; *2* – футеровка, *3* – несущие конструкции; *4* – экранные трубы, *5* – конвекционная часть змеевика, *6, 7* – выхлопные и смотровые окна; *8* – дымоход; *I* и *II* – см рис 12.18

Рис. 12.20. Трубчатая печь типа ГН-2:
5 – подовые экранные трубы; *6* – конвекционная часть змеевика; *7* – огнеупорная стена-отражатель. Остальные обозначения – см рис 12.19



ных горелок беспламенного горения и центральной камерой конвекции;

БС-2 – двухкамерная, с однорядными настенными экранами на перевальных стенках и боковых стенках топки, свободным вертикальным факелом (форсунки подовые) и центральной камерой конвекции.

Печи серии Ц – цилиндрические вертикальные трубчатые печи с верхним отводом дымовых газов:

ЦД-4 – четырехсекционная, с вертикальными трубами радиантного змеевика и горизонтальными – конвекционного, с по-

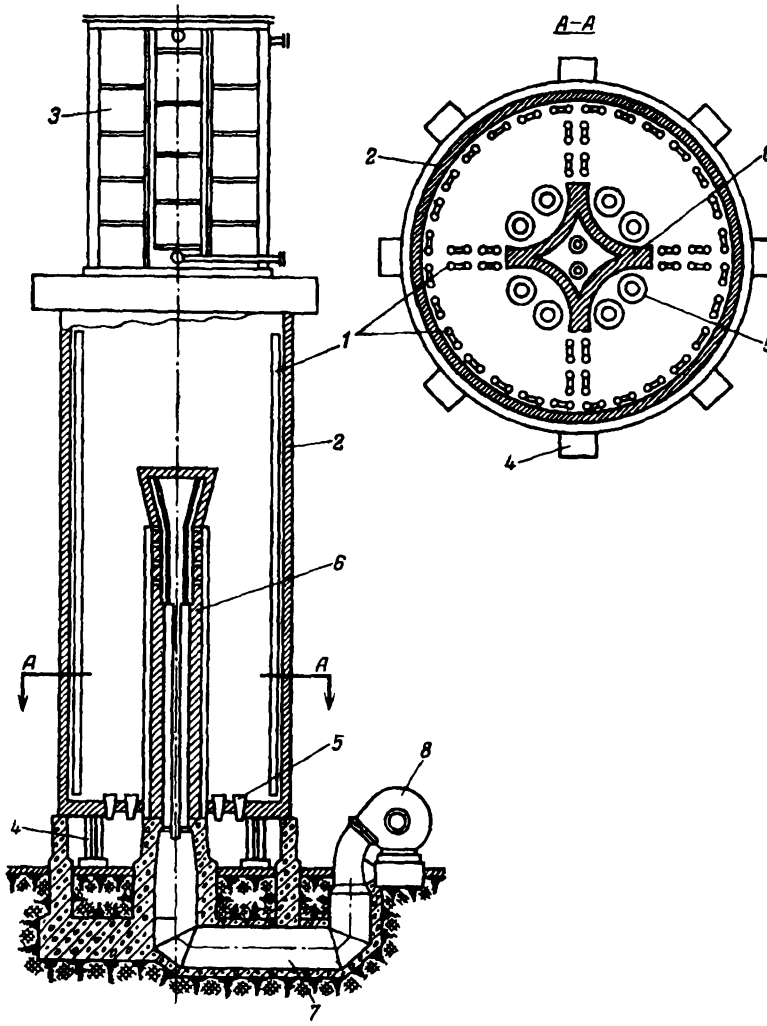


Рис 12.21. Цилиндрическая трубчатая печь типа ЦД.

1 – змеевики, *2* – корпус радиантной камеры; *3* – конвекционная камера; *4* – опоры; *5* – форсунки, *6* – рассекатель-распределитель воздуха; *7* – воздуховод; *8* – вентилятор

зонным подводом воздуха по высоте топки через центральный огнеупорный рассекатель.

В обозначениях печей обычно, кроме буквенного шифра, указывают поверхность нагрева радиантных труб и длину труб. Например, ГС-2 – 1050/24 (1050 – поверхность радиантных труб, м^2; 24 – длина труб, м).

На рис. 12.19–12.21 показано устройство трех основных типов печей, используемых на АВТ. Основные характеристики этих печей приведены ниже [27]:

Показатель	ГС-1	ГН-2	ЦД-4
Теплопроизводительность, МВт	15–58	7–24	22–37
Средняя теплонапряженность радиантных труб, кВт/м^2	40,6	35	40,6
Поверхность нагрева, м^2			
радиантная (трубы 152×8 мм)	265–1050	150–475	380–630
конвективная (трубы 108×6 мм)	450–1785	252–732	380–812
Рабочая длина радиантных труб, м	6–24	6–24	9–18

12.2.2. Устройство трубчатых печей

Трубчатая печь – это строительно-технологическое сооружение, состоящее из следующих функциональных узлов: фундамента, каркаса, футеровки, змеевика, горелок, утилизаторов тепла, дымовой трубы и гарнитуры.

Фундамент печи сооружают из монолитного или сборного железобетона и конструктивно изолируют от воздействия высоких температур. На фундамент через несущие стойки каркаса печи опирается вся масса печи.

Каркас печи – основная несущая металлическая конструкция, воспринимающая нагрузки от веса огнеупорной футеровки, трубчатого змеевика, вспомогательных узлов (а в некоторых печах – и дымовой трубы).

Конфигурация каркаса соответствует форме трубчатой печи. Опорные стойки каждой рамы каркаса анкерными болтами крепятся к фундаменту. Рамы каркаса или их узлы шарнирными соединениями крепятся между собой и допускают компенсацию линейных расширений каркаса при изменениях температуры. Сверху боковые рамы каркаса соединяются фермами, несущими кровлю печи.

По нижнему поясу каркаса крепятся трубные подвески для продуктового змеевика печи, а также подвески и кронштейны для обмуровочных кирпичей.

Футеровка предназначена для защиты каркаса печи от воздействия высоких температур и создания вторичного теплового излучения, повышающего тепловую эффективность (к. п. д.) печи. Для снижения теплопотерь через футеровку и создания безопасных условий эксплуатации печи с внешней стороны футеровка покрывается слоем **теплоизоляции**.

Футеровка выполняется из фасонных огнеупорных шамотных кирпичей классов А, Б и В с огнеупорностью соответственно 1730 °С, 1670 °С и 1580 °С.

Сборка футеровки из таких кирпичей (до 80 типоразмеров кирпичей в одной печи) очень усложняет монтаж печей, и поэтому в современных печах все чаще используют футеровку из блоков жаростойкого бетона или железобетона массой 50 кг, 500 кг и более.

При высоте стен печи до 5 м толщина бетонных блоков составляет 400 мм, а общая толщина футеровки определяется расчетом из условия, что на ее наружной стороне температура должна быть ниже 100 °С. Свод печи также выкладывается из таких блоков.

Свод, стены и под печи – двухслойные: внутренний (топочный) слой – из жаропрочных блоков, а внешний – теплоизоляционный, выполняемый из диатомитового кирпича, асбозурита, вулканита или асбоцемента.

Все стыки между блоками в обоих слоях заделываются легким жаростойким бетоном для того, чтобы исключить подсосы воздуха через стены печи.

Огнеупорная футеровка рассчитывается на работу печи в течение 6–8 лет и создание условий высокой теплоотдачи излучением в радиантную секцию печи.

Вся нагрузка от футеровки (кирпичной или блочной) воспринимается несущим каркасом печи, к которому футеровка крепится штырями из нержавеющей стали 12Х18Н9Т.

Некоторые показатели легких жаропрочных бетонов, применяемых для футеровки трубчатых печей, приведены в табл. 12.6.

Технологический змеевик печи – это наиболее ответственная часть печи, изготовляемая из дорогостоящих горячекатаных бесшовных труб и работающая в наиболее тяжелых температурных и коррозионных условиях.

Таблица 12.6. **Показатели жаропрочных бетонов**

Вид бетона	Максимальная температура применения, °С	Кажущаяся плотность бетона в высушенном состоянии, кг/м³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	
			при 20 °С	при 600 °С
Вермикулитобетон на глиноземистом цементе	1200	800	0,15	0,20
Керамзитобетон с тонкомолотым шамотом	800	800	0,15	0,33
Перлитобетон на глиноземистом цементе	1000	800	0,14	0,26
Перлитошамотный бетон на глиноземистом цементе	1200	1200	0,23	0,34

Диаметр труб, из которых монтируется змеевик печей для АВТ установки, обычно составляет 108×6, 158×8 и 219×10 мм. Длина труб – 12–18 м, а для наиболее мощных печей – 24 м. Змеевик монтируется из таких отрезков труб с помощью сварных поворотных калачей или съемных ретурбендов. В последнем случае концы труб укрепляют в ретурбендах развальцовкой, а в ретурбенде против каждой из труб устанавливают коническую пробку, затягиваемую упорным болтом. Это позволяет периодически очищать трубы змеевика от кокса или других отложений без демонтажа змеевика. Концы труб с ретурбендами обычно выносят за пределы топки (в специальные ретурбендные камеры).

Цельносварной змеевик проще по устройству, надежен и герметичен, а главное – он целиком помещается в топку печи или камеру конвекции, что позволяет лучше герметизировать топку и в целом печь и исключить вредные подсосы воздуха извне.

На установках первичной перегонки нефти режим нагрева технологических потоков обычно стабилен во времени и температуры нагрева сравнительно невысоки (нефть – 350–370 °С, мазут 390–410 °С, бензин 200–250 °С). С учетом коррозионных свойств нефти для таких условий в трубчатых печах АВТ используют трубы либо из углеродистой стали (сталь 10 или 20), либо из низколегированной стали (15Х5М или 15Х5ВФ).

При горизонтальном расположении труб змеевика в печи они либо опираются на кронштейны, либо помещены на подвесках, прикрепленных к каркасу печи. В конвекционных камерах, где трубы змеевика собраны в многорядный пучок, они опираются на трубные решетки, через которые пропущены трубы.

Змеевик с вертикальными трубами (печи ЦД) подвешивают к каркасу печи специальными подвесками.

Горелки (или форсунки) служат для сжигания топлива, подаваемого в топку печи. При этом они должны обеспечивать полное сжигание топлива, давать устойчивый факел пламени, иметь высокую производительность (для сокращения числа горелок на одну печь), быть конструктивно несложными и простыми в эксплуатации, обладать возможностью их включения в систему автоматического регулирования работы печи.

По типу используемого топлива различают горелки газовые, горелки на жидком топливе (мазутные) и комбинированные – на газовом и жидком топливе (газомазутные). Газовые горелки по организации сжигания в них топлива бывают пламенные и беспламенные (панельные).

В пламенных горелках газ сжигается с образованием факела, являющегося основным первичным излучателем в топке, а в

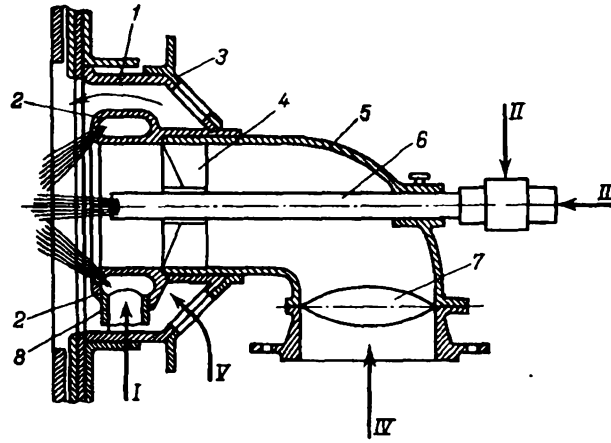


Рис. 12.22. Устройство горелки (форсунки) типа ГП:
1 – корпус; *2* – газовый коллектор, *3* – регистр, *4* – лопатка завихрителя; *5* – воздуховод; *6* – форсунка мазутная; *7* – поворотный шибер; *8* – газоподводящая труба; *I* – газ; *II* – мазут; *III* – водяной пар; *IV*, *V* – первичный и вторичный воздух

беспламенных – в многотуннельной керамической панели так, что пламя из нее не выходит, а сама она раскаляется до высокой температуры и служит излучателем тепла. Из таких панелей набирается основная площадь боковых стен топки, и эти стены излучают тепло на экран змеевика (см. ББ-2 на рис. 8.25).

Все остальные типы горелок подают в топку факелы пламени. Наибольшее распространение получила комбинированная горелка типа ГП, устройство которой показано на рис. 12.22.

Корпус *1* такой горелки крепится к кожуху печи и внутри него расположен кольцевой коллектор для газа *2* с отверстием для выхода газа в амбразуру печи. На корпусе горелки имеется несколько отверстий для подсоса вторичного воздуха *V*. Сечение этих отверстий может быть изменено поворотом регистра *3*. По центру корпуса *1* в него входит воздуховод *5* первичного воздуха *IV*, количество которого регулируется поворотом шибера (заслонки) *7*, а перед входом в амбразуру печи этот поток воздуха закручивается по оси в завихрителе *4*. В воздуховод *5* по его оси введена мазутная форсунка *6*, устройство которой позволяет тонко распылить жидкое топливо водяным паром высокого давления.

