S. A. Akhmetov, T. P. Serikov,
I. R. Kuzeev, M. I. Bayazitov

for higher schools

TECHNOLOGY AND EQUIPMENT OF OIL AND GAS REFINING PROCESSES

Edited by S. A. Akhmetov

Admitted by the Teaching and Methodic Association of the higher Educational Institutions of the Russian Federation in Oil and Gas Education as a manual for traning diploma specialists in the following directions: 657300 «Oil and Gas Equipment and Facilities», 551800 «Technological machines and Equipment», 250400 «Chemical Technology of Natural Entrgy Bearing Sources and Hydrocarbon Materials»

St Petersburg • Nedra • 2006

С. А. Ахметов, Т. П. Сериков,
И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов

для высшей школы

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

Под ред. С. А. Ахметова

Допущено учебно-методическим объединением вузов Российской Федерации по нефтегазовому образованию в качестве учебного пособия для подготовки дипломированных специалистов по направлениям 657300 «Оборудование и агрегаты нефтегазового производства», 551800 «Технологические машины и оборудование» и специальности 250400 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов»

Санкт–Петербург • Недра • 2006

УДК 665:63.048
ББК 35.514
Т38

Рецензенты:
директор ГУП «Институт нефтехимпереработки» Академии наук РБ,
доктор технических наук, профессор
Э. Г. Теляшев;
действительный член Академии наук РБ, доктор технических наук,
профессор кафедры «Технология нефтяного аппаратостроения» УГНТУ
А. В. Бакиев

Ахметов С. А. и др.
Т38 Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа: Учебное пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов; Под ред. С. А. Ахметова. — СПб.: Недра, 2006. — 868 с.; ил.
ISBN

В книге рассмотрены современное состояние развития нефтегазового комплекса мира и России; основы химии нефти и нефтепродуктов; химмотологии моторных топлив; теоретические основы и технология основных процессов, применяемых на современных нефтеперерабатывающих заводах, современное состояние и актуальные проблемы нефтепереработки. Показано аппаратурное оснащение технологических установок и приведены сведения о принципах их работы.

Для студентов вузов, инженерно-технических и научных работников нефтеперерабатывающей отрасли нефтегазоперерабатывающего комплекса.

УДК 665:63.048
ББК 35.514

ISBN

© Ахметов С. А., Сериков Т. П.,
Кузеев И. Р., Баязитов М. И., 2006
© Оформление. ООО «ДизайнПолиграф-Сервис», 2006

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 14

Глава 1. Основы физикохимии нефти и нефтепродуктов 15

1.1. Современное состояние нефтегазового комплекса мира и России 15

1.2. Краткие сведения о химическом составе нефти и ее фракций 19

1.2.1. Элементный и фракционный состав нефти 19

1.2.2. Химический состав и распределение групповых углеводородных компонентов по фракциям нефти 21

1.2.3. Классификация нефтей 33

1.2.4. Производственно-проектная оценка и основные направления переработки нефтей и газоконденсатов 35

1.2.5. Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов и газов 37

1.3. Основные требования к качеству товарных нефтепродуктов 39

1.3.1. Автомобильные и авиационные бензины 41

1.3.2. Дизельные топлива 51

1.3.3. Реактивные топлива 58

1.3.4. Газотурбинные топлива 64

1.3.5. Котельные топлива 66

1.3.6. Основные химмотологические требования к нефтяным маслам 67

1.3.7. Основные требования к некоторым нетопливным нефтепродуктам 77

Глава 2. Аппаратурное оформление процессов нефтегазопереработки 81

2.1. Общие положения 81

2.2. Колонное оборудование, устройство и предъявляемые требования 82

2.3. Теплообменное оборудование 97

2.3.1. Классификация теплообменных аппаратов и предъявляемые к ним требования 97

2.3.2. Кожухотрубчатые теплообменные аппараты, их типы и конструктивное исполнение 99

2.3.3. Аппараты воздушного охлаждения 120

2.3.4. Теплообменные аппараты типа «труба в трубе» 123

2.3.5 Погружные аппараты 125

2.3.6. Оросительные аппараты 127
2.3.7. Пластинчатые теплообменники 127
2.3.8. Спиральные теплообменные аппараты 132
2.3.9. Пластинчато-ребристые теплообменники 137
2.3.10. Нагревающие и охлаждающие агенты 142
2.4. Технологические печи 146
2.4.1. Назначение, принцип действия и классификация трубчатых печей 146
2.4.2. Показатели работы печей 154
2.4.3. Оборудование трубчатых печей и особенности его эксплуатации 155
2.4.4. Особенности конструкций печей для различных технологических процессов 191
2.5. Резервуары и емкостное оборудование 206
2.6. Трубопроводные системы и арматура 225
2.6.1. Общие сведения о трубопроводах 225
2.6.2. Компоновка трубопроводных систем 227
2.6.3. Опоры основных трубопроводов 236
2.6.4. Опоры сопутствующих трубопроводов 237
2.6.5. Назначение и классификация трубной арматуры: запорная, регулирующая и предохранительные устройства 239
2.6.5.1. Классификация трубной арматуры 239
2.6.5.2. Условные обозначения трубной арматуры 241
2.6.5.3. Способы присоединения арматуры к трубопроводу 246
2.6.5.4. Задвижки 248
2.6.5.5. Вентили 263
2.6.5.6. Краны 277
2.7. Машинное оборудование 287
2.7.1. Общие сведения о насосах и компрессорах 287
2.7.2. Классификация насосов 289
2.7.3. Центробежные насосы 297
2.7.4. Устройство и принцип действия центробежных насосов 304
2.7.5. Область применения и классификация компрессоров 306
2.8. Конструкционные материалы, применяемые для изготовления оборудования нефтегазопереработки 319
2.8.1. Требования, предъявляемые к конструкционным материалам для технологической аппаратуры и их выбор . . 319
2.8.2. Основные конструкционные материалы 325
2.8.2.1. Сталь 325
2.8.2.1.1. Углеродистые стали 327

2.8.2.1.2. Легированные стали 330
2.8.2.1.3. Марки сталей, рекомендуемых для сварных аппаратов 334
2.8.2.1.4. Листовая сталь 335
2.8.2.1.5. Биметалл 342
2.8.2.2. Чугун 343
2.9. Обеспечение безопасного технического состояния оборудования 353
2.9.1. Гидравлическое (пневматическое) испытание сосудов 353
2.9.2. Гидравлическое испытание трубопроводов на прочность и плотность 356
2.9.3. Пневматическое испытание трубопроводов на прочность и плотность 358
2.9.4. Проведение неразрушающего контроля 359
2.9.5. Определение остаточного ресурса сосудов и аппаратов 366
2.9.5.1. Прогнозирование ресурса аппаратов, подвергающихся коррозии и изнашиванию (эрозии) 366
2.9.5.2. Прогнозирование ресурса аппаратов при циклических нагрузках 368
2.9.5.3. Прогнозирование ресурса аппаратов по изменению механических характеристик металла 369
2.9.5.4. Прогнозирование ресурса сосуда, работающего в условиях ползучести материала 370
2.9.5.5. Прогнозирование ресурса сосудов по критерию хрупкого разрушения 372

Глава 3. Теоретические основы и технология процессов первичной переработки нефти и газов 377
3.1. Научные основы и технология процессов подготовки нефти и горючих газов к переработке 377
3.1.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах 377
3.1.2. Обессоливание нефтей на НПЗ 382
3.1.3. Подготовка горючих газов к переработке 391
3.2. Теоретические основы процессов перегонки нефти и газов 396
3.2.1. Общие сведения о перегонке и ректификации нефти и газов 396
3.2.2. Особенности нефти как сырья процессов перегонки 401
3.2.3. Способы регулирования температурного режима ректификационных колонн 403
3.2.4. Выбор давления и температурного режима в ректификационной колонне 406
3.2.5. Особенности перегонки с водяным паром 408

3.2.6. Классификация ректификационных колонн и их контактных устройств . . . 410
3.2.7. Конденсационно-вакуумсоздающие системы вакуумных колонн . . . 417
3.3. Современные промышленные установки перегонки нефти и газов . . . 420
3.3.1. Типы промышленных установок . . . 420
3.3.2. Блок атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6 . . . 421
3.3.3. Блок вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6 . . . 425
3.3.4. Блок стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ-АВТ-6 . . . 428
3.3.5. Особенности технологии вакуумной перегонки мазута по масляному варианту . . . 431
3.3.6. Вакуумная (глубоковакуумная) перегонка мазута в насадочных колоннах . . . 433
3.3.7. Перекрестноточные насадочные колонны для четкого фракционирования мазута с получением масляных дистиллятов . . . 437
3.3.8. Особенности технологий фракционирования газоконденсатов . . . 439
3.3.9. Фракционирование углеводородных газов нефтепереработки . . . 443
3.4. Оборудование электрообессоливающих установок . . . 449
3.5. Вакуумсоздающие системы и оборудование . . . 456
3.5.1. Общие положения . . . 456
3.5.2. Конструктивные и технологические особенности пароэжекторных вакуум-насосов установок АВТ . . . 456
3.5.3. Требования, предъявляемые к вакуумсоздающим системам и основные тенденции конструктивного оформления вакуум-насосов . . . 459
3.5.4. Некоторые аспекты эксплуатации и совершенствования вакуумсоздающих систем . . . 461