Горелка ГП может работать как раздельно на газе или мазуте, так и одновременно сжигать оба вида топлива. Техническая характеристика горелок ГП приведена ниже:

Показатель	ГП-1	ГП-2
Теплопроизводительность, МВт	2,0	2,4
Производительность:		
по мазуту, кг/ч	180	216
по газу, м^3/ч	210	250

Показатель	ГП-1	ГП-2
Давление перед горелкой, МПа:		
мазута	0,5	0,4
пара	0,55	0,45
газа	0,05	0,02
Удельный расход пара, кг/кг мазута	0,17	0,20
Коэффициент избытка воздуха	1,1	1,1
Длина факела, м	5,5	5,5
Масса, кг	73	73

Количество разнообразных типов горелок для трубчатых печей достаточно велико, основные из них охарактеризованы в [27]. Кроме горелок типа ГП широко применяются форсунки типа ФГМ теплопроизводительностью от 1 до 2,4 МВт и ГУ-5 теплопроизводительностью 5,8 МВт, устройство которых в принципе подобно устройству горелок ГП и отличается лишь конструктивными деталями.

Расположение и число горелок в печи зависит от типа и общей теплопроизводительности печи. Горелки могут располагаться снизу печи, на ее боковых стенках или сверху радиантной камеры.

При нижнем расположении форсунок (в поде печи) в одну линию или в шахматном порядке все коммуникации (подвод мазута, газа и воздуха с регулирующими устройствами) помещают под печью, а для удобства их обслуживания печь на опорах располагается на расстоянии около 2 м от земли.

Если форсунки находятся в боковых стенах печи, то в зависимости от числа форсунок они устанавливаются в один или два ряда по высоте, перпендикулярно или под углом (печи ГН) к плоскости стенки. Обслуживаются такие форсунки с боковых площадок, прикрепленных к каркасу печи.

В нескольких конструкциях печей с коробчатой формой топки и нижним отводом дымовых газов (через под печи) форсунки располагаются в своде печи и факелы от них направлены сверху вниз.

В эксплуатации такое расположение оказалось очень неудобным (все коммуникации и обслуживающий персонал находятся в зоне высоких температур от горячего свода), и поэтому печи с таким расположением форсунок распространения не получили.

Утилизаторы тепла используют в трубчатых печах для уменьшения потерь тепла с уходящими после конвекционной камеры дымовыми газами, которые имеют в печах АВТ температуру порядка 300 °С. Наиболее широко применяют рекуперацию тепла этих газов на подогрев первичного воздуха, нагнетаемого в форсунки печи. Это повышает к. п. д. печи как за счет снижения потерь тепла с уходящими дымовыми газами, так и за счет повышения температуры в топке при подаче нагретого воздуха на горение.

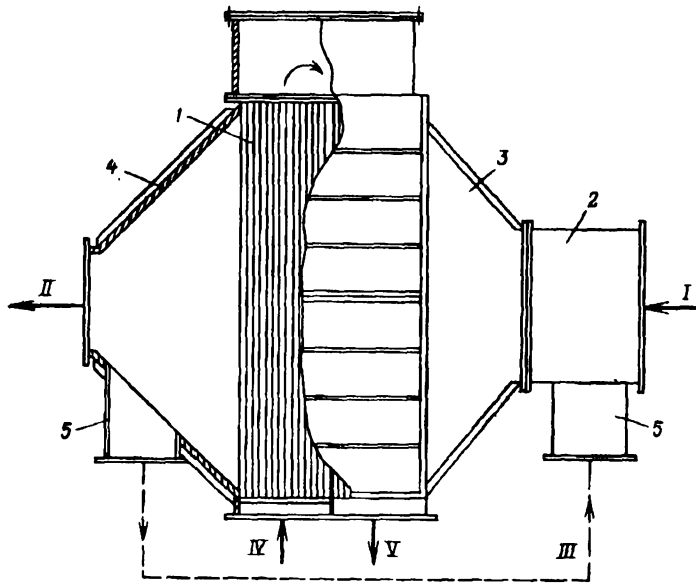


Рис. 12.23. Устройство воздухоподогревателя типа ВТР:

1 – трубный пучок, *2* – смесительная камера; *3* – распределительный диффузор; *4* – камера нагретого воздуха; *5* – патрубки, *I, II* – холодный и нагретый воздух; *III* – рециркулят; *IV, V* – горячий и охлажденный дымовой газ

Подогрев воздуха производится в воздухоподогревателях трубчатого типа, один из которых (типа ВТР) схематично показан на рис. 12.23.

Поток горячего дымового газа *IV* входит в воздухонагреватель после конвекционной камеры печи и уходит в дымовую трубу *V*. Холодный воздух *I* нагнетается вентилятором и после нагрева *II* поступает к форсункам.

Нормальная эксплуатация воздухоподогревателей обеспечивается в том случае, если температура дымовых газов на выходе из них *V* на 10–15 °С выше точки росы. Это гарантирует отсутствие конденсации влаги на поверхности трубок и образования слабой серной кислоты (за счет диоксида серы в дымовом газе), приводящей к интенсивной коррозии Точка росы, в свою очередь, зависит от содержания серы в жидком топливе (или сероводорода – в газовом топливе)·

Содержание серы, % (мас.) [содержание H_2S % (об.)]	0,01	0,05	0,2	1,0	5,0
Точка росы, °С:					
для жидкого топлива	105	112	122	132	152
для газа	112	120	128	140	164

Для обеспечения этого условия в воздухоподогревателе предусмотрена рециркуляция *III* нагретого воздуха в поток холодного, с тем чтобы на трубки, где проходит дымовой газ, воздух поступал с температурой порядка 80 °С

Воздухоподогреватели типа ВТР выпускаются с поверхностью нагрева от 670 м^2 (ВТР-12) до 1260 м^2 (ВТР-24). Трубный пучок у них изготовлен из стальных трубок 51×1,5 мм длиной 5,0 м, скорость дымовых газов в которых допускается до 10 м/с. Скорость воздуха – до 5 м/с. Они рассчитаны на нагрев воздуха от 15 до 215 °С при температурах дымовых газов от 400 (*IV*) до 200 °С (*V*), при рециркуляции до 40% воздуха. Гидравлическое сопротивление их при этих условиях как по газу, так и по воздуху не более 15 Па.

Выпускаются также воздухоподогреватели с чугунными оребренными трубами, более стойкими к коррозии, позволяющие охлаждать дымовые газы до 110–120 °С (конструкция "Башоргэнергонефти", фирмы "Дека" и др.).

В высокотемпературных трубчатых печах каталитических процессов (риформинг, пиролиз, коксование), где температура дымовых газов после камеры конвекции составляет 400–500 °С, на пути их потока ставятся вначале котел-утилизатор для производства водяного пара под давлением 0,5–1,0 МПа, а затем – воздухоподогреватели. Это позволяет эффективно регенерировать тепло уходящих дымовых газов для производства пара, часть которого используется на распыл топлива в форсунках, и горячего воздуха, также подаваемого в форсунки на горение.

Дымовая труба выполняет две основные функции – создает необходимую тягу в топке печи и отводит вредные дымовые газы (содержащие оксиды углерода, азота и серы и углеводороды) на большую высоту для лучшего их рассеяния в атмосфере.

Естественная тяга ΔP создается дымовой трубой за счет разницы плотностей окружающего воздуха $\gamma_в$ и дымовых газов $\gamma_г$: $\Delta P = H(\gamma_в - \gamma_г)$. При этом чем больше высота трубы H, тем выше разрежение в топке или на выходе из конвекционной камеры. Обычно при высоте трубы 40 м разрежение после воздухоподогревателя составляет 0,2–0,3 кПа. Если естественная тяга, создаваемая дымовой трубой, оказывается недостаточной для создания минимально допустимого разрежения в топке – 0,1–0,2 кПа (из-за большого гидравлического сопротивления печи по газовому тракту или малой высоты трубы), то создают принудительную тягу. Для этого на потоке дымового газа после его выхода из воздухоподогревателя устанавливают дымосос (вентилятор), отсасывающий дымовой газ из печи и выбрасывающий его в дымовую трубу.

По своей конструкции и компоновке с печью дымовые трубы бывают трех типов – металлические индивидуальные, металлические общие и железобетонные.

Индивидуальные металлические дымовые трубы обслуживают обычно одну печь и устанавливаются либо

непосредственно на печи (если камера конвекции расположена над топкой), либо рядом с печью (если дымовые газы отводятся через газоход под подом печи).

Общие металлические дымовые трубы устанавливаются на земле для обслуживания группы печей (2–4 печи), независимо от направления вывода дымовых газов из печи. В этом случае система отвода дымовых газов из каждой печи объединяется в общий газоход (под землей или над печами) и по нему газы вводятся в дымовую трубу. При установке таких труб непосредственно на печи их высота обычно небольшая (20–30 м), а в случае, если труба устанавливается рядом с печью на земле, ее высота может достигать 50–60 м.

Металлические дымовые трубы, как и газоподводящие коллекторы (газоходы) до них, внутри облицовывают теплостойким слоем торкрет-бетона, защищающим металл трубы от воздействия высоких температур и паров слабой кислоты, образующейся при температурах ниже точки росы. Кроме того, футеровка трубы защищает ее и от эрозионного износа твердыми частицами, содержащимися в дымовых газах.

Железобетонные дымовые трубы устанавливают на современных мощных установках для обслуживания всей группы из 4–5 печей с общим для всех печей дымососом. Высота их обычно составляет 120–180 м. Изнутри такие трубы футеруют теплокислотостойкой облицовкой.

Гарнитура трубчатой печи включает ее вспомогательные конструкционные и эксплуатационные узлы – подвески и трубные решетки для змеевика, предохранительные окна и люки-лазы, гляделки, шиберы дымоходов и др. В радиантной камере печи имеется несколько рядов (по длине труб) подвесок, предохраняющих трубы от провисания. Они подвергаются воздействию высоких (до 1100 °С) температур и агрессивных дымовых газов и поэтому изготовляются из высоколегированной стали (20Х23Н13). Вертикальный змеевик в печах типа ЦД подвешивается за проушины верхних калачей змеевика с помощью штанг к верхним несущим балкам печи. Каждый тип подвески предусматривает возможность компенсации термического расширения труб змеевика в диапазоне температур от окружающей до рабочей. Подвески и кронштейны (опоры) для огнеупорной кладки печи обычно находятся вне зоны высоких температур, и поэтому их изготовляют чугунными (Cr = 21÷40). Трубные решетки потолочных экранов и в камерах конвекции также служат для поддержания труб в горизонтальном состоянии, их обычно устанавливают через 3–4 м по длине труб. Их так же, как и подвески, отливают из хромоникелевой стали 20Х23Н13 или Х25Н12-Л, жаростойкой до 1050 °С.

Предохранительные окна располагают по боковым стенкам печи в один или несколько рядов (в зависимости от объема топки и высоты печи), они служат для ослабления силы взрыва при аварии в топке и предохранения печи от разрушения. Аварийная ситуация в топке может создаться, например, в результате того, что лопнет труба змеевика и в топку поступит избыточное количество горючего материала, мгновенное воспламенение которого приведет к резкому повышению давления в топке. Предохранительные окна рассчитаны на то, чтобы при повышении давления в топке выше атмосферного они открывались, выпуская избыток газов сгорания в атмосферу. Число предохранительных окон рассчитывается при проектировании печи.

Люки-лазы служат для того, чтобы обслуживающий персонал мог попасть в топку в период проведения там ремонтных работ или ревизии состояния стен топки и змеевика. Иногда функции люков-лазов и предохранительных окон совпадают. Крышки люков и окон изготавливают из стали или чугуна и за верхний их край подвешивают на вращающихся петлях.

Гляделки – небольшие (50–100 мм) отверстия в крышках люков или предохранительных окнах, закрываемые откидными или поворотными крышками. Они предназначены для систематического визуального контроля за горением форсунок, характером факела горения, для осмотра состояния топки в рабочих условиях и т. д. Для этого на уровне гляделок печи расположены площадки обслуживания.

Шибер дымохода – это заслонка, с помощью которой регулируется сечение дымохода и соответственно тяга в топке печи. В случае пожара в топке печи шибером также отключают (отгораживают) печь от дымовой трубы и дымососа, с тем чтобы в них не попало открытое пламя.

12.2.3. Эксплуатация печей

Эксплуатационными характеристиками трубчатых печей являются производительность, тепловая мощность, теплонапряженность поверхности нагрева, гидравлическое сопротивление змеевика, к. п. д. печи.

Производительность печи выражается количеством сырья (технологического потока), проходящего через змеевик печи в единицу времени. На современных АВТ производительность атмосферной печи составляет 8000 т/сут.

Тепловая мощность печи (или полезная тепловая нагрузка) выражается количеством тепла, которое получает тепловой поток, нагреваемый в печи в единицу времени, в МВт. Тепловая мощность может изменяться в широких пределах за

счет интенсификации процесса горения в топке или изменения производительности печи по сырью. Расчетная (паспортная) тепловая мощность современных АВТ, как уже указывалось в разд. 12.2.1, достигает 58 МВт, существуют также печи мощностью до 90 МВт.

Теплонапряженность поверхности нагрева – это удельный тепловой поток через стенки труб змеевика. Среднее значение теплонапряженности определяется количеством тепла, передаваемого через 1 м^2 поверхности труб змеевика за 1 ч. Теплонапряженность радиантных труб неодинакова по окружности трубы змеевика: со стороны, обращенной в топку, она в 2–3 раза выше, чем со стороны, обращенной к футеровке, поэтому ее принимают средней по всей окружности. Интенсивность теплового потока определяет характер нагрева. При очень высокой интенсивности возрастают перепад температур в стенке трубы и перепад температур между ее внутренней поверхностью и пограничным слоем нагреваемого потока. Это в свою очередь ведет к тому, что температура потока у стенки трубы может возрастать до недопустимо высоких значений, и наступает термическое разложение углеводородов в пограничном слое, ведущее к интенсивному отложению кокса на стенке трубы. Коксовые отложения, имея значительно более высокое термическое сопротивление, чем сталь, еще больше увеличивают перепад температур в стенке трубы, т. е. температуру на ее внешней поверхности, что в результате приводит к прогару трубы. Поэтому существуют значения допустимых теплонапряженностей радиантных труб в зависимости от того, какой поток и до какого состояния нагревается. Применительно к АВТ эти значения следующие (в кВт/м^2):

Нагрев нефти без испарения	46–58
Нагрев нефти с испарением:	
до 340 °С	31–47
до 425 °С	27–35
Вакуумная перегонка мазута	24–31

Гидравлическое сопротивление змеевика зависит от скорости движения в нем сырья, вязкости нагреваемого потока, длины змеевика и доли отгона на выходе из змеевика. От величины этого сопротивления зависят расход энергии на прокачку сырья через печь, а также длина испарительной части змеевика (той части змеевика, где начинается испарение, и до выхода потока из печи) и в итоге – рост энтальпии сырья при нагреве в печи. Обычно гидравлическое сопротивление змеевика составляет от 0,5 до 1,5 МПа при скорости нагреваемого потока на входе в печь от 1,0 до 1,5 м/с.

К.п.д. печи – это показатель эффективности использования тепла сжигаемого в ней топлива. При полном сгорании

последнего к. п. д. зависит от коэффициента избытка воздуха, температуры уходящих из печи дымовых газов и потерь тепла в окружающую среду через стены печи (см. разд. 8.4.2). Для поддержания высокого к. п. д. поэтому усиливают теплоизоляцию, устанавливают утилизаторы тепла дымовых газов и главное – герметизируют печь для исключения больших подсосов воздуха через щели и поддержания коэффициента избытка воздуха в топке не выше 1,2. Значения к. п. д. современных печей составляют 0,75–0,85.

Эксплуатация трубчатых печей включает четыре элемента: пуск; наладка и поддержание нормального режима работы; остановка печей, проведение ремонтных работ.

Пуск печи осуществляют после тщательной проверки ее готовности к этой операции. Печь считается готовой, если на ней полностью завершены монтажные (ремонтные) работы, проведены гидравлические испытания технологических трубопроводов и змеевика на прочность и герметичность и просушена футеровка печи.

Операцию пуска печи проводят в такой последовательности:

проверяют исправность и готовность всего оборудования и приборов, обслуживающих печь, а также наличие соответствующих регламенту топлива, пара, воздуха;

проверяют и запускают при закрытом шибере дымосос, после чего шибер приоткрывают и измеряют разрежение (тягу) в топке;

включают сырьевые насосы, в течение 1–2 ч холодное сырье циркулирует через печь в аппараты (колонны) и из них снова в печь;

готовят топливную систему печи к включению (налаживают циркуляцию топлива через систему нагрева, а из коллектора водяного пара отводят конденсат);

закрывают все люки-лазы и топку тщательно продувают водяным паром (15–20 мин) до появления пара из дымовой трубы;

при открытых регистрах для прохода воздуха в горелки подают через жидкостные форсунки водяной пар и зажигают пламя форсунок, резко включая подачу топлива и поднося запальник или горящий факел (толстая проволока с паклей, смоченной жидким топливом) через люк горелки к устью форсунки. Горелки зажигают в последовательности, обеспечивающей равномерность обогрева змеевика по длине труб. Газовые форсунки горелок зажигают позднее, когда печь достаточно разогрета;

следят за устойчивостью горения включенных горелок и при их затухании операции включения повторяют.

Число одновременно горящих горелок зависит от требуемой скорости повышения температуры сырья.

Наладка и поддержание нормального режима эксплуатации печи достигается после пуска (зажигания горелок) постепенно, при этом скорость повышения температуры нагреваемого сырья не должна превышать 60–100 °С/ч. Одновременно следят за производительностью по сырью, давлением на входе и температурой на выходе из печи.

В процессе наладки постепенно увеличивают число работающих горелок и уменьшают циркуляцию сырья через колонну, одновременно поддерживая постоянным расход сырья через печь.

Особо следят в этот период за работой горелок, с тем чтобы обеспечить одинаковую интенсивность пламени от каждой из них и равномерный обогрев змеевика. Температурный режим в топке контролируют пирометрами.

После установления регламентных параметров работы печи (производительности, давления на входе в каждый из потоков змеевика, температуры на выходе из каждого потока змеевика, температуры и расхода топлива и пара, температуры и состава топочных и уходящих дымовых газов и тяги в топке) начинается нормальный эксплуатационный период работы печи. В этот период с помощью систем контроля и регулирования поддерживают стабильными парамеры работы печи и ведут систематическое визуальное наблюдение за ее работой. В частности, через гляделки персонал следит за формой и равномерностью распределения факелов по длине топки, за провисанием или деформацией труб змеевика, за образованием пятен перегрева отдельных участков труб, обрывом или деформацией подвесок или кирпичной футеровки и др.

Остановка печи может быть аварийной (в случае прогара труб, прекращения подачи сырья и др.) и нормальной. При нормальной остановке последовательность операций обычно следующая:

понижают постепенно температуру сырья на выходе из печи уменьшением подачи топлива и отключением отдельных горелок до тех пор, пока температура нагретого сырья снизится на 60–80 °С;

после того как температура дымовых газов на выходе из топки снизится до 350–400 °С, гасят все горелки и останавливают топливный насос, продолжая прокачивать сырье через змеевик (по линии циркуляции через аппараты, связанные с печью);

по достижении температуры сырья на выходе из печи порядка 250 °С закрывают задвижки на входе сырья в печь, останавливают сырьевой насос и открывают задвижку на линии спуска сырья из змеевика в дренаж;

когда давление в змеевике печи снизится ниже давления водяного пара, последний подают в змеевик и продувают его в течение нескольких часов.

Ремонт трубчатых печей призван обеспечивать нормальную их эксплуатацию в течение длительного времени.

Существует два вида ремонтов оборудования, в том числе трубчатых печей – текущие ремонты и капитальные ремонты Они осуществляются по графикам ремонтов, разрабатываемым службой главного механика завода. Перед каждым ремонтом составляют дефектные ведомости (перечень планируемых на данный ремонт работ) не позднее чем за 45 дней до ремонта.

Ниже приведено примерное содержание работ по каждому виду ремонта.

Текущий ремонт – выжиг кокса из змеевика, наружный осмотр змеевика и замер диаметра труб в местах видимого его увеличения, выборочный замер толщины стенок труб змеевика в местах наиболее вероятного его износа, мелкий ремонт металлоконструкций, чистка горелок, регулировка подвесок, проверка карманов термопар, ремонт труб, на которых обнаружены трещины, и замена отдельных поврежденных труб, уплотнение швов огнеупорной кладки.

Капитальный ремонт включает все работы в объеме текущего ремонта, а кроме этого – замену горелочных панелей и горелок, ремонт кладки и жаростойких бетонных блоков, ремонт свода печи, кровли и каркаса, ремонт дымовой трубы, смотровых и взрывных окон, окраску металлоконструкций, а также полную ревизию элементов печи, включая системы измерения и регулирования.

12.3. ТЕПЛООБМЕННЫЕ АППАРАТЫ

Процесс дистилляции нефти, как и любой тепловой процесс, реализуется путем подвода теплового потока в ректификационную колонну и отвода из нее соответствующего количества низкопотенциального тепла. На рис. 12.24 схематично показаны тепловые потоки блока атмосферной перегонки нефти.

Общий поток высокопотенциального тепла, подводимый нефтью в колонну, слагается из тепла сырой нефти из резервуаров $Q_н$, тепла, регенерированного нефтью от горячих дистиллятов колонны $Q_р$, и полезного тепла, подведенного на нагрев сырья в печи $Q_{пол}$. Как отмечалось выше, доля $Q_{пол}$ от всего тепла сгорания топлива в печи $Q_т$ составляет 75–85% (к. п. д. печи), а остальная часть в виде тепловых потерь печи $Q_{пп}$ теряется. Из колонны тепло отводится в несколько потоков Основной поток – это та часть тепла, которая регенерируется на на-

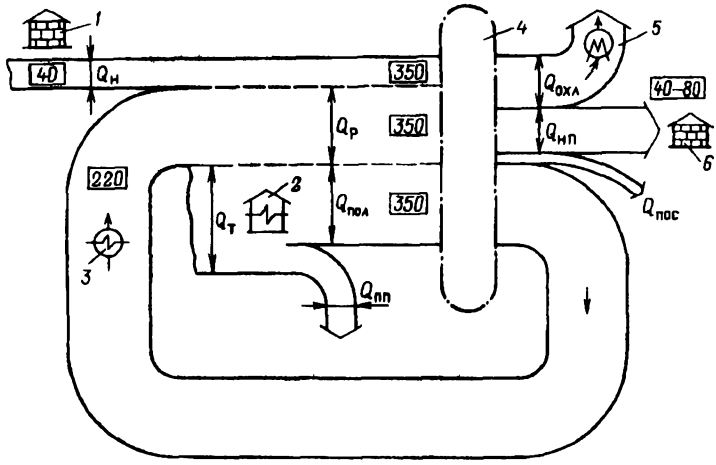


Рис 12 24. Схема тепловых потоков атмосферной перегонки нефти

1 – нефтяной резервуар и поток тепла из него ($Q_н$), *2* – печь и потоки потенциального тепла топлива ($Q_т$), полезно использованного на нагрев сырья ($Q_{пол}$), и потери тепла ($Q_{пп}$), *3* – теплообменники и передаваемое в них тепло ($Q_р$), *4* – ректификационная колонна, *5* – конденсаторы и холодильники и отводимое в них тепло ($Q_{охл}$), *6* – приемники дистиллятов и остатка, вносимое в них тепло ($Q_{нп}$) и потери в окружающую среду ($Q_{пос}$)

грев сырой нефти в теплообменниках. Другой поток – это та часть тепла, которая отводится в конденсаторах и холодильниках $Q_{охл}$ при конденсации паров сверху колонны, охлаждения циркуляционных орошений и охлаждения товарных дистиллятов до температур, при которых они откачиваются в парк. Наконец, третий поток тепла – это тепло всех охлажденных до 40–80 °С дистиллятов, откачивающихся в приемный парк $Q_{нп}$. Небольшая часть тепла (1–3%) теряется в окружающую среду $Q_{пос}$. Из этой схемы видно, что чем большая доля тепла будет регенерирована на нагрев нефти, тем меньше придется затратить тепла на нагрев ее в печи и меньше израсходовать топлива. А это существенно улучшает экономические показатели процесса перегонки нефти. Соотношение это характеризуют коэффициентом регенерации тепла $K_р = Q_р/Q_{пол}$, который для действующих АВТ составляет от 0,5 до 0,8.

Функции регенерации тепла горячих потоков дистиллятов, а также их конденсации, охлаждения, дополнительного нагрева и испарения выполняет на установках АВТ разветвленная система теплообменных аппаратов различного устройства, которые рассматриваются ниже.

12.3.1. Аппараты погружного типа

Такие аппараты (рис. 12.25) широко использовались на первых установках АТ и АВТ и в настоящее время сохранились на отдельных старых установках. Устройство их предельно простое: в металлической ванне ("ящик" длиной 7,8 м, высотой 2,3 м и шириной от 3,4 до 7,8 м) помещен многорядный змеевик из легированных труб диаметром 100–150 мм (поверхность охлаждения от 300 до 800 м^2). Использовались такие аппараты только для конденсации паров нефтепродуктов и как концевые холодильники жидких нефтепродуктов (керосин, мазут, масла и др.).

Достоинства такого аппарата (кроме простоты их устройства) – надежность, большой запас хладагента (воды), гарантирующий безаварийную работу при перебоях в поступлении воды, и доступность для очистки змеевика от отложений (ила, накипи). Однако эти аппараты очень громоздкие и занимают много места, имеют большую массу и низкую тепловую эффективность [коэффициенты теплопередачи 100–120 Вт/(м К) при конденсации и 70–100 Вт/(м · К) при охлаждении].