Глава 4. Теоретические основы и технология производства смазочных масел . . . 465
Введение . . . 465
4.1. Основные понятия и определения экстракционных процессов . . . 466
4.2. Теоретические основы экстракционных процессов очистки масел . . . 472

4.2.1. Основы молекулярной теории растворов 472
4.2.2. Классификация растворителей 475
4.2.3. Растворяющие и избирательные свойства растворителей 477
4.3. Технология процесса пропановой деасфальтизации гудрона 484
4.3.1. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов пропановой деасфальтизации 487
4.3.2. Принципиальные технологические схемы установок деасфальтизации пропаном 491
4.3.3. Процесс пропановой деасфальтизации с регенерацией растворителя в сверхкритических условиях 493
4.4. Технология процессов селективной очистки масляных фракций и деасфальтизаторов 496
4.4.1. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов очистки масел селективными растворителями 496
4.4.2. Принципиальные технологические схемы селективной очистки масел 504
4.4.3. Отличительные особенности установки селективной очистки масел N-метилпирролидоном 508
4.5. Технология процессов депарафинизации рафинатов кристаллизацией 509
4.5.1. Основные закономерности застывания и кристаллизации углеводородных компонентов сырья депарафинизации 510
4.5.2. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов депарафинизации 516
4.5.3. Принципиальная технологическая схема установки двухступенчатой депарафинизации в растворе кетон-толуол 521
4.5.4. Разновидности процессов депарафинизации экстрактной кристаллизацией 529
4.6. Краткие сведения о прочих процессах депарафинизации 531
4.6.1. Процесс цеолитной депарафинизации «Парекс» 531
4.6.2. Карбамидная депарафинизация 532
4.6.3. Процессы микробиологической депарафинизации 535
4.7. Краткие сведения о прочих физико-химических процессах очистки масел 535
4.7.1. Процессы адсорбционной очистки масел 535
4.7.2. Кислотная очистка масел 538
4.8. Оборудование производств смазочных масел 539

4.8.1. Оборудование установок депарафинизации масел 539
4.8.2. Оборудование установок селективной очистки масел 551

Глава 5. Теоретические основы, технология и оборудование термических процессов переработки нефтяного сырья 555
5.1. Типы и назначение термических процессов 555
5.2. Теоретические основы термических процессов переработки нефтяного сырья 556
5.2.1. Основы химической термодинамики термических реакций углеводородов 556
5.2.2. Основные положения механизма термических реакций нефтяного сырья 564
5.2.3. Химизм газофазного термолиза нефтяного сырья 569
5.2.4. Краткая характеристика сырья термодеструктивных процессов 574
5.2.5. Основные закономерности жидкофазного термолиза нефтяных остатков 576
5.2.6. Влияние качества сырья и технологических параметров на процесс термолиза нефтяных остатков 579
5.3. Технология современных термических процессов переработки нефтяного сырья 583
5.3.1. Термический крекинг дистиллятного сырья 583
5.3.2. Установки висбрекинга тяжелого сырья 587
5.3.3. Установки замедленного коксования 591
5.3.4. Особенности технологии производства игольчатого кокса 599
5.3.5. Процессы получения нефтяных пеков термоконденсацией остатков 600
5.3.6. Установки пиролиза нефтяного сырья 604
5.3.7. Производство технического углерода 610
5.3.8. Производство нефтяных битумов 614
5.4. Особенности эксплуатации оборудования термических процессов 617

Глава 6. Теоретические основы, технология и оборудование каталитических гетеролитических процессов переработки нефти и газов 627
6.1. Общие сведения о катализе и катализаторах 627
6.2. Адсорбция и катализ 633
6.3. Энергетика и химическая природа катализа 635
6.4. Технология процесса каталитического крекинга 641
6.4.1. Значение и назначение процесса 641

6.4.2. Сырье каталитического крекинга 642
6.4.3. Подготовка (облагораживание) сырья каталитического крекинга 645
6.4.4. Катализаторы крекинга 649
6.4.5. Механизм и химизм каталитического крекинга 657
6.5. Основы управления процессом каталитического крекинга 665
6.5.1. Технологические параметры 665
6.5.2. Типы реакторов 667
6.5.3. Влияние оперативных параметров на материальный баланс и качество продуктов крекинга 670
6.5.4. Технологическая схема установки каталитического крекинга с прямоточным лифт-реактором 671
6.6. Современные и перспективные процессы каталитического крекинга 674
6.7. Синтез высокооктановых компонентов бензинов из газов каталитического крекинга 676
6.7.1. Каталитическое С-алкилирование изобутана олефинами 677
6.7.2. Каталитическое О-алкилирование метанола изобутиленом 688
6.8. Оборудование каталитических процессов переработки нефтяного сырья 694
6.8.1. Реакторы установок каталитического крекинга 694
6.8.1.1. Аппараты установок с циркулирующим шариковым катализатором 696
6.8.1.2. Аппараты установок с кипящим (псевдоожиженным) слоем пылевидного катализатора 703
6.8.2. Реакторы каталитического алкилирования 717

Глава 7. Теоретические основы и технология каталитических гомолитических процессов нефтепереработки 719
7.1. Теоретические основы и технология процессов паровой каталитической конверсии углеводородов 719
7.2. Окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса) 724
7.3. Окислительная демеркаптанизация сжиженных газов и бензиново-керосиновых фракций 727

Глава 8. Теоретические основы и технология гидрокаталитических процессов переработки нефтяного сырья 731
8.1. Классификация, назначение и значение гидрокаталитических процессов 731

8.2. Теоретические основы и технология процессов каталитического риформинга . . . 733
8.2.1. Химизм и термодинамика процесса . . . 734
8.2.2. Катализаторы и механизм их каталитического действия . . . 737
8.2.3. Основы управления процессом . . . 740
8.2.4. Промышленные установки каталитического риформинга . . . 749
8.2.5. Установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора . . . 751
8.2.6. Установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора . . . 753
8.3. Каталитическая изомеризация пентан-гексановой фракции бензинов . . . 755
8.3.1. Теоретические основы . . . 755
8.3.2. Основные параметры процесса . . . 757
8.3.3. Установки изомеризации фракции н. к. – 62 °С . . . 757
8.4. Теоретические основы и технология каталитических гидрогенизационных процессов облагораживания нефтяного сырья . . . 760
8.4.1. Краткие сведения об истории развития гидрогенизационных процессов . . . 760
8.4.2. Химизм, термодинамика и кинетика реакций гидрогенолиза гетероорганических соединений сырья . . . 762
8.4.3. Катализаторы гидрогенизационных процессов и механизм их действия . . . 766
8.4.4. Основы управления гидрогенизационными процессами . . . 771
8.4.5. Промышленные процессы гидрооблагораживания дистиллятных фракций . . . 774
8.4.6. Процессы гидрооблагораживания нефтяных остатков . . . 780
8.5. Каталитические процессы гидрокрекинга нефтяного сырья . . . 783
8.5.1. Особенность химизма и механизма реакций гидрокрекинга. Катализаторы процесса . . . 784
8.5.2. Основные параметры процессов гидрокрекинга . . . 788
8.5.3. Гидрокрекинг бензиновых фракций . . . 790
8.5.4. Новые технологические процессы производства автобензинов с ограниченным содержанием бензола и олефинов . . . 791
8.5.5. Процессы селективного гидрокрекинга . . . 793
8.5.6. Гидрогенизация керосиновых фракций . . . 794
8.5.7. Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля . . . 796
8.5.8. Гидрокрекинг вакуумного дистиллята при 15 МПа . . . 798

8.5.9. Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья 801
8.5.10. Гидрокрекинг остаточного сырья 802
8.5.11. Некаталитические гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков (гидровисбрекинг, гидропиролиз, дина-крекинг, донорно-сольвентный крекинг) 803
8.5.12. Краткие сведения об экстракционных процессах облагораживания моторных топлив 806
8.6. Особенности конструкций технологического оборудования гидрокаталитических процессов 807
8.6.1. Реакторы гидроочистки дизельных топлив. 808
8.6.2. Реакторы каталитического риформинга. 812

Глава 9. Современное состояние и актуальные проблемы нефтепереработки 815
9.1. Краткая характеристика и классификация НПЗ 815
9.2. Основные принципы проектирования НПЗ. 819
9.3. Современные проблемы технологии переработки нефтяных остатков в моторные топлива 823
9.4. Основные принципы углубления переработки нефти и поточные схемы нефтеперерабатываюших заводов топливного профиля 829
9.5. Проблемы экологизации технологии в нефтепереработке 840
9.6. Основные тенденции и современные проблемы производства высококачественных моторных топлив 847
9.7. Современное состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России 859

Рекомендуемая литература 868

ПРЕДИСЛОВИЕ

Наступившее столетие ставит перед человечеством исключительно серьезную глобальную проблему, связанную с истощением извлекаемых запасов нефтяного сырья. В настоящее время в мире ежегодно добывается и перерабатывается более 3 млрд т нефти и 2,5 трлн $м^3$ природного газа при их оставшихся запасах около 140 млрд т и 155 трлн $м^3$ соответственно. Одновременно во всем мире ужесточаются экологические требования к качеству выпускаемых нефтегазопродуктов. Поэтому должны расширяться производства высооктановых автобензинов с ограниченным содержанием ароматических углеводородов, дизельных топлив со сверхнизким содержанием серы, высокоиндексных смазочных масел и др. В этой связи нефтепереработка должна переориентироваться на более эффективную, экологически и технологически безопасную, энергосберегающую и глубокую переработку нефтяного сырья и рациональное использование нефтепродуктов, прежде всего высококачественных моторных топлив.