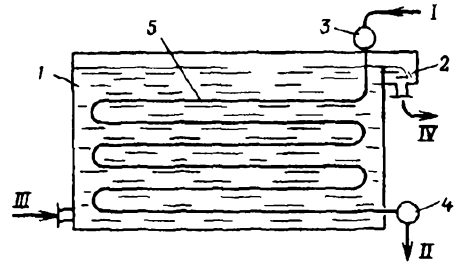


Рис 12 25 Теплообменный аппарат погружного типа
1 – ванна с проточной водой (*III* и *IV*), *2* – сливной карман, *3*, *4* – входной и выходной коллекторы нефтепродукта (*I* и *II*), *5* – змеевик

12.3.2. Кожухотрубчатые аппараты

Это наиболее распространенный в нефтепереработке тип теплообменных аппаратов широкого спектра технологического применения. По своему устройству они бывают трех типов – с неподвижными трубными решетками, с плавающей головкой и паровым пространством.

Устройство **теплообменных аппаратов с неподвижными трубными решетками** показано на рис. 12.26. Аппарат типа Н (*а*) не имеет компенсации тепловых удлинений. У него прямые трубки трубного пучка завальцованы в две трубные решетки, прикрепленные к жесткому кожуху (корпусу) на фланцах вместе с

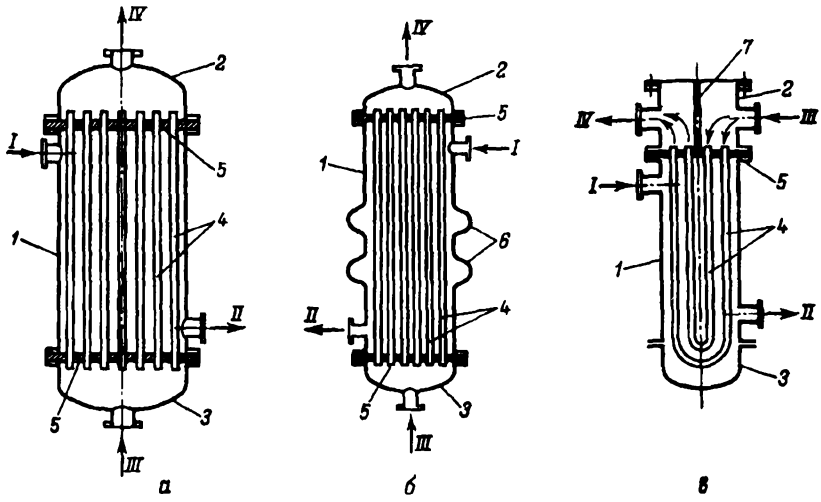


Рис. 12.26. Кожухотрубчатые теплообменные аппараты с неподвижными трубными решетками:

1 – кожух; *2, 3* – входная и выходная камеры (крышки); *4* – трубный пучок; *5* – трубные решетки; *6* – линзовый компенсатор; *7* – перегородки; *I, II* – вход и выход греющего теплоносителя; *III, IV* – вход и выход нагреваемого потока

крышками. Такой аппарат может быть одноходовым по нагреваемому потоку или двухходовым (в этом случае входная крышка делится перегородкой на две камеры). Аппараты такого типа имеют ограничения в применении по разности температур теплоносителей, поскольку в них не предусмотрены устройства для компенсации больших температурных удлинений кожуха и трубок.

У аппарата типа К (*б*) трубные решетки прикреплены к кожуху неподвижно, но сам кожух имеет 1–2 волнообразных изгиба (линзовые компенсаторы), которые компенсируют (сжимаясь или разжимаясь) разность тепловых удлинений кожуха и трубок. Эти аппараты допускают большую разность температур теплоносителей и рассчитаны на компенсацию разности удлинений кожуха и трубок до 2,5, 5,0 и 10,0 мм при длине трубок соответственно 2, 3–6 и 9 м.

Аппараты обоих этих типов выпускают по ГОСТ как теплообменники (обозначения – ТН и ТК), как холодильники (ХН и ХК), конденсаторы (КН и КК) и испарители (ИН и ИК). В последнем случае их используют как ребойлеры колонн стабилизации или вторичной перегонки нефти в режиме подогрева продукта снизу колонны (без испарения) или как термосифонные аппараты прямоточного типа с испарением потока (рис.

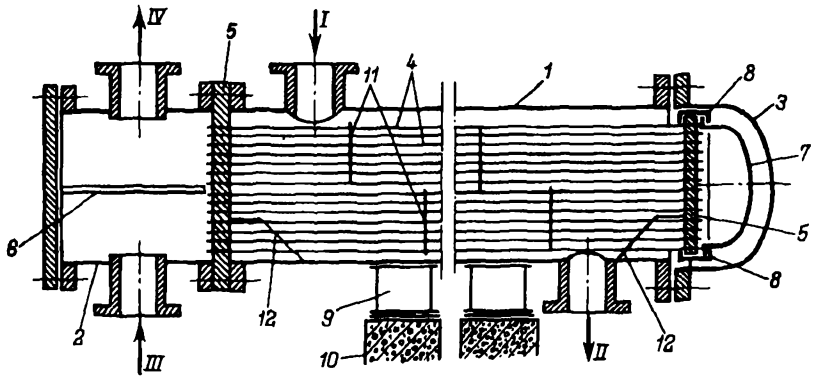


Рис. 12.27. Кожухотрубчатый теплообменный аппарат с плавающей головкой:
6 – крышка плавающей головки; *8* – струбцины крепления крышки; *9* – опоры; *10* – фундамент; *11* – межтрубные направляющие перегородки; *12* – скользящая опора трубного пучка. Остальные обозначения – см. рис. 12.26

8.9, *г*). Греющим агентом в этих случаях может быть водяной пар среднего давления или один из горячих технологических потоков (например, циркуляционное орошение атмосферной колонны).

При использовании таких аппаратов в качестве холодильников или конденсаторов хладагентом является вода. На рис. 12.26, *в* показан вариант теплообменного аппарата с одной неподвижной решеткой, в которую завальцованы U-образные трубки (тип У). В этом случае корпус и трубки механически не связаны и не требуется устройств для компенсации разности их удлинений. Аппараты эти двухходовые и могут использоваться для потоков с большой разницей в температурах. Их недостаток – трудность очистки внутренней поверхности трубок, поэтому по трубкам обычно пропускают поток, не дающий отложений (водяной пар, светлые нефтепродукты). Аппараты с петлеобразными трубками выпускают по ГОСТ двух технологических назначений – как теплообменники (тип ТУ) и как испарители (тип ИУ).

Теплообменный аппарат с плавающей головкой – тип П (рис. 12.27) сочетает преимущество теплообменных аппаратов Н и К (прямые трубки, удобные для очистки) и аппарата типа У (свободное расширение трубного пучка, не связанного жестко с кожухом). Это достигается тем, что с кожухом жестко крепится только одна трубная решетка, а вторая решетка имеет свою отдельную крышку (камеру) *7*, свободно перемещающуюся внутри внешней крышки аппарата *3*. Внутренняя крышка *7* вместе с трубной решеткой, к которой она крепится, называется пла-

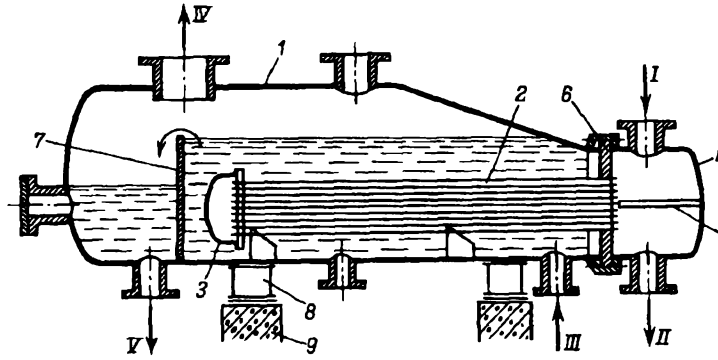


Рис. 12.28. Ребойлер (испаритель) с паровым пространством:
1 – кожух; *2* – трубный пучок, *3* – плавающая головка, *4* – распределительная камера; *5* – перегородка, *6* – трубная решетка, *7* – подпорная пластина, *8* – опора; *9* – фундамент; *I–III* – см. рис. 12.27; *IV, V* – паровая и жидкая фазы, уходящие из испарителя

вающей головкой. Аппарат по трубкам может быть 2- или 4-ходовым. Для этого в распределительной камере *2* и плавающей головке устанавливают соответствующие перегородки (на рисунке показан двухходовой вариант). Для того чтобы повысить коэффициент теплоотдачи в межтрубном пространстве за счет поперечного омывания труб в пучке, установлены перегородки *11* (через которые пропущены трубки). Конечная часть пучка с плавающей головкой опирается на кожух скользящей опорой *12*. Устанавливают эти аппараты обычно горизонтально по одному или парами друг над другом. По ГОСТ аппараты типа П выпускают трех технологических назначений – теплообменники (тип ТП), холодильники (тип ХП) и конденсаторы (тип КП).

К третьему типу кожухотрубчатых аппаратов относятся **испарители с паровым пространством** (рис. 12.28), называемые также кипятильниками, или ребойлерами. Корпус этих аппаратов имеет диаметр значительно больший, чем трубный пучок, и разделен подпорной пластиной *7* на две части. Справа от нее, где поддерживается высокий уровень жидкости, помещен трубный пучок *2* с плавающей головкой *3* (один или два), прикрепленный к корпусу трубной решеткой *6*, закрытой распределительной камерой *4*. В этой зоне рабочая жидкость кипит, образующиеся пары *IV* собираются над уровнем жидкости и покидают это паровое пространство через штуцер. Невыкипевшая часть жидкости через перегородку *7* переливается во вторую камеру корпуса и оттуда откачивается или уходит самотеком. Аппарат имеет штуцеры для установки предохранительного клапана в паровом пространстве, уровнемера в левой камере и дренажа жидкости из корпуса.

По ГОСТ испарители такого типа выпускаются в двух вариантах – с плавающей головкой (ИП) и с пучком из U-образных трубок (ИУ).

Греющим агентом таких испарителей является обычно водяной пар или горячий поток циркуляционного орошения.

Вся группа кожухотрубных аппаратов используется для нагрева и охлаждения относительно маловязких сред, не дающих отложений в межтрубном пространстве. В трубном пространстве допускаются отложения, которые могут быть удалены при периодической очистке (ил, накипь).

12.3.3. Аппараты "труба в трубе"

В отличие от кожухотрубчатых аппаратов, где в кожухе размещается пучок из нескольких сотен трубок, в аппаратах этого типа каждая трубка имеет свой индивидуальный кожух (рис. 12.29). Теплообменный аппарат набирается из нескольких таких секций, соединенных коллекторами на входе и выходе греющего теплоносителя. Применяют такие аппараты для нагрева нефти вязкими средами типа мазутов или гудронов, а также как концевые холодильники этих продуктов.

Аппараты "труба в трубе" изготавливают неразборными и разборными. Первые из них используют для сред, не дающих отложений в межтрубном пространстве, внешние трубы которых соединены патрубками сваркой. Соединения внутренних труб у таких аппаратов могут быть жесткими (переходные двойники *3* приварены к трубкам) и разъемными (двойники на фланцах, как показано на рисунке). При жесткой системе теплообменник может применяться для таких сред, при использовании которых разность температур наружной и внутренней трубы должна быть не более 50 °С.

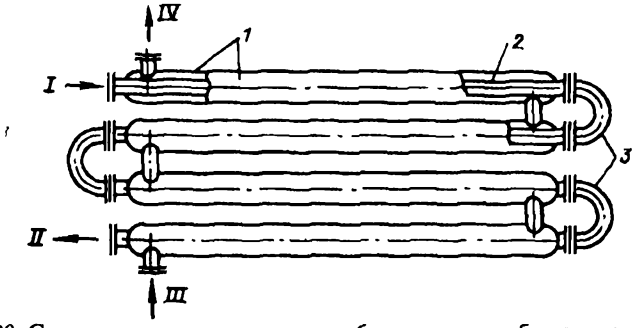


Рис. 12.29. Секция четырехходового неразборного теплообменника типа "труба в трубе":

1, 2 – наружная и внутренняя трубы; *3* – поворотный двойник; потоки *I–IV* – см. рис 12 26

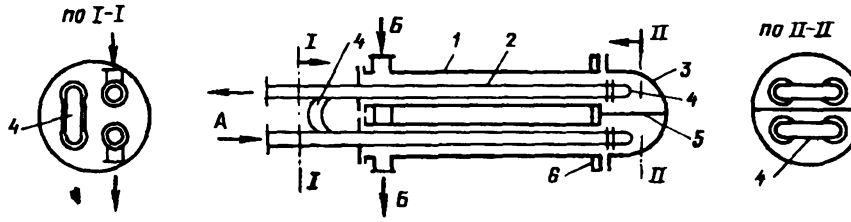


Рис. 12.30. Секция однопоточного разборного теплообменника типа "труба в трубе":

1 – внешние трубы; *2* – внутренние трубы; *3* – крышка; *4* – поворотные двойники; *5* – перегородка; *6* – трубная решетка; А – вход и выход более загрязненного потока; Б – вход и выход менее загрязненного потока

Разборные аппараты "труба в трубе" (рис. 12.30) выполняют из секций, где 4 внешние трубы объединяются общей крышкой *3*, служащей для поворота потока теплоносителя из одной внешней трубы в другую, а внутренние трубы соединяются с помощью поворотных двойников на фланцах внутри этой крышки. Из таких секций может набираться батарея многопоточного аппарата, если расход теплоносителей большой (10–200 т/ч в трубе и до 300 т/ч в межтрубном пространстве). Преимущество разборных аппаратов "труба в трубе" состоит в том, что их можно регулярно (как и кожухотрубные) очищать от отложений и менять внутренние или внешние трубы в случае их повреждений или коррозии.

Обычно в аппаратах "труба в трубе" более загрязненный поток теплоносителя пускают по внутренним трубкам, а менее загрязненный – по межтрубному пространству.

12.3.4. Аппараты воздушного охлаждения

Все описанные выше аппараты в случае применения их как холодильников или конденсаторов в качестве хладагента должны использовать в больших количествах воду. Эту воду после нагрева в аппаратах до 35–50 °С в системах оборотного водоснабжения охлаждают в градирнях и вновь используют в холодильниках. Кроме того, охлаждающая вода в холодильниках и конденсаторах может загрязняться нефтепродуктами в результате внутренних пропусков в местах вальцовки трубок или крепления трубных решеток, что нарушает работу градирен и ведет к загрязнению окружающей среды.

Аппараты воздушного охлаждения появились как альтернатива аппаратам, использующим воду, с тем чтобы сократить расход воды на технологические нужды НПЗ и уменьшить загрязнение окружающей среды.

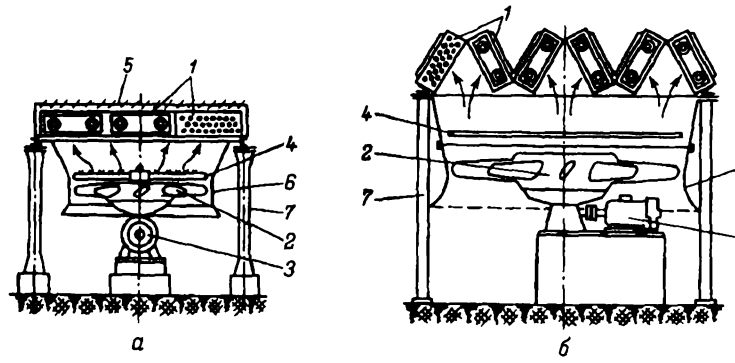


Рис. 12.31 Аппараты воздушного охлаждения с горизонтальным (*а*) и зигзагообразным (*б*) расположением пакетов труб:

1 – трубные секции; *2* – рабочее колесо (лопасти) вентилятора; *3* – электродвигатель; *4* – коллекторы впрыска очищенной воды; *5* – жалюзи; *6* – направляющие кожухи; *7* – опоры

Отечественными стандартами предусматривается выпуск разнообразных конструкций аппаратов воздушного охлаждения (АВО), но по принципу своего устройства они могут быть сведены к двум разновидностям, показанным на рис. 12.31, – с горизонтальным (АВГ) и зигзагообразным (АВЗ) расположением пучков трубок. Отличие их в том, что у первых секции пучков труб располагаются горизонтально, а у АВЗ – под углом 60° друг к другу, что позволяет при тех же габаритах аппарата обеспечить бóльшую поверхность охлаждения.

Трубки, из которых состоят секции пучков, оребрены снаружи (накатом или навивкой спиральной ленты) для того, чтобы компенсировать низкий коэффициент теплоотдачи от наружной стенки трубок к воздуху за счет увеличения поверхности теплоотдачи.

Секции устанавливают на опорах и соединяют друг с другом переточными двойниками. Под секциями трубок в кожухе *6* устанавливают осевой вентилятор *2*, перегоняющий воздух через трубные пучки. Для снижения температуры воздуха в летнее время над вентилятором предусмотрен впрыск распыленной свежей воды, увлажняющей нагнетаемый воздух и повышающей коэффициент теплоотдачи. Над секциями трубных пучков устанавливают жалюзи, которые позволяют регулировать количество пропускаемого через пучки воздуха и соответственно интенсивность охлаждения.

Все модификации аппаратов АВГ и АВЗ используют для конденсации паров и охлаждения нефтепродуктов с вязкостью на выходе из аппарата не более 50 мм/с. Для более вязких продуктов (мазуты, масла, вакуумные газойли) выпускаются соответствующие модификации аппаратов:

Таблица 12.7. **Характеристика однопоточных теплообменных аппаратов "труба в трубе"***

Диаметр труб (внутренний/наружный), мм	Поверхность теплообмена					
	неразборные, длина внутренних труб, м			разборные, длина кожуховых труб, м		
	6	9	12	4,5	6	9
89/133	1,65	2,49	–	5	6,7	10
108/159	2	3,02	4,1	6,1	8,2	12,2
133/219	–	3,72	4,95	–	10	15
159/219	2,94	4,45	5,95	–	12	18

*Все аппараты рассчитаны на давление во внутренней трубе от 1,6 до 16 МПа, во внешней – от 1,6 до 10 МПа и на температуры от минус 60 до плюс 550 °С

Таблица 12.8. **Характеристика* кожухотрубчатых аппаратов различного назначения**

Показатель	Теплообменники			Холодильники		Конденсаторы		Испарители	
	ТН и ТК	ТП	ТУ	ХН и ХК	ТП	КН и КК	КП	ИН и ИК	ИП и ИУ
Диаметр кожуха, м	0,4 / 1,2	0,4 / 1,4	0,4 / 1,4	0,4 / 1,2	0,4 / 1,4	0,6 / 1,4	0,6 / 1,4	0,6 / 1,4	0,8 / 2,8
Длина труб**, м	1–9	3–9	3–9	1–9	3–9	3–6	6	2–4	6
Число ходов по трубам	1–6	2–4	2	1–6	2–4	2–6	2,6	1	2
Поверхность теплообмена, $м^2$	1 / 961	10 / 1246	14 / 1319	1 / 937	10 / 1246	46 / 865	67 / 831	40 / 486	38 / 448
Расположение аппарата***	В, Г	В, Г	Г	В, Г	В, Г	В, Г	Г	В	Г
Давление, МПа:									
в кожухе	0,6–4	1,6–8	1,6–6,4	0,6–4	1,6–6,4	0,6–2,5	1–2,5	0,6–4	1–2,5
в трубках	0,6–4	1,6–8	1,6–6,4	0,6	1	0,6	1	0,6–1	0,6–4
Температура, °С:									
в кожухе	–30 / 350	–30 / 450	–30 / 450	0 / 300	0 / 400	0 / 300	0 / 400	–30 / 350	–30 / 450
в трубках	–30 / 350	–30 / 450	–30 / 450	–20 / 60	–20 / 60	–20 / 60	–20 / 60	–30 / 350	–30 / 450

*Дробью и через тире приведены минимальные и максимальные значения.
**Диаметр труб во всех случаях 20 или 25 мм при толщине стенки 2 или 2,5 мм.
***В – вертикальное, Г – горизонтальное.

Таблица 12.9. **Характеристика* аппаратов воздушного охлаждения**

Показатель	АВМ	АВЗ	АВЗ-Д	АВГ	АВГ-Т	АВГ-В	АВГ-ВВП
Длина труб, м	1,5, 3,0	6	8	4,0, 8,0	8,0	4,0, 8,0	4,0
Коэффициент оребрения труб	9, 14,6, 20	9, 14,6; 20	9; 14,6; 20	22	22	7 и 8	5 и 15
Число ходов по трубам в секции	1–8	1–8	1–8	1–8	1,8	1–8	12 и 14
Число секций в аппарате	1	6	6	3	3 + 4 + 5	3	9
Число рядов труб в секции	4, 6, 8	4, 6, 8	4, 6, 8	4, 6, 8	4, 6, 8	4, 6, 8	4
Поверхность теплообмена по оребрению, $м^2$	$\frac{105}{840}$	$\frac{265}{9800}$	$\frac{3540}{13100}$	$\frac{875}{6720}$	$\frac{7060}{26880}$	$\frac{890}{3590}$	$\frac{9}{630}$
Диаметр вентилятора, м	0,8	5,0	–	–	2,8	–	–
Число вентиляторов	1 и 2	1	2	1 и 2	4	1 и 2	1
Давление в трубках, МПа	6,6	0,6	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Температура в трубках, °С	От –30 до 300 (для всех типов аппаратов)						

*Дробью и через тире приведены минимальные и максимальные значения

АВГ-В – для вязких продуктов (с вязкостью не более 200 $мм^2/с$), с тихоходными электродвигателями вентиляторов и с подогревом охлаждающего воздуха;

АВГ-ВВП – для охлаждения высоковязких нефтепродуктов (гудрон, битум, крекинг-остаток).

Характеристика описанных выше типов теплообменных аппаратов приведена в табл. 12.7–12.9.

12.3.5. Некоторые вопросы эксплуатации теплообменных аппаратов

Теплообменники, конденсаторы и холодильники составляют одну из важных групп оборудования АВТ и занимают значительную часть ее площади.

Монтаж их осуществляется в виде многоярусных блоков. На уровне земли обычно располагается блок теплообменников для нагрева нефти, а на верхнем ярусе – на бетонной эстакаде – аппараты воздушного охлаждения. Обслуживание их заключает-

ся в систематическом внешнем осмотре (на наличие течей), контроле работы электродвигателей АВО и соответствующих температур и давлений по приборам, которыми снабжена схема теплообменников и конденсаторов-холодильников.

От работы последних, в частности, существенно зависит нормальная работа ректификационных колонн, поскольку при неполной конденсации паров начинает расти давление в колонне и меняется ее температурный режим. Поэтому если давление в колонне начинает повышаться, в первую очередь изменяют режим конденсации паров: увеличивают расход воздуха через АВО и подают свежую воду на впрыск в поток воздуха. Если эти меры исчерпаны, а давление продолжает расти, то это свидетельствует о забивке трубок АВО отложениями и необходимости их очистки или замены. Для этого отключают поочередно отдельные части конденсатора по парам и, не останавливая установку в целом, производят соответствующие работы (очистку или замену).

В кожухотрубных холодильниках, используемых на АВТ для конденсации и охлаждения паров легких углеводородов (колонна стабилизации) и паров, отсасываемых сверху вакуумной колонны, забивке подвержены трубки пучка изнутри (илом, накипью и механическими примесями, которые несет вода), и в результате значительная часть трубного пучка такого холодильника окажется закупоренной отложениями. Это настолько снижает теплоотдачу, что трубный пучок извлекается из кожуха для прочистки трубок или полностью заменяется новым.

В теплообменниках, где нагревается нефть, отложения в трубках могут быть обусловлены присутствием высокосмолистых веществ нефти и содержащихся в ней механических примесей. О загрязнении трубного пучка судят по снижению температуры нагрева нефти по ходу ее в теплообменниках. Для очистки трубок отдельные пары теплообменников выключают из работы (схема теплообменников это предусматривает) и очищают их трубные пучки. Очистку проводят без изъятия пучка из кожуха гидроструйным аппаратом, "простреливая" каждую трубку струей воды под высоким давлением. Если пучок необходимо заменить, то его извлекают из кожуха и вставляют новый.

12.4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЕМКОСТИ

Технологические емкости предназначены для проведения в них технологических операций или для хранения нефтепродуктов. Соответственно, их относят к двум категориям – сепараторы-отстойники и резервуары (емкости).

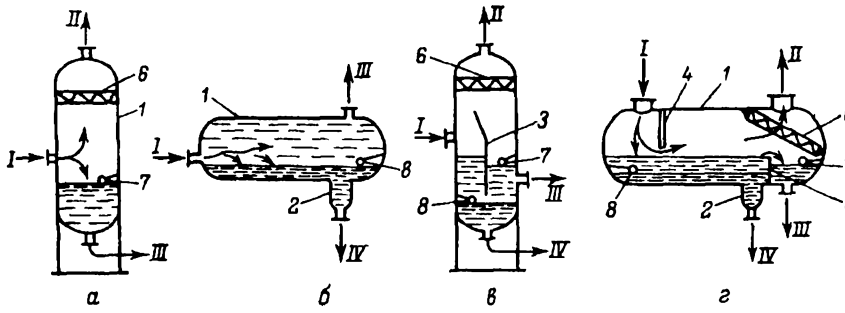


Рис. 12.32. Варианты двухфазных (*а*: пар–жидкость, *б*: жидкость–жидкость) и трехфазных (*в* и *г*: газ–жидкость–жидкость) сепараторов:

1 – корпус; *2* – накопители тяжелой жидкости, *3* – общая перегородка; *4* – защитная отбойная перегородка; *5* – подпорная перегородка; *6* – каплеуловители сетчатые; *7* – датчики уровнемера, *8* – датчики уровня раздела фаз, *I* – входящий (сепарируемый) поток, *II* – газовая (паровая) фаза, *III* и *IV* –легкая и тяжелая (нерастворимые друг в друге) жидкости

Сепараторы-отстойники (далее – сепараторы) предназначены для разделения несмешивающихся фаз нефтепродуктов. Основные варианты сепараторов схематично показаны на рис. 12.32. Первый из них (*а*) – двухфазный, служит для отделения газовой (или паровой) фазы от жидкой. На установках АВТ такие сепараторы используют на отделении сжиженного газа колонны стабилизации (*7* на рис. 8.11). По такому же принципу работают испарители нефти, в которых отделяют паровую фазу от жидкой (*5* на рис. 10.1), если схемой дистилляции нефти это предусматривается.