России после распада СССР досталось 26 морально и физически устаревших НПЗ с отсталой технологией, низкой глубиной переработки нефти, слабой оснащенностью вторичными, прежде всего каталитическими, процессами и сильно изношенным оборудованием. Задачи, стоящие перед отечественной нефтегазоперерабатывающей отраслью в области углубления переработки углеводородного сырья, повышения качества выпускаемых нефтепродуктов и обеспечения надежности оборудования и безопасности технологических процессов, требуют от специалистов-нефтегазопереработчиков глубоких знаний теории, передовой технологии и оборудования процессов НПЗ.

Учебное пособие предназначено для студентов высших учебных заведений нефтегазового профиля, обучающихся по специальностям: 250400 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» и 171700 «Оборудование нефтегазопереработки».

Книга будет полезна для повышения квалификации инженеров-технологов и инженеров-механиков, для подготовки бакалавров, магистров и кандидатов наук, для сотрудников научно-исследовательских и проектных институтов в области нефтегазопереработки.

Глава 1

ОСНОВЫ ФИЗИКОХИМИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

1.1. Современное состояние нефтегазового комплекса мира и России

Трудно представить современную мировую экономику без энергии, транспорта, света, связи, радио, телевидения, вычислительной техники, средств автоматизации, космической техники и т. д., основой развития которых является топливно-энергетический комплекс (ТЭК). Уровень развития ТЭК отражает социальный и научно-технический прогресс и часто определяет политику государства.

Экономически наиболее значимой составной частью ТЭК ныне является нефтегазовый комплекс (НГК). НГК включает нефтегазодобывающую, нефтегазоперерабатывающую, нефтегазохимическую отрасли промышленности, а также различные отрасли транспорта (трубопроводный, железнодорожный, водный, морской и др.) нефти, газоконденсата, природного газа и продуктов их переработки.

Нефть и газ – уникальные и исключительно полезные ископаемые. Продукты их переработки применяют практически во всех отраслях промышленности, на всех видах транспорта, в военном и гражданском строительстве, сельском хозяйстве, энергетике, в быту и т. д. Из нефти и газа вырабатывают разнообразные химические материалы, такие как пластмассы, синтетические волокна, каучуки, лаки, краски, дорожные и строительные битумы, моющие средства и многое другое. Не зря нефть называют «черным золотом».

Ресурсы и месторождения нефти. Мировые извлекаемые запасы нефти оцениваются в 141,3 млрд т (табл. 1.1). Этих запасов при нынешних объемах добычи нефти хватит на 42 года. Из них 66,4 % расположено в странах Ближнего и Среднего Востока. Для этого региона характерно не только наличие огромных запасов нефти, но и концентрация их преимущественно на уникальных (более 1 млрд т) и гигантских (от 300 млн до 1 млрд т) месторождениях с исключительно высокой продуктивностью скважин. Среди стран этого региона первое место в мире по этому показателю занимает Саудовская Аравия, где сосредоточено более четверти мировых запасов нефти. Огромными запасами нефти в этом регионе обладают Ирак, Иран, Кувейт и Абу-Даби – арабские страны, каждая из которых владеет почти десятой частью ее мировых запасов.

Таблица 1.1 – **Доля отдельных регионов и стран в мировых извлекаемых запасах и добыче нефти и газа в 2002 г. (%)**

Регионы и страны	Нефть		Газ	
	Запасы	Добыча	Запасы	Добыча
Мир	100 ($141{,}3 \cdot 10^9$ т)	100 ($3{,}37 \cdot 10^9$ т)	100 ($154{,}9 \cdot 10^{12}$ м^3)	100 ($2{,}45 \cdot 10^{12}$ м^3)
Америка	***14,52***	***25,51***	***12,72***	***34,53***
США	2,10	8,64	3,06	21,68
Канада	0,47	3,02	1,12	7,31
Венесуэла	7,55	4,49	2,69	1,34
Мексика	2,61	4,47	–	2,00
Бразилия	0,82	1,67	–	–
Западная Европа	***1,66***	***9,47***	***2,90***	***11,26***
Великобритания	0,48	3,73	0,49	4,36
Норвегия	0,92	4,77	0,81	2,21
Нидерланды	–	–	1,14	2,92
Восточная Европа и бывший СССР	***5,68***	***11,93***	***36,60***	***30,27***
Россия	4,71	9,59	31,08	24,8
Казахстан	0,53	1,00	–	–
Азербайджан	0,11	0,41	–	–
Туркменистан	0,05	0,21	1,85	1,39
Узбекистан	0,06	0,23	1,21	2,06
Украина	0,04	0,11	–	–
Румыния	0,09	0,18	–	0,90
Ближний Восток	***66,47***	***31,85***	***33,90***	***8,39***
Саудовская Аравия	25,13	11,86	3,90	2,14
Иран	8,70	5,46	14,85	2,34
Ирак	10,9	3,81	–	–
Кувейт	9,11	2,62	1,0	–
Абу-Даби	8,94	2,82	4,0	–
Африка	***6,90***	***10,34***	***7,20***	***4,96***
Ливия	2,86	3,37	0,85	0,31
Нигерия	2,33	3,01	2,27	0,33
Алжир	0,89	1,20	2,92	3,49
Египет	0,29	1,20	–	–

Продолжение таблицы 1.1

Регионы и страны	Нефть		Газ	
	Запасы	Добыча	Запасы	Добыча
Ангола	0,53	1,10	–	–
Страны АТР *	***4,24***	***10,85***	***6,:7***	***10,60***
Китай	2,33	4,80	0,88	1,10
Индонезия	0,48	1,88	1,32	2,80
Австралия	0,29	1,04	–	–
Малайзия	0,29	1,02	1,49	1,69
Индия	0,47	0,(6	–	–

* АТР – Азиатско-Тихоокеанский регион.

Второе место среди регионов мира занимает Американский континент – 14,5 % мировых извлекаемых запасов нефти. Наиболее крупными запасами нефти обладают Венесуэла, Мексика, США, Аргентина и Бразилия. Извлекаемые запасы нефти в Африке составляют 6,9 %, в т.ч. в Ливии – 2,9, Нигерии – 2,3 и Алжире – 0,9 %.

В Западной Европе крупные месторождения нефти и газа расположены в акватории Северного моря, главным образом в британских (0,5 млрд т) и норвежских (1,5 млрд т) территориях.

В Азиатско-Тихоокеанском регионе промышленными запасами нефти обладают Китай (2,35 %), Индонезия (0,5 %), Индия, Малайзия и Австралия (в сумме 1 % от мировых).

Восточно-Европейские бывшие социалистические страны и бывший СССР владеют 5,8 % извлекаемых запасов нефти, в т.ч. бывший СССР – 5,6, Россия – 4,76 %, т.е. 6,64 млрд т.

Ресурсы и месторождения природного газа. Мировые извлекаемые запасы природного газа оцениваются в 154,9 трлн м^3. Ресурсов газа при нынешних темпах его добычи хватит на 63,1 года. По разведанным запасам природного газа первое место в мире занимает Россия – 31 %. Одна треть общемировых его запасов приходится на Ближний и Средний Восток, где он добывается преимущественно попутно с нефтью, т.е. на страны, обладающие крупными месторождениями нефти: Иран (14,9 % от общемировых запасов – 2-е место в мире), Абу-Даби (4,0 %), Саудовская Аравия (3,9 %) и Кувейт (1,0 %).

В Азиатско-Тихоокеанском регионе значительными ресурсами газа обладают Индонезия, Малайзия и Китай.

Достаточно большие запасы (7,2 %) газа размещены в Африке, прежде всего в таких странах, как Алжир (2,9 %), Нигерия (2,2 %) и Ливия (0,9 %).

На американском континенте обнаружено 12,7 % от общемировых запасов природного газа, в т.ч. США – 3,1 % (5-е место), Венесуэла – 2,7 %, Канада – 1,1 %.

Западная Европа обладает 2,9 % от мировых запасов природного газа, в т.ч. Норвегия – 0,8 %, Нидерланды – 1,1 % и Великобритания – 0,5 %.

Добыча нефти. Главные нефтедобывающие регионы мира – страны, обладающие крупными ресурсами нефти. По объему добычи нефти первые места в мире занимали до 1974 г. – США, затем до 1989 г. – бывший СССР, а с 1995 по 2000 гг. – Саудовская Аравия. Как видно из табл. 1.1, в настоящее время Россия по этому показателю занимает 1-е место в мире. В десятку крупных нефтедобывающих стран мира (добывающих более 100 млн т/г) входят еще Иран, Китай, Норвегия, Венесуэла, Мексика, Ирак, Великобритания, Ливия, Канада и Нигерия.