Вариант *б* (рис. 12.32) – это также двухфазный сепаратор "жидкость–жидкость" ("нефть–вода"). Применительно к АВТ это дегидраторы нефти (*2* на рис. 8.11), а также отстойники воды от готовых нефтепродуктов.

Два других варианта (*в* и *г*) представляют группу трехфазных сепараторов "газ–жидкость–жидкость". На АВТ это сепараторы верхних продуктов колонн атмосферного блока и вакуумной колонны. В атмосферной части в них отделяются углеводородный газ от бензина и бензин от воды, чаще всего эти аппараты вертикальные (вариант *в*). В вакуумном блоке в этих сепараторах отделяется поток несконденсированных газов от газойлевых фракций, а последние – от водного конденсата. В этом случае они бывают и вертикальными, и горизонтальными.

В качестве сепараторов *а*, *в* и *г* используют либо стандартные (нормализованные) емкости, либо их изготовляют по индивидуальным проектам.

Сепараторы типа *б* – это обычно более сложные аппараты со специальными системами интенсификации отстоя воды, на АВТ

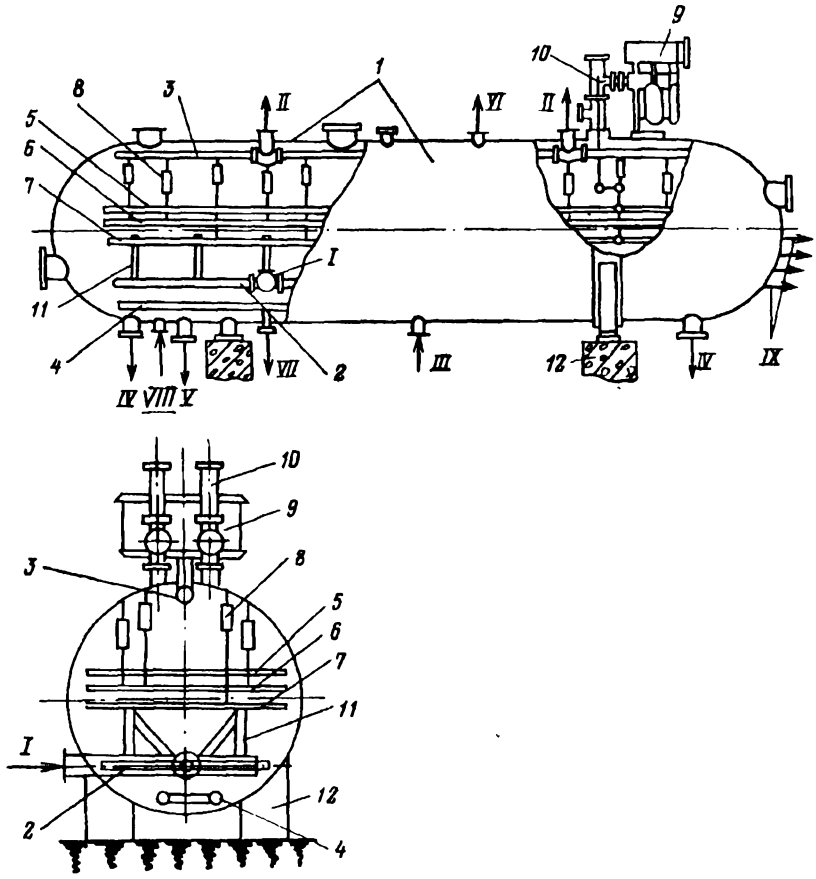


Рис. 12.33. Устройство электродегидратора 2ЭГ-160:

1 – корпус; *2* – распределитель эмульсии (маточник); *3* – сборник (коллектор) обессоленной нефти; *4* – коллектор дренажной воды; *5, 6, 7* – верхний, средний и нижний электроды; *8* – подвесные изоляторы; *9* – трансформатор сдвоенный; *10* – ввод высокого напряжения; *11* – вертикальные распределительные стояки; *12* – опоры корпуса; *I* – ввод эмульсии; *II* – вывод нефти; *III, IV* – ввод воды на промывку и ее дренаж; *V* – шлам; *VI* – вывод газа; *VII* – вывод размытого осадка; *VIII* – ввод водяного пара; *IX* – патрубки для отбора проб

установках они бывают двух типов – электродегидраторы нефти и электроразделители нефтепродуктов.

Электродегидраторы по своему конечному назначению – это отстойники воды от нефти, имеющие внутри систему электродов под высоким напряжением, интенсифицирующим укрупнение и оседание капель воды. Подробно о процессе электродегидрации нефти написано в главе 7, а на рис. 7.9 был схематически приведен разрез современного электродегидратора

типа 2ЭГ-160. Устройство такого электродегидратора типа 2ЭГ-160-2М показано на рис. 12.33, а его техническая характеристика приводится ниже:

Объем, м^3	160
Производительность по нефти, м^3/ч	До 450
Внутренний диаметр, м	3,4
Длина, м	18,7
Рабочие параметры	
давление, МПа	1,8
температура, °С	160
Напряжение между электродами, кВ	30–45

Особенностью такого электродегидратора является то, что ввод водонефтяной эмульсии у него осуществляется на двух уровнях: 2/3 объема подается (через маточник – распределитель эмульсии *2*) в подэлектродную зону через водный слой, а 1/3 – в межэлектродное пространство (по стоякам *11*). Это соотношение регулируется в зависимости от типа нефти и стойкости эмульсии.

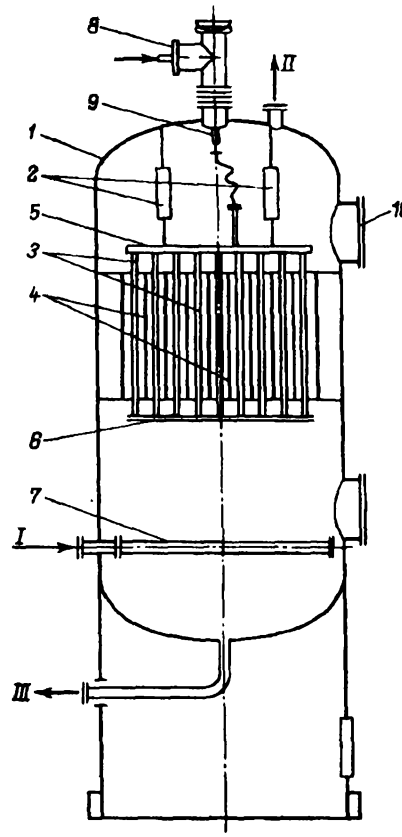
На электродегидраторах устанавливают трансформаторы *9* типа ТМД-160/20 номинальной мощностью 160 кВт, повышающие напряжение первичной 3-фазной цепи 380 В до 20 кВ на 2-фазной вторичной цепи.

Высокое напряжение вводят в корпус аппарата через устройство *10*, в котором имеется вертикальный проходной изолятор типа 2ИПФР, через него проводник высокого напряжения соединяется с верхним и нижним электродами (средний электрод соединен с корпусом, т. е. заземлен). Все три электрода подвешены к корпусу на подвесных изоляторах *8*.

Электроразделители по своему принципу действия подобны электродегидраторам, но в отличие от них предназначены для осушки от влаги светлых нефтепродуктов – авиационного керосина и дизельного топлива. Эти продукты на выходе из колонны АВТ содержат от 0,1 до 0,2% влаги (от контакта с водяным паром в стриппингах) и нуждаются в ее удалении до остаточного содержания, соответствующего пределу растворимости воды в нефтепродукте. Удалить воду из светлых нефтепродуктов до таких значений можно либо многодневным отстоем в резервуарах готовой продукции (однако для этого необходимо иметь большой запас их вместимостей), либо используя интенсифицированный метод – отделение воды в электроразделителях. На заводах используют электроразделители 2-х типов – горизонтальные (1ЭРГ-50 и 1ЭРГ-100), подобные по устройству электродегидраторам 2ЭГ-160, и вертикальные – ЭРВ-16П, ЭРВ-32П и ЭРВ-50П, устройство которых показано на рис. 12.34. Различаются они лишь объемом аппарата (16, 32 и 50 м^3).

Рис. 12.34. Электроразделитель ЭРВ-16:

1 – корпус; *2* – подвесные изоляторы; *3* – стержневые электроды; *4* – камеры квадратного сечения; *5* – верхняя решетка, *6* – скрепляющие полосы, *7* – маточник ввода продукта, *8* – подвод высокого напряжения, *9* – проходной изолятор, *10* – люк; *I* и *II* – вход и выход нефтепродукта; *III* – дренаж воды



Внутри аппарата на определенной высоте имеются проходные камеры квадратного *4* или шестигранного сечения. По оси каждой камеры пропущены стержневые электроды круглого сечения, скрепленные наверху (над камерами) и внизу. Камеры заземлены на корпус аппарата, а электроды подвешены на изоляторах *2* и к ним подведено высокое напряжение постоянного тока. Введенный через распределитель *7* нефтепродукт заполняет весь аппарат и, проходя вначале в подэлектродном пространстве (слабое поле), а затем через камеры в межэлектродном пространстве (сильное поле), подвергается влиянию электрического поля, в котором мельчайшие капли нерастворенной воды коалесцируют (укрупняются) и оседают на дно аппарата, откуда скопившаяся вода выводится.

Техническая характеристика электроразделителей типа ЭРВ приведена ниже:

Показатель	ЭРВ-16П	ЭРВ-32П	ЭРВ-50П
Диаметр, м	2,2	2,8	3,4
Высота, м	7,0	8,1	9,1
Емкость, м^3	16	32	50
Производительность, м^3/ч	50	100	150
Число камер (прямоугольных)	69	120	180
Размер камер в плане, м	0,2×0,2	0,2×0,2	0,2×0,2
Высота камер, м	1,15	1,2	1,4
Диаметр электродов, мм	70	70	70
Рабочее давление, МПа	1,0	1,0	1,0
Температура, °С, не более	100	100	100
Напряжение на электродах, кВ		От 8 до 30	
Рабочий ток, мА	10	20	30

Питание электроразделителей постоянным током высокого напряжения осуществляется через выпрямители типа ТВГМ-400/30.

Резервуары на технологических установках выполняют роль хранилищ тех или иных продуктов (газов и жидкостей).

Газовые резервуары или емкости используются для хранения энергоносителей – сжатого воздуха или азота, – которые необходимы для работы пневмосистем контрольно-измерительной и регулирующей аппаратуры, а также для создания инертных "подушек" во взрывоопасных емкостях. Эти емкости обычно вертикального типа высотой 1,6–7,2 м, вместимостью от 1 до 25 м^3 при давлении в них 1,6–2,5 МПа.

Для хранения жидкостей используются как горизонтальные, так и вертикальные емкости.

Горизонтальные, с длиной цилиндрической части 3–21 м, вместимостью от 4 до 200 м^3 и рассчитанные на давление от 0,6 до 2,5 МПа, используют для хранения легких нефтепродуктов – бензина, сжиженных углеводородных газов и пропан-бутановой фракции.

Нормализованный ряд этих емкостей приведен ниже:

Диаметр D, м	Длина L, м	Вместимость V, м^3
2,0	8,3	20,8
2,4	11,4	41,5
3,0	14,7	82,6
3,4	18,5	133,0
3,4	22,9	166,0

Расчетное давление для них составляет 1,76 МПа при хранении пропана или 0,72 МПа – при хранении бутана.

Резервуары для хранения нефти и получаемых на АВТ установках дистиллятов (керосин, дизельное топливо, мазут, вакуумные дистилляты и гудрон) изготовляют вертикальными двух типов – с щитовой крышей (РВС$_{щ}$) и с плавающей крышей (РВС$_{пк}$) или понтоном (РВС$_{п}$).

Нормализованный ряд этих резервуаров приводится ниже (H – высота):

Резервуары РВС$_{щ}$			Резервуары РВС$_{пк}$		
V, м^3	D, м	H, м	V, м^3	D, м	H, м
100	4,7	5,9	10000	34,2	11,9
400	8,5	7,4	20000	47,4	11,9
1000	12,3	8,8	30000	56,9	11,9
5000	22,8	11,9	40000	56,9	17,9
10000	34,2	11,9	50000	60,7	17,9
20000	46,7	11,9			
30000	45,6	17,8			

12.5. МАШИННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Технология первичной дистилляции нефти кроме технологических аппаратов, рассмотренных выше, предусматривает использование таких машин, как насосы, компрессоры и вентиляторы.