В 2005 г. добыча нефти в некоторых странах бывшего СССР составила (в млн т): Казахстан – 61, Азербайджан – 22, Туркмения – 9,5.

Как видно из табл. 1.2, Россия с начала нового столетия интенсивно наращивает добычу нефти, несмотря на ограниченность ее запасов (~7 млрд т).

Таблица 1.2. – **Динамика добычи нефти и газа в России в 2000–2005 гг.**

	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Нефть, млн т	324	348	380	422	459	470
Газ, млрд $м^3$	583	580	595	604	623	641

Россия, экспортируя более половины произведенной нефти, все более становится нефтегазосырьевым придатком развитых стран. Большинство отечественных месторождений нефти ныне находится на стадии исчерпания активных рентабельных запасов. Непрерывно растет обводненность нефтяных месторождений, которая в среднем по России составляет 82 %. Низок среднесуточный дебит одной скважины (около 7 т), только высокая цена нефти на мировом рынке позволяет временно считать такие дебиты рентабельными. Высока изношенность оборудования нефтегазового комплекса страны. В ближайшем будущем Россия обречена работать с трудно извлекаемыми и малодебитными месторождениями нефти. Из-за недальновидного свертывания геолого-разведочных работ очень мала вероятность ввода в разработку новых крупных, типа Западно-сибирских, высокодебитных месторождений в ближайшие

два-три десятилетия. В этой связи нельзя считать оправданной проводящуюся руководством страны и нефтяными компаниями политику резкого ускорения темпов добычи нефти без компенсации восполнения ее ресурсов, что приведет к хищнической выработке остаточных запасов и серьезным негативным последствиям для экономики следующих поколений россиян. Назрела необходимость для законодательного установления ограничительных квот как на добычу, так и экспорт нефти и газа.

Добыча природного газа. По объемам добычи газа в мире со значительным отрывом от других стран лидируют бывший СССР и США. В число крупных газодобывающих стран мира входят Канада, Великобритания, Индонезия, Нидерланды, Алжир, Норвегия, Иран, Мексика и Узбекистан.

Динамика добычи природного газа в России в 2000–2005 гг. приведена в табл. 1.2, откуда следует, что производство газа, который по сравнению с нефтью значительно менее исчерпан, непрерывно возрастает и достигло 641 млрд м^3. Разумеется, такие высокие объемы газодобычи в стране, в отличие от нефтяной отрасли, экономически оправданы, поскольку обоснованы исключительно большими его ресурсами.

1.2. Краткие сведения о химическом составе нефти и ее фракций

1.2.1. Элементный и фракционный состав нефти

Нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жидкость легче воды от светло-коричневого до черного цвета со специфическим запахом.

С позиций химии нефть – сложная исключительно многокомпонентная взаиморастворимая смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов. По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. Поэтому обсуждение можно вести лишь о составе, молекулярном строении и свойствах «среднестатистической» нефти. Менее всего колеблется элементный состав нефтей: 82,5...87 % углерода; 12,5...14,5 % водорода; 0,05...0,35, редко до 0,7 % кислорода; до 1,8 % азота и до 5,3, редко до 10 % серы. Кроме названных, в нефтях обнаружены в незначительных количествах очень многие элементы, в т.ч. металлы (Ca, Mg, Fe, Al, Si, V, Ni, Na и др.).

Поскольку нефть и нефтепродукты представляют собой многокомпонентную непрерывную смесь углеводородов и гетероатомных соеди-

нений, то обычными методами перегонки не удается разделить их на индивидуальные соединения со строго определенными физическими константами, в частности температурой кипения при данном давлении. Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами. В условиях лабораторной или промышленной перегонки отдельные нефтяные фракции отгоняются при постепенно повышающейся температуре кипения. Следовательно, нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами начала кипения (н. к.) и конца кипения (к. к.). При исследовании качества новых нефтей (т. е. составлении технического паспорта нефти) их фракционный состав определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками (например, на АРН-2 по ГОСТ 11011–85). Это позволяет значительно улучшить четкость погоноразделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура – выход фракций в % мас., (или % об.). Отбор фракций до 200 °С проводится при атмосферном давлении, а более высококипящих – под вакуумом во избежание термического разложения. По принятой методике от начала кипения до 300 °С отбирают 10-градусные, а затем 50-градусные фракции до температуры к. к. 475...550 °С. Таким образом, фракционный состав нефтей (кривая ИТК) показывает потенциальное содержание в них отдельных нефтяных фракций, являющихся основой для получения товарных нефтепродуктов (автобензинов, реактивных и дизельных топлив, смазочных масел и др.). Для всех этих нефтепродуктов соответствующими ГОСТами нормируется определенный фракционный состав. Нефти различных месторождений значительно различаются по фракционному составу, а следовательно, по потенциальному содержанию дистиллятов моторных топлив и смазочных масел. Большинство нефтей содержит 15...25 % бензиновых фракций, выкипающих до 180 °С, 45...55 % фракций, перегоняющихся до 300...350 °С. Известны месторождения легких нефтей с высоким содержанием светлых (до 350 °С). Так, самотлорская нефть содержит 58 % светлых, а в нефти месторождения Серия (Индонезия) их содержание достигает 77 %. Газовые конденсаты Оренбургского и Карачаганакского месторождений почти полностью (85...90 %) состоят из светлых. Добываются также очень тяжелые нефти, в основном состоящие из высококипящих фракций. Например, в нефти Ярегского месторождения (Республика Коми), добываемой шахтным способом, отсутствуют фракции, выкипающие до 180 °С, а выход свет-

лых составляет всего 18,8 %. Подробные данные о фракционном составе нефтей бывшего СССР имеются в четырехтомном справочнике «Нефти СССР».

1.2.2. Химический состав и распределение групповых углеводородных компонентов по фракциям нефти

Наиболее важный показатель качества нефти, определяющий выбор метода переработки, ассортимент и эксплуатационные свойства получаемых нефтепродуктов, – химический состав и его распределение по фракциям. В исходных (нативных) нефтях содержатся в различных соотношениях все классы углеводородов, кроме непредельных (алкенов) соединений: парафиновые (алканы), нафтеновые (циклоалканы), ароматические (арены) и гибридные – парафино-нафтено-ароматические.

Парафиновые углеводороды (алканы). Парафиновые углеводороды – алканы C_nH_{2n+2} – составляют значительную часть групповых компонентов нефтей и природных газов всех месторождений. Общее содержание их в нефтях составляет 25...35 % мас. (не считая растворенных газов) и только в некоторых парафиновых нефтях, например типа Мангышлакской, Озек-Суатской, достигает до 40...50 % мас. Наиболее широко представлены в нефтях алканы нормального строения и изоалканы преимущественно монометилзамещенные с различным положением метильной группы в цепи. С повышением молекулярной массы фракций нефти содержание в них алканов уменьшается. Попутные нефтяные и природные газы практически полностью, а прямогонные бензины чаще всего на 60...70 % состоят из алканов. В масляных фракциях их содержание снижается до 5...20 % мас.

Газообразные алканы. Алканы C_1–C_4: метан, этан, пропан, бутан и изобутан, а также 2,2-диметилпропан при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии. Все они входят в состав природных, газоконденсатных и нефтяных попутных газов.

Природные газы добывают с чисто газовых месторождений. Они состоят в основном из метана (93...99 % мас.) с небольшой примесью его гомологов, неуглеводородных компонентов: сероводорода, диоксида углерода, азота и редких газов (He, Ar и др.). Газы газоконденсатных месторождений и нефтяные попутные газы отличаются от чисто газовых тем, что метану в них сопутствуют в значительных концентрациях его газообразные гомологи C_2–C_4 и выше. Поэтому они получили название жирных газов. Из них получают легкий газовый бензин, который

является добавкой к товарным бензинам, а также сжатые жидкие газы в качестве горючего. Этан, пропан и бутаны после разделения служат сырьем для нефтехимии.

Жидкие алканы. Алканы от C_5 до C_{15} в обычных условиях представляют собой жидкости, входящие в состав бензиновых (C_5–C_{10}) и керосиновых (C_{11}–C_{15}) фракций нефтей. Исследованиями установлено, что жидкие алканы C_5–C_9 имеют в основном нормальное или слаборазветвленное строение. Исключением из этого правила являются анастасиевская нефть Краснодарского края и нефть морского месторождения Нефтяные Камни, в которых содержатся сильноразветвленные изопарафины. Исключительный теоретический интерес представляет открытие в 60-х гг. в составе некоторых нефтей изоалканов со строго регулярным расположением метильных заместителей вдоль углеродной цепи в положениях 2, 6, 10, 14 и 18. Такое строение скелета соответствует регулярной цепи гидрированных аналогов полиизопрена – продукта полимеризации изопрена, поэтому они получили название изопреноидных углеводородов нефти. Обнаружение изопреноидных алканов в нефтях, наиболее вероятным источником образования которых могут служить природные полиизопренолы, содержащиеся в хлорофилле растений, считается веским аргументом в пользу теории органического генезиса нефтей.

Твердые алканы. Алканы C_{16} и выше при нормальных условиях – твердые вещества, входящие в состав нефтяных парафинов и церезинов. Они присутствуют во всех нефтях, чаще в небольших количествах (до 5 % мас.), в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. В парафинистых и высокопарафинистых нефтях их содержание повышается до 10...20 % мас. Таковыми являются нефти озексуатская, жетыбайская и узеньская полуострова Мангышлак, грозненская парафинистая и др.

Нефтяные парафины представляют собой смесь преимущественно алканов разной молекулярной массы, характеризуются пластинчатой или ленточной структурой кристаллов. При перегонке мазута в масляные фракции попадают твердые алканы C_{18}–C_{35} с молекулярной массой 250...500. В гудронах концентрируются более высокоплавкие алканы C_{36}–C_{55} – церезины, отличающиеся от парафинов мелкокристаллической структурой, более высокой молекулярной массой (500..700) и температурой плавления (65...88 °С вместо 45...54 у парафинов). Исследованиями установлено, что твердые парафины состоят преимущественно из алканов нормального строения, а церезины – в основном из циклоалканов и аренов с длинными алкильными цепями нормального

и изостроения. Церезины входят также в состав природного горючего минерала – озокерита.

Парафины и церезины являются нежелательными компонентами в составе масляных фракций нефти, поскольку повышают температуры их застывания. Они находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности: электро- и радиотехнической, бумажной, спичечной, кожевенной, парфюмерной, химической и др. Они применяются также в производстве пластичных смазок, изготовлении свечей и т. д. Особо важная современная область применения – как нефтехимическое сырье для производства синтетических жирных кислот, спиртов, поверхностно-активных веществ, деэмульгаторов, стиральных порошков и т. д.

Непредельные углеводороды (алкены, диалкены). Непредельные углеводороды (олефины) с общей формулой C_nH_{2n} для алкенов и C_nH_{2n-2} для диалкенов в нативных нефтях и природных газах обычно не присутствуют. Они образуются в химических процессах переработки нефти и ее фракций (термический и каталитический крекинг, коксование, пиролиз и др.). В газах этих процессов содержание олефинов C_1–C_4 составляет 20...60 % мас. К ним относят этилен, пропилен, бутен-1, бутены-2 (цис- и трансформы), изобутилен, бутадиен. Жидкие алкены (C_5–C_{18}) нормального и изостроения входят в состав легких и тяжелых дистиллятов вторичного происхождения.

Все алкены, особенно диалкены, обладают повышенной реакционной способностью в реакциях окисления, алкилирования, полимеризации и др. Присутствие алкенов C_5 и выше в нефтепродуктах (топливах, маслах) ухудшает их эксплуатационные свойства (из-за окисляемости и осмоления). В то же время они являются ценным сырьем нефтехимического синтеза в производстве пластмасс, каучуков, моющих средств и т. п.

Содержание непредельных углеводородов в нефтяных фракциях оценивается так называемым иодным числом (И. Ч.), характеризующим присоединение количества граммов иода на 100 г нефтепродукта при их взаимодействии, по специальной методике.

Нафтеновые углеводороды (цикланы). Нафтеновые углеводороды – циклоалканы (цикланы) – входят в состав всех фракций нефтей, кроме газов. В среднем в нефтях различных типов они содержатся от 25 до 80 % мас. Бензиновые и керосиновые фракции нефтей представлены в основном гомологами циклопентана и циклогексана, преимущественно с короткими (C_1–C_3) алкилзамещенными цикланами. Высококипящие фракции содержат преимущественно полициклические гомологи

нафтенов с двумя-четырьмя одинаковыми или разными циклами сочлененного или конденсированного типов строения.

Распределение нафтеновых углеводородов по фракциям нефти самое разнообразное. Их содержание обычно растет по мере утяжеления фракций, и только в наиболее высококипящих масляных фракциях оно падает. В некоторых нефтях нафтены распределены по фракциям почти равномерно.

Наиболее богаты циклоалканами бакинские и эмбенские нефти – 40...60 %, а в отдельных фракциях – до 60...80 % мас. Нефть восточных районов характеризуется значительно меньшим их содержанием.

Распределение циклоалканов по типам структур определяется химическим составом нефтей и температурными пределами фракций. Для большинства нефтей характерно преобладание моно- и бицикланов над остальными нафтенами, особенно в низкокипящих их фракциях. С ростом температуры кипения фракций последовательно повышается доля нафтенов с большим числом циклов, а моноцикланов – непрерывно снижается.

Нафтеновые углеводороды являются наиболее высококачественной составной частью моторных топлив и смазочных масел. Моноциклические нафтеновые углеводороды придают автобензинам, реактивным и дизельным топливам высокие эксплуатационные свойства, являются более качественным сырьем в процессах каталитического риформинга. В составе смазочных масел нафтены обеспечивают малое изменение вязкости от температуры (т.е. высокий индекс масел). При одинаковом числе углеродных атомов нафтены по сравнению с алканами характеризуются большей плотностью и, что особенно важно, меньшей температурой застывания.

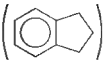
Ароматические углеводороды (арены). Ароматические углеводороды – арены с эмпирической формулой $C_nH_{n+2-2Ka}$ (где Ка – число ареновых колец) – содержатся в нефтях, как правило, в меньшем количестве (15...50 % мас.), чем алканы и циклоалканы, и представлены гомологами бензола в бензиновых фракциях и производными полициклических аренов с числом Ка до 4 и более в средних топливных и масляных фракциях.

Распределение их по фракциям нефти различно. В легких нефтях содержание аренов с повышением температуры кипения фракций, как правило, снижается. Нефти средней плотности нафтенового типа характеризуются почти равномерным распределением аренов по фракциям. В тяжелых нефтях содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций.

Ароматические углеводороды являются ценными компонентами в автобензинах (с высокими октановыми числами), но нежелательными в реактивных и дизельных топливах. Моноциклические арены с длинными боковыми изопарафиновыми цепями придают смазочным маслам хорошие вязкотемпературные свойства. В этом отношении весьма нежелательны и подлежат удалению из масел полициклические арены без боковых цепей.

Индивидуальные ароматические углеводороды: бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, изопропилбензол и нафталин — ценное сырье для многих процессов нефтехимического и органического синтеза, включая такие важные отрасли нефтехимической промышленности, как производство синтетических каучуков, пластмасс, синтетических волокон, взрывчатых, анилино-красочных и фармацевтических веществ.

Распределение изомеров углеводородов в бензиновых фракциях. В прямогонных (нативных) бензиновых фракциях (28...180 °С) содержатся все классы углеводородов: алканы нормального и изостроения, алкилцикланы и алкилбензолы с числом углеродных атомов от 5 до 10. С повышением температуры выкипания узких фракций возрастает молярная масса и число теоретически возможных изомеров углеводородов. Однако основная часть бензина состоит из сравнительно небольшого набора углеводородов. Можно отметить нижеследующие преобладающие закономерности в распределении изомеров в нативных бензинах:

1) среди алканов преобладают 2- и 3-монометилзамещенные; диметилзамещенных изоалканов меньше, при этом доля изоалканов с четвертичным углеродным атомом незначительна; этил- и пропилзамещенных изоалканов практически отсутствуют;
2) из алкилциклопентанов циклопентан и метилциклопентан преобладают в головных фракциях; среди C_7-циклопентанов преобладают 1,2- и 1,3-диметилзамещенные; C_8-циклопентаны представлены преимущественно триметилзамещенными;
3) среди алкилциклогексанов преобладает доля ди- и триметилзамещенных, не содержащих четвертичного атома углерода;
4) из алкилбензолов: из C_8-аренов, по сравнению с этилбензолами, преобладают 1,3-диметилзамещенные; из C_9-аренов преобладают 1,2,4-триметилзамещенные; в небольших количествах обнаружен индан  .

Гибридные углеводороды. В молекулах гибридных углеводородов имеются в различных сочетаниях структурные элементы всех типов: моно- и полициклических аренов, моно- и полициклических пяти или

шестикольчатых цикланов и алканов нормального и разветвленного строения. Их условно можно подразделить на следующие 3 типа:

1) алкано-циклановые;
2) алкано-ареновые
3) алкано-циклано-ареновые.

По существу, рассмотренные выше алкилпроизводные циклоалканов и аренов можно отнести к первым двум типам гибридных углеводородов.

Как было отмечено ранее, в бензиновых и керосиновых фракциях идентифицированы простейшие циклано-ареновые углеводороды: индан, тетралин и их алкильные производные. Исследования группового химического состава масляных фракций нефтей показали, что они практически полностью состоят из высокомолекулярных гибридных углеводородов. В очищенных товарных маслах гибридные углеводороды первого типа представлены преимущественно моно- и бициклическими цикланами с длинными алкильными цепями (до 50...70% мас.). Гибридные углеводороды с моно- или бициклическими аренами с длинными алкильными цепями могут входить в состав парафинов и церезинов. Третий тип гибридных углеводородов наиболее распространен среди углеводородов высокомолекулярной части нефти.

Гетероатомные соединения нефти. Гетероатомные (серо-, азот- и кислородсодержащие) и минеральные соединения, содержащиеся во всех нефтях, являются нежелательными компонентами, поскольку резко ухудшают качество получаемых нефтепродуктов, осложняют переработку (отравляют катализаторы, усиливают коррозию аппаратуры и т. д.) и обусловливают необходимость применения гидрогенизационных процессов. Между содержанием гетероатомных соединений и плотностью нефтей наблюдается вполне закономерная симбатная зависимость: легкие нефти с высоким содержанием светлых бедны гетеросоединениями и, наоборот, ими богаты тяжелые нефти. В распределении их по фракциям наблюдается также определенная закономерность: гетероатомные соединения концентрируются в высококипящих фракциях и остатках.