12.5.1. Насосы

Существует большое множество типов и конструкций насосов, предназначенных для перекачки различных по свойствам продуктов, рассчитанных на разную производительность (подачу), на разную стойкость к коррозии и на разную температуру перекачиваемой среды.

Основная часть этих насосов представляет группу центробежных, в которых напор перекачиваемой жидкости создается вращающимся рабочим колесом, имеющим лопатки специального профиля. Значительно меньшую группу представляют плунжерные насосы, давление на выходе из которых создается поступательно движущимся плунжером (поршнем) в цилиндре.

Центробежные насосы, в свою очередь, классифицируются по следующему ряду конструктивных признаков:

по материалу корпуса насоса – стальные чугунные насосы;

по конструкции опор вала:

консольные (имеющие на валу опору, т. е. подшипник, только с одной стороны рабочего колеса насоса);

с выносными опорами (подшипники с двух сторон рабочего колеса и вынесены вне корпуса насоса);

встроенные в емкости (опора вала в стенке или в крышке технологической емкости);

по числу ступеней сжатия рабочего потока (числу рабочих колес на валу) – одно-, двух, четырех- и восьмиступенчатые;

по типу рабочих колес – с односторонним вводом (всасыванием) перекачиваемой жидкости и с двухсторонним вводом;

по расположению вала насоса – горизонтальные и вертикальные.

Более детальная классификация и перечень выпускаемых отечественной промышленностью насосов приведены в [10, 16], а в табл. 12.10 помещены характеристики некоторых горизонтальных стальных и чугунных центробежных насосов на разную подачу и напор.

Привод центробежных насосов осуществляется от электродвигателей, а резервных (аварийных) насосов – от паровых турбин. Количество подаваемой жидкости изменяют перекрытием сечения трубопровода на выкиде насоса (задвижкой вручную) или регулирующим клапаном системы автоматического регулирования.

Обслуживание центробежных насосов состоит в систематическом контроле за давлением на напорной линии, подачей воды на охлаждение подшипников, отсутствием течей и вибраций и др.

Плунжерные насосы используют для перекачки жидкостей с малым расходом (до 5 $м^3/ч$). Обычно это сжиженные газы, по-

Таблица 12.10. **Характеристика некоторых горизонтальных нефтяных насосов**

Типоразмер (обозначение)	Исполнение ротора (его диаметр, мм)	Подача, $м^3/ч$	Напор, м ст жидк	Условное давление в корпусе, МПа	Примечание
НК 65/35-70	1	65	70	4,0	Консольный стальной (1 или 2 ступени)
	2	35			
НК 65/35-240	1	65	240	5,0	То же
	2	35			
НК 200/120-70	1	200	70	4,0	"
	2	120			
НК 200/370	1	200	370	6,4	"
	2	120			
НК 560/335-70	1	560	70	4,0	"
	2	335			
НК 560/335-180	1	560	180	5,0	"
	2	335			
НК 560/300	1	560	300	6,4	"
	2	335			
2НГК-4×1	(175)	12	42	1,6	"
НПС 65/35-500	1	120	750	10,0	Стальной с выносными опорами 8-ступенчатый
	2	65			
НПС 200/700	1	200	700	10,0	То же
НСД 200/700	1	200	700	10,0	"
	2	120	750		
	3	65	750		
4-НК 5×1	(220)	50	60	1,6	Консольный, чугунный
5-НКЭ 5×1	(275)	90	100	1,6	То же
4-Н 5×2	(220)	53	108	1,6	Чугунный с выносными опорами
5-Н 5×2	(275)	100	183	2,5	То же
6-Н 10×4	(258)	190	240	4,0	"
10-НД 6×1	(435)	485	54	1,0	"

дача растворимых в нефтепродукте деэмульгаторов. Изготовляют их из углеродистой и нержавеющей стали. Их характеристика приведена ниже:

Тип	Подача, $м^3/ч$	Давление на выкиде, МПа	Габариты, м
НРЛ-4/10-Н(с)	4	1	1,6×1,1×1,0
НРЛ-4/10-Н2(с2)	8	1	2,4×1,4×1,0
НРЛ-1,6/25-Н(с)	1,6	2,5	1,4×1,1×1,0
НРЛ-1/40-Н2(с2)	2,0	4,0	2,1×1,4×1,0
НРЛ-0,63/63-Н(с)	0,63	6,3	1,5×1,1×1,0
НРЛ-0,4/100-Н(с)	0,4	10,0	1,5×1,1×1,0

Подачу жидкости у этих насосов регулируют, изменяя длину хода плунжера.

12.5.2. Компрессоры и вентиляторы

Компрессоры используют для сжатия различных газов. Основное их число – поршневого типа, и только высокопроизводительные машины на невысокое давление сжатия выпускаются центробежные. Характеристика основных из них приводится в таблице 12.11.

Вентиляторное оборудование на АВТ установках представлено дымососами трубчатых печей, вентиляторами АВО (входят в комплект аппаратов), а также вентиляционно-калориферным хозяйством, обеспечивающим приточно-вытяжную вентиляцию закрытых помещений.

Таблица 12.11. **Характеристика компрессоров некоторых марок**

Марка	Среда	Тип*	Производительность, $м^3$/мин**	Давление, МПа		Мощность двигателя, кВт
				на входе	на выходе	
7ГП-11/3-50	Углеводородный газ	ПУ	11	0,3	5,0	320
43ЦКО-160/15	То же	ЦМ	160	0,1	1,6	2000
К380-103-1	Попутный газ	ЦМ	345	0,2	3,9	6300
7ВКГ-25/5А	То же	ВК	28	0,08	0,5	200
402ГП-10/8	Азот, водород	ПУ	10	0,1	0,8	60
302ГП-5/70	То же	ПУ	5	0,1	7,0	60
305ГП-16/70	"	ПУ	16	0,1	7,0	180
202ВП-10/8	Воздух	ПУ	10	0,1	0,8	57
305ВП-20/35	"	ПУ	20	0,1	3,5	190
4М10-40/70	"	ПО	43	0,1	7,1	630
К100-63-1	"	ЦМ	100	0,1	0,9	630
К345-92-1	"	ЦМ	370	0,1	1,4	3200
К905-61-1	"	ЦМ	915	0,1	0,85	6300

*ПО – поршневой на оппозитной базе; ЦМ – центробежный; ПУ – поршневой угловой; ВК – винтовой

**При условиях всасывания.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Рекомендуемая литература

1. *Гуревич И. Л.* Технология переработки нефти и газа. Ч. I. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. М.: Химия, 1972. 360 с.

2. *Судо М. М.* Нефть и горючие газы в современном мире. М.: Недра, 1984. 184 с.

3. *Левченко Д. Н., Бергштейн Н. В., Николаева Н. М.* Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. М.: Химия, 1985. 168 с.

4. *Мановян А. К., Хачатурова Д. А., Лозин В. В.* Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей. М.: Химия, 1984. 240 с.

5. *Трегубов А. М.* Теория перегонки и ректификации. Баку: Гостоптехиздат, 1946. 400 с.

6. *Богомолов А. И., Гайле А. А. и др.* Химия нефти и газа/Под ред. Проскурякова В. А., Драбкина А. Е. Л.: Химия, 1981. 359 с.: ил.

7. *Переверзев А. Н., Богданов Н. Ф., Рощин Ю. Н.* Производство парафинов. М.: Химия, 1973. 220 с.

8. Современные методы исследования нефтей. (Справочно-методическое пособие)/Под ред. Богомолова А. И., Темянко М. Б., Хотынцевой Л. И. Л.: Недра, 1984. 431 с.

9. *Татевский В. М.* Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1960. 412 с.

10. *Рудин М. Г., Драбкин А. Е.* Краткий справочник нефтепереработчика. М.: Химия, 1980. 328 с.

11. *Александров И. А.* Перегонка и ректификация в нефтепереработке. М.: Химия, 1981. 352 с.: ил.

12. *Сюняев З. И.* Нефтяные дисперсные системы: Уч. пособие для вузов. М.: МИНХиГП им. И.М. Губкина, 1981. 84 с.

13. *Сюняев З. И.* Физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем. Уч. пособие для вузов. М.: МИНХиГП им. И.М. Губкина, 1981. 90 с.

14. *Сюняев З. И.* Прикладная физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем. Уч. пособие для вузов. М.: МИНХиГП им. И.М. Губкина, 1982. 98 с.

15. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Физматиздат, 1963. 708 с.

16. Справочник нефтепереработчика/Под ред. Ластовкина Г. А., Радченко Е. Д., Рудина М. Г. Л.: Химия, 1986. 648 с.

17. *Скобло А. И., Трегубова И. А., Молоканов Ю. К.* Процессы и аппараты нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия, 1982. 584 с.

18. *Айвазов Б. В.* Введение в хроматографию. М.: Высшая школа, 1983. 240 с.

19. *Берлин М. А., Гореченков В. Г., Волков Н. П.* Переработка нефтяных и природных газов. М.: Химия, 1981. 472 с.

20. *Бекиров Т. М.* Первичная переработка природных газов. М.: Химия, 1987. 256 с.

21. *Яковлев В. С.* Хранение нефтепродуктов. Проблемы защиты окружающей среды. М.: Химия, 1987. 152 с.

22. *Голубятников В. А., Шувалов В. В.* Автоматизация производственных процессов в химической промышленности. М.: Химия, 1985. 352 с.

23. *Кузьмин С. Т., Липовский В. Н., Смирнов П. Ф.* Промышленные приборы и средства автоматизации в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия, 1987. 272 с.

24. *Тараканов Г. В., Морозов В. А., Мановян А. К.* Промышленное получение дизельных фракций для производства жидкого парафина. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. 55 с.

25. *Амиров Я. С., Абызгильдин Ю. М., Русанович Д. А., Тищенко В. Е.* Вопросы рационального использования отходов нефтепереработки и нефтехимии. Уфа: Баш. кн. изд-во, 1976. 144 с.

26. *Александров И. А.* Ректификационные и абсорбционные аппараты. 3-е изд. М.: Химия, 1978. 280 с.

27. *Ентус Н. Р., Шарихин В. В.* Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. М.: Химия, 1987. 304 с.

28. *Терентьев Г. А., Тюков В. М., Смаль Ф. В.* Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия, 1989. 272 с.

Дополнительная литература

29. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник/Под ред. В.М. Школьникова. М.: Химия, 1989. 432 с.

30. *Печуро Н. С., Капкин В. Д., Песин О. Ю.* Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. М.: Химия, 1986. 352 с.

31. *Дорогочинский А. З., Суманов В. Т.* Изобретение крепостных крестьян братьев Дубининых. Грозный: Чечено-Ингушское книжное издательство, 1973. 70 с.

32. *Соколов В. А.* Нефть М.: Недра, 1970. 382 с.

33. Справочник нефтехимика. Т. 1. Л.: Химия, 1978. 496 с.

34. *Муравьев В. М.* Спутник нефтяника. М.: Недра, 1977. 304 с.

35. А. с. 1109634 СССР, МКИ[3] G 01N 31/08//Способ определения потенциального содержания углеводородов фракции C_1–C_5 в нефти. БИ 1984. № 31. С. 109.

36. *Сухарев Г. М.* Гидрогеология и воды нефтяных и газовых месторождений. М.: Гостоптехиздат, 1959. 260 с.

37. А. с. 806050 СССР, МКЛ[3] B01D 3/00. Способ перегонки высококипящих веществ и колба Мановяна для его осуществления//БИ. 1981. № 7. С. 17.

38. А. с. 673311 СССР, МКЛ[3] B01D 7/00, 3/02. Лабораторная перегонная установка//БИ. 1979. № 26. С. 25.

39. А. с. 1410996 СССР, A1 B01D 3/08, 3/22. Способ перегонки смесей широкого фракционного состава и устройство для его осуществления//БИ. 1986. № 27. С. 27.

40. *Мановян А. К., Хачатурова Д. А.* Уточненная методика пересчета температур кипения нефтяных фракций//Химия и технология топлив и масел. 1970. № 1. С. 23.

41. *Антонченков В. П.* Формула для расчета ДНП узких нефтяных фракций//Химия и технология топлив и масел. 1994. № 9–10. С. 16.

42. *Edmister W. C., Pollock D. N.*//Chem. Engineering Progress. 1948. V. 44. P. 905–912.

43. *Поконова Ю. В. и др.* Химия нефти/Под ред. З.И. Сюняева. Л.: Химия, 1984. 360 с.

44. *Мановян А. К.* Определение физических свойств узких нефтяных фракций при расчетах ректификационных колонн//Технология переработки нефти и газа. Производство топлив: Сб. научн. тр. Грозн. нефт. НИИ. М., 1968. Вып. XXII. С. 96–108.

45. *Мановян А. К.* Уравнение для расчета плотности узких фракций нефти: Экспресс-информация//Новости науки и техники нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. 1973. Вып. 28. С. 1.

46. *Эйгенсон А. С., Ивченко Е. Г.* Методы расчета некоторых свойств дистиллятов нефтей//Расширение и уточнение программы исследования нефтей: Сб. научн. тр. Грозный: Гроз.НИИ, 1976. С. 124–131.