Серосодержащие соединения. О количестве сернистых соединений в нефтях судят по результатам определения общего содержания серы, выраженного в процентах. Такой анализ является косвенным и не дает точного представления о содержании, распределении по фракциям и молекулярной структуре сернистых соединений в нефтях. Ориентировочно можно принять, что количество серосодержащих соединений в нефти в 10...12 раз превышает количество серы, определенной по анализу. Очевидно, для низкокипящих фракций этот коэффициент не-

сколько ниже, а для высокомолекулярных остатков может доходить до 15.

Сера является наиболее распространенным гетероэлементом в нефтях и нефтепродуктах. Содержание ее в нефтях колеблется от сотых долей до 5...6 % мас., реже до 14 % мас. Низким содержанием серы характеризуются нефти следующих месторождений: Озексуатское (0,1 %), Сураханское (Баку, ≈0,05 %), Доссорское (Эмба, ≈0,15 %), Бориславское (Украина, 0,24 %), Узеньское (Мангышлак, 0,25 %), Котур-Тепе (Туркмения, 0,27 %), Речицкое (Белоруссия, 0,32 %) и Сахалинское (0,33...0,5 %). Богаты серосодержащими соединениями нефти Урало-Поволжья и Сибири: количество серы в Арланской нефти достигает до 3,0 % мас., а в Усть-Балыкской – до 1,8 % масс. Из зарубежных наиболее высоким содержанием серы отличаются нефти: Албанская (5...6 % мас.), месторождения Эбано-Пануко (Мексика, 5,4 % мас.), Роузл Пойнт (США – до 14 % мас.). В последнем случае практически все соединения нефти являются серосодержащими.

Распределение серы по фракциям зависит от природы нефти и типа сернистых соединений. Как правило, их содержание увеличивается от низкокипящих к высококипящим и достигает максимума в остатке от вакуумной перегонки нефти – гудроне. В нефтях идентифицированы следующие типы серосодержащих соединений:

1) элементная сера и сероводород – не являются непосредственно сероорганическими соединениями, но появляются в результате деструкции последних;
2) меркаптаны – тиолы, обладающие, как и сероводород, кислотными свойствами и наиболее сильной коррозионной активностью;
3) алифатические сульфиды (тиоэфиры) – нейтральны при низких температурах, но термически малоустойчивы и разлагаются при нагревании свыше 130...160 °С с образованием сероводорода и меркаптанов;
4) моно- и полициклические сульфиды – термически наиболее устойчивые.

Элементная сера содержится в растворенном состоянии (до 0,1 % мас.) в нефтях (например, в месторождении Белозерское), связанных с известняковыми отложениями. Она обладает сильной коррозионной активностью, особенно к цветным металлам, в частности по отношению к меди и ее сплавам.

Сероводород (H_2S) обнаруживается в сырых нефтях не так часто и значительно в меньших количествах, чем в природных газах, газоконденсатах и нефтях, например, из месторождений, приуроченных к При-

каспийской впадине (Астраханское, Карачаганакское, Оренбургское, Тенгизское, Жанажолское, Прорвинское и др.).

Меркаптаны (тиолы) имеют строение RSH, где R – углеводородный заместитель всех типов (алканов, цикланов, аренов, гибридных) разной молекулярной массы. Температура кипения индивидуальных алкилмеркаптанов C_1–C_6 составляет при атмосферном давлении 6...140 °С. Они обладают сильно неприятным запахом. Это свойство их используется в практике газоснабжения городов и сел для предупреждения о неисправности газовой линии. В качестве одоранта бытовых газов используется этилмеркаптан.

По содержанию тиолов нефти подразделяют на меркаптановые и безмеркаптановые. К первому типу относятся долматовская (0,46 % RSH из 3,33 % общей серы) и марковская (0,7 % RSH из 0,96 % общей серы) и некоторые другие. В аномально высоких концентрациях меркаптаны содержатся в вышеперечисленных газоконденсатах и нефтях Прикаспийской низменности. Так, во фракции 40... 200 °С Оренбургского газоконденсата на долю меркаптанов приходится 1 % из 1,24 % общей серы. Обнаружена следующая закономерность: меркаптановая сера в нефтях и газоконденсатах сосредоточена главным образом в головных фракциях. Так, доля меркаптановой серы от общего содержания составляет в тенгизской нефти 10 %, а во фракции н. к. – 62 °С – 85 % мас.

Элементная сера, сероводород и меркаптаны как весьма агрессивные сернистые соединения являются наиболее нежелательной составной частью нефтей. Их необходимо полностью удалять в процессах очистки всех товарных нефтепродуктов.

Сульфиды (тиоэфиры) составляют основную часть сернистых соединений в топливных фракциях нефти (от 50 до 80 % от общей серы в этих фракциях). Нефтяные сульфиды подразделяют на 2 группы: диалкилсульфиды (тиоалканы) и циклические диалкилсульфиды RSR' (где R и R' – алкильные заместители). Тиалканы содержатся преимущественно в парафинистых нефтях, а циклические – в нафтеновых и нафтено-ароматических. Тиоалканы C_2–C_7 имеют низкие температуры кипения (37...150 °С) и при перегонке нефти попадают в бензиновые фракции. С повышением температуры кипения нефтяных фракций количество тиоалканов уменьшается, и во фракциях выше 300 °С они практически отсутствуют. В некоторых легких и средних фракциях нефтей в небольших количествах (менее 15 % от суммарной серы в этих фракциях) найдены дисульфиды RSSR'. При нагревании они образуют серу, сероводород и меркаптаны.

Моноциклические сульфиды представляют собой пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы. Кроме того, в нефтях идентифи-

цированы полициклические сульфиды и их разнообразные гомологи, а также тетра- и пентациклические сульфиды.

В средних фракциях многих нефтей преобладают тиоцикланы по сравнению с диалкилсульфидами. Среди тиоцикланов, как правило, более распространены моноциклические сульфиды. Полициклические сульфиды при разгонке нефтей преимущественно попадают в масляные фракции и концентрированы в нефтяных остатках.

Все серосодержащие соединения нефтей, кроме низкомолекулярных меркаптанов, при низких температурах химически нейтральны и близки по свойствам аренам. Промышленного применения они пока не нашли из-за низкой эффективности методов их выделения из нефтей. В ограниченных количествах выделяют из средних (керосиновых) фракций некоторых нефтей сульфиды для последующего окисления в сульфоны и сульфокислоты. Сернистые соединения нефтей в настоящее время не извлекают, а уничтожают гидрогенизационными процессами. Образующийся при этом сероводород перерабатывают в элементную серу или серную кислоту. В то же время в последние годы во многих странах мира разрабатываются и интенсивно вводятся многотоннажные промышленные процессы по синтезу сернистых соединений, имеющих большую народнохозяйственную ценность.

Азотсодержащие соединения. Во всех нефтях в небольших количествах (менее 1 %) содержится азот в виде соединений, обладающих основными или нейтральными свойствами. Большая их часть концентрируется в высококипящих фракциях и остатках перегонки нефти. Азотистые основания могут быть выделены из нефти обработкой слабой серной кислотой. Их количество составляет в среднем 30...40 % от суммы всех азотистых соединений.

Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном (реже в двух) из колец, с общим числом колец до трех. В основном они являются гомологами пиридина, хинолина и реже акридина.

Нейтральные азотистые соединения составляют большую часть (иногда до 80 %) азотсодержащих соединений нефти. Они представлены гомологами пиррола, бензпиррола-индола и карбазола.

С повышением температуры кипения нефтяных фракций в них увеличивается содержание нейтральных и уменьшается содержание основных азотистых соединений.

В кислотных экстрактах газойлевых фракций обнаружены гомологи пирролхинолина и карбазолхинолина, содержащие по 2 атома азота, один из которых имеет основную функцию, а другой нейтрален.

Как основные, так и нейтральные азотистые соединения достаточно термически стабильны и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Азотистые основания используются как дезинфицирующие средства, ингибиторы коррозии, как сильные растворители, добавки к смазочным маслам и битумам, антиокислители и т. д. Однако в процессах переработки нефтяного сырья проявляют отрицательные свойства – снижают активность катализаторов, вызывают осмоление и потемнение нефтепродуктов.

Кислородсодержащие соединения. Основная часть кислорода нефтей входит в состав асфальтосмолистых веществ и только около 10% его приходится на долю кислых (нефтяные кислоты и фенолы) и нейтральных (сложные эфиры, кетоны) кислородсодержащих соединений. Они сосредоточены преимущественно в высококипящих фракциях. Нефтяные кислоты (C_nH_mCOOH) представлены в основном циклопентан- и циклогексанкарбоновыми (нафтеновыми) кислотами и кислотами смешанной нафтеноароматической структуры. Из нефтяных фенолов идентифицированы фенол (C_6H_5OH), крезол ($CH_3C_6H_4OH$), ксиленолы ($(CH_3)_2C_6H_3OH$) и их производные.