47. *Креймер М. Л. и др.* Расчет молекулярной массы узких фракций нефти: Экспресс-информация//Новости науки и техники нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. 1974. Вып. 13. С. 3.

48. *Hersch R. E., Fenske M. R.* Ring Analyses of Hydrocarbon mixtures//J. Inst. Petr. 1950. V. 36. P. 624–630.

49. *Мановян А. К.* Давление насыщенных паров светлых нефтепродуктов и их узких фракций//Технология переработки нефти и газа. Производство топлив: Сб. научн. тр. Грозн. нефт. НИИ. М., 1968. Вып. XXII. С. 60–73.

50. *Мановян А. К., Одинцов О. К.* Экспериментальное определение давления насыщенных паров дистиллятов вакуумной перегонки мазута//Технология переработки нефти и газа. Производство и исследование нефтяных масел и парафинов: Сб. научн. тр. Грозн. нефт. НИИ. М.: Химия, 1968. Вып. XXIV. С. 14–21.

51. *Мановян А. К., Хачатурова Д. А.* Однократное испарение нефтепродуктов//Нефтепереработка и нефтехимия. 1980. № 10. С. 3–5.

52. *Одинцов О. К., Мановян А. К., Скобло А. И., Хачатурова Д. А.* Пересчет кривых фракционного состава масляных дистиллятов//Химия и технология топлив и масел. 1968. № 1. С. 22–25.

53. Справочник химика. Т. 1. Л.: Химия, 1971. 1071 с.

54. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: Справочник/Под ред. Судакова Е. Н. М.: Химия, 1979. 568 с.

55. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. 2-е изд. М.: Наука, 1972. 720 с.

56. *Креймер М. Л. и др.*//Сб. тр. БашНИИ НП. 1975. Вып. 14. С. 170–177.

57. *Мапстон Д. Э.* Влияние давления на вязкость нефтепродуктов//Инженер-нефтяник. 1966. № 10.

58. *Сюняев З. И.* Нефтяной углерод. М.: Химия, 1980. 272 с.

59. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей: Справочник. М.: Химия, 1974. 248 с.

60. *Обельницкий А. М.* Топливо и смазочные материалы. М.: Высшая школа, 1982. 208 с.

61. *Ботнева Т. А.*//Тр. ВНИГРИ. 1978. № 205. С. 63.

62. *Конторович А. Э., Нестеров И. И., Салманов Ф. К. и др.* Геология нефти и газа Западной Сибири. М.: Недра, 1975. 515 с.

63. *Дриацкая З. В., Мхчеян М. А., Мановян А. К. и др.* Расширенные и уточненные программы исследования нефтей//Химия и технология переработки нефти и газа. 1981. № 10. С. 30.

64. *Мановян А. К., Дорогочинская В. А., Шульженко Э. Д.* Экспресс-метод определения потенциала суммы светлых нефтепродуктов в нефти//Нефтепереработка и нефтехимия. 1985. № 2. С. 8.

65 *Gomer G V* Calculation of surface tension of petroleum fractions//Oil and Gas J 1987 N 49 P 68

66 *Данцер К, Тан Э, Мальх Э* Аналитика Систематический обзор Пер с нем М Химия, 1981 280 с

67 *Камьянов В Ф, Аксенов В С, Титов В И* Гетероатомные компоненты нефтей Новосибирск Наука, 1983 240 с

68 *Молоканов Ю К* Процессы и аппараты нефтепереработки М Химия, 1980 408 с

69 *Николаев Н И* Диффузия в мембранах М Химия, 1980 232 с

70 *Gloster J L, Shott M E, Stapf L A* Hydrocracking? Upgrade recycle//Hydrocarbon processing 1988 N 10–1 P 61

71 *Гриценко А И, Александров И А, Галанин И А* Физические методы переработки и использования газа М Недра, 1981 224 с

72 *Балыбердина И Т* Физические методы переработки и использования газа М Недра, 1988 248 с

73 *Хабибулин С Г, Фрязинов В В, Креймер М Л и др* Проблемы переработки меркаптансодержащего нефтяного сырья//Химия и технология топлив и масел 1987 № 11 С 14–23

74 *Теплов С М, Берлин М А, Борисенко Е К* Переработка нефтяных газов с высоким содержанием сернистых соединений за рубежом Обзорн информ М ВНИИОЭНГ, 1986 Вып 22 (129) 43 с

75 *Мазгаров А М и др* Внедрение процесса очистки газов от сероводорода с получением элементарной серы//Нефтепереработка и нефтехимия 1983 №12 С 31

76 *Sublette K L, Jonson B* Тандем-механизм ускоряет обезвоживание нефти//Oil and Gas J 1986 N 20 P 62

77 *Садыков А Н, Дияров И Н, Харламов В А* Комплексная переработка природного битума Сб тезисов докладов Всесоюзной конференции по химии нефти Томск, 1988 С 18–19

78 *Калинин А А, Радченко Е Д, Каминский Э Ф* Методика определения потенциала светлых нефтепродуктов//Химия и технология топлив и масел 1981 № 5 С 6

79 *Мановян А К* Методы определения фракционного состава нефтей в области высоких температур кипения//Сб тезисов докладов Всесоюзной конференции по химии нефти Томск, АН СССР 1988 С 71–72

80 Annual book of ASTM standarts Part 23 Petroleum products and lubricants 1975

81 *Мановян А К* Картотека ректификационных колонн Экспресс-информация//Новости науки и техники нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности 1969 № 23

82 *Мановян А К* Разработка и исследование рациональных технологических схем и режимов современных и перспективных установок ректификации нефти и нефтепродуктов Дис д-ра техн наук 09 17 07 М МИНГиГП им И М Губкина, 1976 371 с

83 *Мановян А К, Скобло А И* К оценке фракционного состава нефтепродуктов по данным температурного режима ректификационных колонн АВТ//Химия и технология топлив и масел 1971 № 3 С 1

84 *Скобло А И, Одинцов О К, Мановян А К* Расчет температурного режима вакуумных колонн установок АВТ//Нефтепереработка и нефтехимия 1969 № 3 С 45

85 *Мановян А К, Одинцов О К, Скобло А И, Хачатурова Д А* Неконденсирующиеся газы вакуумной перегонки мазута//Химия и технология переработки нефти и газа 1969 № 3 С 7

86 *Одинцов О К, Мановян А К* Расчет выхода неконденсирующихся газов при вакуумной перегонке мазутов//Нефтепереработка и нефтехимия 1973 № 1 С 12.

87. *Мановян А. К.* Графоаналитический метод расчета трубопровода между печью и ректификационной колонной//Химия и технология топлив и масел. 1961. № 1. С. 48.

88. *Мановян А. К., Сул. Н. Хаджиев, Лозин В. В., Апринцев В. Л.* О классификации вакуумсоздающих систем промышленных АВТ//Исследование нефтей и нефтепродуктов. Процессы первичной их переработки. М.: Химия. Вып. XXXII. С. 88.

89. А. с. 1105496 СССР, АС01G 7/06. Способ получения дизельной фракции для депарафинизации//БИ. 1984. № 28. С. 69.

90. *Деменков В. Н.* Разработка новых схем фракционировки нефти и нефтяных углеводородов в сложных колоннах: Автореф. дис. ... техн. наук: 05.17.07. Уфа: Уфимский нефтяной институт, 1985. 105 с.

91. А. с. 413863 СССР, МКЛ^3 С10g 7/00. Способ первичной перегонки нефти//БИ. 1974. № 4. С. 175.

92. А. с. 438675 СССР, МКЛ^3 С10g 7/00. Способ первичной перегонки нефти//БИ. 1974. № 29. С. 73.

93. А. с. 732358 СССР, МКЛ^2 С10G 7/00. Способ первичной перегонки нефти//БИ. 1980. № 17. С. 110.

94. *Теляшев Г. Г., Арсланов Ф. А.* Влияние рецикла верхнего дистиллята вакуумной колонны в основную атмосферную колонну АВТ на отбор суммы светлых дистиллятов//Нефтепереработка и нефтехимия. 1987. № 4. С. 3.

95. *Одинцов О. К., Мановян А. К., Хачатурова Д. А.* Анализ работы вакуумных ступеней АВТ с различными схемами перегонки мазута//Исследование и ректификация нефтей и нефтепродуктов: Сб. научн. тр./Грозный: ГрозНИИ, 1973. Вып. XXVI. С. 78.

96. *Нестеров И. Д.* Разработка технологии фракционирования мазута для получения вакуумных дистиллятов глубокого отбора: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. Уфа: Уфимский нефтяной институт, 1990. 120 с.

97. А. с. 517620 СССР, МКЛ^2 С 10G 7/00. Способ вакуумной перегонки нефтяного сырья//БИ. 1976. № 22. С. 79.

98. А. с. 487494 СССР, МКЛ В 01D 7/00. Способ ректификации с водяным паром//БИ. 1975. № 37. С. 182.

99. *Мановян А. К., Одинцов О. К., Сучков Б. А. и др.* Исследование влияния водяного пара на показатели работы ректификационных колонн//Технология нефти, катализ и адсорбция на цеолитах: Сб. научн. тр. ГрозНИИ. М.: Химия, 1975. Вып. XXIX. С. 243.

100. *Мановян А. К., Хантыгова Л. И.* К вопросу о роли водяного пара в процессе вакуумной ректификации//Исследование нефтей и нефтепродуктов. Процессы первичной их переработки: Сб. научн. тр. ГрозНИИ. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. Вып. XXXII. С. 83.

101. *Burghardt A., Kedzerski S.* Chemie Stosowana//S.B.T.V. 1968. N 3. P. 287.

102. *Kuno M.* Водород объединяет установки первичной перегонки нефти и гидроочистки//Hydrocarbon processing. 1981. N 9. P. 124.

103. Патент США 4676888, С10G 11/00. Способ конверсии углеводородов.

104. А. с. 1447840 А1 СССР, С10G 57/00. Способ переработки нефти//БИ. 1988. № 48. С. 117.

105. А. с. 1376555 А1 СССР, МКИ В01J 7/24. Способ получения сырья для каталитического крекинга//БИ. 1988. № 7. С. 258.

106. А. с. 1011142 СССР, МКЛ В01D 3/32. Тепломассообменный аппарат//БИ. 1983. № 14. С. 17.

107. А. с. 1039536 СССР, МКЛ^2 В01 53/20. Насадочная колонна//БИ. 1983. № 33. С. 18.

108. *Богатых К. Ф.* Углубление первичной переработки нефти на основе новых, перекрестноточных насадочных ректификационных колонн: Дис. ... д-ра техн. наук: 05.13.07. Уфа: Уфимский нефтяной институт, 1989. 350 с.

109. А. с. 175921 СССР, МКЛ[2] B01d, 12a 5. Вихревая ректификационная тарелка//БИ. 1969. № 21. С. 9.

110. *Мановян А. К., Гайванский Е. А.* Гидродинамические тепло- и массообменные показатели тарелки из вихревых элементов//Химия и технология топлив и масел. 1974. № 3. С. 42.

111. *Гайванский Е. А., Зыков Д. Д., Мановян А. К. и др.* Исследование работы наклонно-противоточной контактной тарелки//Химия и технология топлив и масел. 1980. № 9. С. 15.

112. *Мановян А. К., Кашперская Л. С.* Формулы для расчета среднего к. п. д. ректификационных тарелок//Нефтепереработка и нефтехимия. 1970. № 7. С. 5.

113. *Jones P.* The Presence of Trace Elements in Crude Oiles and Allied Substances//Quarterly Journal of Technical Papers. 1988. April. London.

114. Химия и технология топлив и масел. № 4. 1988. С. 7.

115. *Вишнякова Т. П., Голубева И. А., Крылов И. Ф., Лыков О. П.* Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистиллятных топлив. М.: Химия, 1990. 192 с.

116. *Гуреев А. А., Жоров Ю. М., Смидович Е. В.* Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия, 1981. 224 с.

117. *Покровский Г. П.* Топлива, смазочные материалы и охлаждающие жидкости. М.: Машиностроение, 1985. 200 с.

118. Материалы международного конгресса "Гелий-94"//Химическое и нефтяное машиностроение. 1995. № 2. С. 1–45.

119. Физический энциклопедический словарь. М.: Энциклопедия, 1984 944 с.

Учебное издание для вузов

М а н о в я н Андраник Киракосович

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ПРИРОДНОГО ГАЗА

Редактор *О.А. Черткова*
Технический редактор *А.Л. Шелудченко*
Корректор *М.В. Черниховская*

ИБ № 3157

Подписано в печать 15 11 00 Формат 60x88 $^{1}/_{16}$
Бумага газетная Гарнитура Таймс Печать офсетная
Печ. л. 35,5 Усл. кр.-отт. 35,5 Уч.-изд. л. 38,74
Тираж 2600 экз. Заказ 7134 С 31.
Изд. № 4212 ЛР № 010172 от 17.01.97

ФГУП ордена "Знак Почета" издательство "Химия".
107076, Москва, Стромынка 21, корп. 2
тел. 268-29-76

Отпечатано в Производственно-издательском комбинате ВИНИТИ.
140010, г. Люберцы Московской обл., Октябрьский пр-т 403
Тел. 554-21-86