Из бензиновой фракции некоторых нефтей выделены ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этилизопропилкетоны и некоторые другие кетоны RCOR'.

В средних и высококипящих фракциях нефтей обнаружены циклические кетоны типа флуоренона (XXXIX), сложные эфиры (A_cOR, где A_c – остаток нефтяных кислот) и высокомолекулярные простые эфиры (R'OR) как алифатической, так и циклической структур, например, типа бензофуранов (XL), обнаруженных в высококипящих фракциях и остатках.

Промышленное значение из всех кислородных соединений нефти имеют только нафтеновые кислоты и их соли – нафтенаты, обладающие хорошими моющими свойствами. Поэтому отходы щелочной очистки нефтяных дистиллятов – так называемый мылонафт – используется при изготовлении моющих средств для текстильного производства.

Технические нефтяные кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и легких масляных дистиллятов, находят применение в качестве растворителей смол, каучука и анилиновых красителей; для пропитки шпал; для смачивания шерсти; при изготовлении цветных лаков и др. Натриевые и калиевые соли нафтеновых кислот служат в качестве деэмульгаторов при обезвоживании нефти. Нафтенаты кальция и алюминия являются загустителями консистентных смазок, а соли кальция и цинка являются диспергирующими присадками к моторным маслам.

Соли меди защищают древесину и текстиль от бактериального разложения.

Смолисто-асфальтеновые вещества в нефтях и нефтяных остатках. Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) концентрируются в тяжелых нефтяных остатках (ТНО) – мазутах, полугудронах, гудронах, битумах, крекинг-остатках и др. Суммарное содержание САВ в нефтях в зависимости от их типа и плотности колеблется от долей процентов до 45, а в ТНО – достигает до 70 % мас. Наиболее богаты САВ молодые нефти нафтено-ароматического и ароматического типа. Таковы нефти Казахстана, Средней Азии, Башкирии, республики Коми и др. Парафинистые нефти – марковская, доссорская, сураханская, бибиайбатская и некоторые другие – совсем не содержат асфальтенов, а содержание смол в них составляет менее 4 % мас.

САВ представляют собой сложную многокомпонентную исключительно полидисперсную по молекулярной массе смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих кроме углерода и водорода серу, азот, кислород и металлы, такие как ванадий, никель, железо, молибден и т. д. Выделение индивидуальных САВ из нефтей и ТНО исключительно сложно. Молекулярная структура их до сих пор точно не установлена. Современный уровень знаний и возможности инструментальных физико-химических методов исследований (например, n-d-M-метод, рентгеноструктурные, ЭПР- и ЯМР-спектроскопия, электронная микроскопия, растворимость и т. д.) позволяют лишь дать вероятностное представление о структурной организации, установить количество конденсированных нафтено-ароматических и других характеристик и построить среднестатистические модели гипотетических молекул смол и асфальтенов.

В практике исследования состава и строения нефтяных, угле- и коксохимических остатков широко используется сольвентный способ Ричардсона, основанный на различной растворимости групповых компонентов в органических растворителях (слабых, средних и сильных). По этому признаку различают следующие условные групповые компоненты:

1) растворимые в низкомолекулярных (слабых) растворителях (изооктане, петролейном эфире) – *масла и смолы* (мальтены или γ-фракция в коксохимии). *Смолы* извлекают из мальтенов адсорбционной хроматографией (на силикагеле или оксиде алюминия);
2) не растворимые в низкомолекулярных алканах C_5–C_8, но растворимые в бензоле, толуоле, четыреххлористом углероде – *асфальтены* (или β-фракция);

3) не растворимые в бензине, толуоле и четыреххлористом углероде, но растворимые в сероуглероде и хинолине – *карбены* (или α_2-фракция);
4) не растворимые ни в каких растворителях – *карбоиды* (или α_1-фракция).

В нефтях и нативных ТНО (т. е. не подвергнутых термодеструктивному воздействию) карбены и карбоиды отсутствуют. Под термином «масла» принято подразумевать высокомолекулярные углеводороды с молекулярной массой 300...500 смешанного (гибридного) строения. Методом хроматографического разделения из масляных фракций выделяют парафино-нафтеновые и ароматические углеводороды, в т.ч. легкие (моноциклические), средние (бициклические) и полициклические (три и более циклические). Наиболее важное значение представляют смолы и асфальтены, которые часто называютткоксообразующими компонентами и создают сложные технологические проблемы при переработке ТНО. Смолы – вязкие малоподвижные жидкости или аморфные твердые тела от темно-коричневого до темно-бурого цвета с плотностью около единицы или несколько больше. Они представляют собой плоскоконденсированные системы, содержащие 5...6 колец ароматического, нафтенового и гетероциклического строения, соединенные посредством алифатических структур. Асфальтены – аморфные, но кристаллоподобной структуры твердые тела темно-бурого или черного цвета с плотностью несколько больше единицы. При нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние при температуре около 300 °С, а при более высокой температуре разлагаются с образованием газообразных и жидких веществ и твердого остатка – кокса. Они в отличие от смол образуют пространственные в большей степени конденсированные кристаллоподобные структуры.

Смолы образуют истинные растворы в маслах и топливных дистиллятах, а асфальтены в ТНО находятся в коллоидном состоянии. Растворителем для асфальтенов в нефтях являются ароматические углеводороды и смолы. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям асфальтены могут образовывать ассоциаты – надмолекулярные структуры. На степень их ассоциации сильно влияет среда. Так при низких концентрациях в бензоле и нафталине (менее 2 и 16 % соответственно) асфальтены находятся в молекулярном состоянии. При более высоких значениях концентраций в растворе формируются ассоциаты, состоящие из множества моелкул.

Все САВ отрицательно влияют на качество смазочных масел (ухудшают цвет, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую

способность и т.д.) и подлежат удалению. В составе нефтяных битумов они обладают рядом ценных технических свойств и придают им качества, позволяющие широко использовать их. Главные направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные материалы, в строительстве, производство кровельных изделий, битумно-асфальтеновых лаков, пластиков, пеков, коксов, связующих для брикетирования углей, порошковых ионатов и др.

1.2.3. Классификация нефтей

На начальном этапе развития нефтяной промышленности основным показателем качества нефти была плотность. Нефти делили на легкие ($\rho^{15} < 0{,}828$), утяжеленные ($\rho^{15} = 0{,}828...0{,}884$) и тяжелые ($\rho^{15} > 0{,}884$). В легких нефтях содержится больше бензиновых и керосиновых фракций и сравнительно мало серы и смол. Из этих нефтей можно вырабатывать смазочные масла высокого качества. Тяжелые нефти, напротив, характеризуются высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений и потому мало пригодны для производства масел и дают относительно малый выход топливных фракций.

Предложено множество научных классификаций нефтей (химическая, генетическая, технологическая и др.), но до сих пор нет единой международной их классификации.

Химическая классификация

Горным бюро США предложен вариант химической классификации, в основу которого положена связь между плотностью и углеводородным составом легкой и тяжелой частей нефти.

Классификация, отражающая только химический состав нефти, предложена сотрудниками Грозненского нефтяного научно-исследовательского института (ГрозНИИ). За основу этой классификации принято преимущественное содержание в нефти одного или нескольких классов углеводородов. Различают 6 типов нефтей: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтено-ароматические, нафтено-ароматические и ароматические.

В парафиновых нефтях (типа узеньской, жетыбайской) все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые не менее 50 %, а масляные – 20 % и более. Количество асфальтенов и смол исключительно мало.

В парафино-нафтеновых нефтях и их фракциях преобладают алканы и циклоалканы, содержание аренов и смолисто-асфальтеновых

веществ мало. К ним относится большинство нефтей Урало-Поволжья и Западной Сибири.

Для нафтеновых нефтей характерно высокое (до 60 % и более) содержание циклоалканов во всех фракциях. Они содержат минимальное количество твердых парафинов, смол и асфальтенов. К нафтеновым относятся нефти, добываемые в Баку (балаханская и сураханская) и на Эмбе (доссорская и макатская) и др.

В парафино-нафтено-ароматических нефтях содержатся примерно в равных количествах углеводороды всех трех классов, твердых парафинов не более 1,5 %. Количество смол и асфальтенов достигает 10 %.

Нафтено-ароматические нефти характеризуются преобладающим содержанием цикланов и аренов, особенно в тяжелых фракциях. Алканы содержатся в небольшом количестве только в легких фракциях. В состав этих нефтей входит около 15... 20 % смол и асфальтенов.

Ароматические нефти характеризуются преобладанием аренов во всех фракциях и высокой плотностью. К ним относятся прорвинская в Казахстане и бугурусланская в Татарстане.

Технологическая классификация

В нашей стране с 1991 г. действует технологическая классификация нефтей. Нефти подразделяют по следующим показателям:

- три класса (I–III) по содержанию серы в нефти (малосернистые, сернистые и высокосернистые), а также в бензине (н. к. – 180 °С), в реактивном (120...240 °С) и дизельном топливе (240...350 °С);
- три типа (Т1–Т3) по потенциальному содержанию фракций, перегоняющихся до 350 °С ;
- четыре группы (М1–М4) по потенциальному содержанию базовых масел;
- четыре подгруппы (И1–И4) по качеству базовых масел, оцениваемому индексом вязкости;
- три вида (П1–П3) по содержанию парафинов.

Из малопарафинистых нефтей вида П1 можно получать без депарафинизации реактивные и зимние дизельные топлива, а также дистиллятные базовые масла. Из парафинистых нефтей П2 без депарафинизации можно получить реактивное и лишь летнее дизельное топливо. Из высокопарафинистых нефтей П3, содержащих более 6 % парафинов, даже летнее дизельное топливо можно получить только после депарафинизации.

В настоящее время в России принята новая классификация нефтей по ГОСТ Р 51858–2002.

1.2.4. Производственно-проектная оценка и основные направления переработки нефтей и газоконденсатов

Нефтеперерабатывающая промышленность – отрасль тяжелой промышленности, охватывающая переработку нефти и газовых конденсатов и производство высококачественных товарных нефтепродуктов: моторных и энергетических топлив, смазочных масел, битумов, нефтяного кокса, парафинов, растворителей, элементной серы, термогазойля, нефтехимического сырья и товаров народного потребления.

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

Существует три основных направления переработки нефти:

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

При топливном направлении нефть и газовый конденсат в основном перерабатываются на моторные и котельные топлива. Переработка нефти на НПЗ топливного профиля может быть глубокой и неглубокой. Технологическая схема НПЗ с неглубокой переработкой отличается небольшим числом технологических процессов и небольшим ассортиментом нефтепродуктов. Выход моторных топлив по этой схеме не превышает 55...60 % мас. и зависит в основном от фракционного состава перерабатываемого нефтяного сырья. Выход котельного топлива составляет 30...35 % мас.

При глубокой переработке стремятся получить максимально высокий выход высококачественных моторных топлив путем вовлечения в их производство остатков атмосферной и вакуумной перегонок, а также нефтезаводских газов. Выход котельного топлива в этом варианте сводится к минимуму. Глубина переработки нефти при этом достигает до 70...90 % мас.

По топливно-масляному варианту переработки нефти наряду с моторными топливами получают различные сорта смазочных масел. Для производства последних подбирают обычно нефти с высоким потенциальным содержанием масляных фракций с учетом их качества.

Нефтехимическая и комплексная переработка нефти предусматривает наряду с топливами и маслами производство сырья для нефтехимии (ароматические углеводороды, парафины, сырье для пиролиза и др.), а в ряде случаев выпуск товарной продукции нефтехимического синтеза.

Выбор конкретного направления, соответственно, схем переработки нефтяного сырья и ассортимента выпускаемых нефтепродуктов обусловливается прежде всего качеством нефти, ее отдельных топливных и масляных фракций, требованиями к качеству товарных нефтепродуктов, а также потребностями в них данного экономического района.

Предварительную оценку потенциальных возможностей нефтяного сырья можно осуществить по комплексу показателей, входящих в технологическую классификацию нефтей. Однако этих показателей недостаточно для определения набора технологических процессов, ассортимента и качества нефтепродуктов, для составления материального баланса установок, цехов и НПЗ в целом и т.д. Для этих целей в лабораториях научно-исследовательских институтов проводят тщательные исследования по установлению всех требуемых для проектных разработок показателей качества исходного нефтяного сырья, его узких фракций, топливных и масляных компонентов, промежуточного сырья для технологических процессов и т.д. Результаты этих исследований представляют обычно в виде кривых зависимости ИТК, плотности, молекулярной массы, содержания серы, низкотемпературных и вязкостных свойств от фракционного состава нефти (рис. 1.1), а также в форме

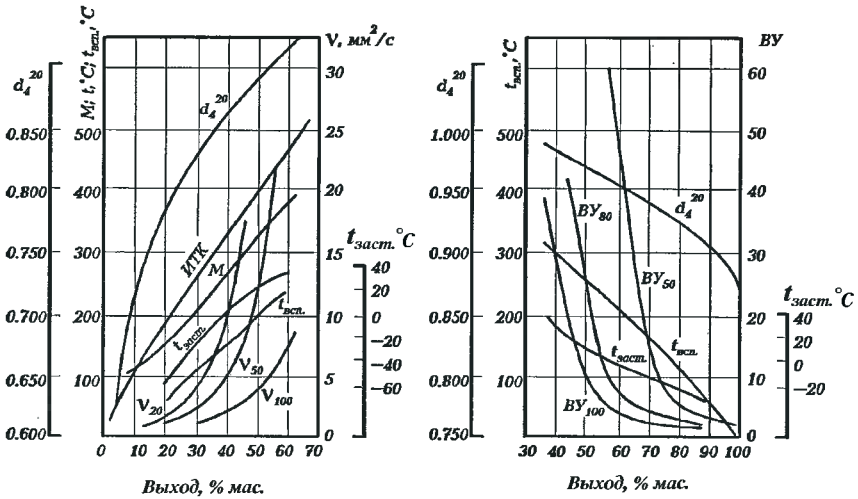


Рис. 1.1. Характеристика нефти и ее остатка

таблиц с показателями, характеризующими качество данной нефти, ее фракций и компонентов нефтепродуктов. Справочный материал с подробными данными по физико-химическим свойствам отечественных нефтей, имеющих промышленное значение, приводится в многотомном издании «Нефти СССР» (М.: Химия).

1.2.5. Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов и газов

Технологические процессы НПЗ принято классифицировать на следующие 2 группы: физические и химические.

1. Физическими (массообменными) процессами достигается разделение нефти на составляющие компоненты (топливные и масляные фракции) без химических превращений и удаление (извлечение) из фракций нефти, нефтяных остатков, масляных фракций, газоконденсатов и газов нежелательных компонентов (полициклических ароматических углеводородов, асфальтенов, тугоплавких парафинов), неуглеводородных соединений.

Физические процессы по типу массообмена можно подразделить на следующие типы:

1.1 – гравитационные (ЭЛОУ);

1.2 – ректификационные (АТ, АВТ, ГФУ и др.);

1.3 – экстракционные (деасфальтизация, селективная очистка, депарафинизация кристаллизацией);

1.4 – адсорбционные (депарафинизация цеолитная, контактная очистка);

1.5 – абсорбционные (АГФУ, очистка от H_2S, CO_2).

2. В химических процессах переработка нефтяного сырья осуществляется путем химических превращений с получением новых продуктов, не содержащихся в исходном сырье. Химические процессы, применяемые на современных НПЗ, по способу активации химических реакций подразделяются:

2.1 – на термические;

2.2 – каталитические.

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

2.1.1 – термодеструктивные (термический крекинг, висбрекинг, коксование, пиролиз, пекование, производство технического углерода и др.);

2.1.2 – термоокислительные (производство битума, газификация кокса, углей и др.).

В термодеструктивных процессах протекают преимущественно реакции распада (крекинга) молекул сырья на низкомолекулярные, а также реакции конденсации с образованием высокомолекулярных продуктов, например кокса, пека и др.

Каталитические процессы по типу катализа можно классифицировать на следующие типы:

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

2.2.2 – гомолитические, протекающие по механизму окислительно-восстановительного (электронного) катализа (производство водорода и синтез газов, метанола, элементной серы);

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

Головным процессом переработки нефти (после ЭЛОУ – электрообессоливающей установки) является атмосферная перегонка (АТ – атмосферная трубчатка), где отбираются топливные фракции (бензиновые, осветительного керосина, реактивного и дизельного топлив) и мазут, используемый либо как компонент котельного топлива, либо как сырье для последующей глубокой переработки. Топливные фракции атмосферной перегонки далее подвергаются облагораживанию: гидроочистке от гетероатомных соединений, а бензины – каталитическому риформингу с целью повышения их качества или получения индивидуальных ароматических углеводородов – сырья нефтехимии (бензола, толуола, ксилолов и др.). Из мазута путем вакуумной перегонки (на установках ВТ – вакуумной трубчатки) получают либо широкую фракцию (350...500 °С) вакуумного газойля – сырья для последующей переработки на установках каталитического крекинга или гидрокрекинга с получением, главным образом, компонентов моторных топлив, либо узкие дистиллятные масляные фракции, направляемые далее на последующие процессы очистки (селективная очистка, депарафинизация и др.) Остаток вакуумной перегонки – гудрон – служит при необходимости для получения остаточных масел или как сырье для глубокой переработки с получением дополнительного количества моторных топлив, нефтяного кокса, дорожного и строительного битума или же в качестве компонента котельного топлива.

1.3. Основные требования к качеству товарных нефтепродуктов

Нефтеперерабатывающая промышленность вырабатывает исключительно большой ассортимент (более 500 наименований) газообразных, жидких и твердых нефтепродуктов. Требования к ним весьма разнообразны и диктуются постоянно изменяющимися условиями применения или эксплуатации того или иного конкретного нефтепродукта.

В основу классификации товарных нефтепродуктов могут быть положены различные принципы, например, по фазовому составу или способу их производства. Поскольку требования как к объему производства, так и к качеству товаров диктуют их потребители, то принято классифицировать нефтепродукты по их назначению, т.е. по направлению их использования в отраслях народного хозяйства.

В соответствии с этим различают следующие группы нефтепродуктов:

1. Моторные топлива.
2. Энергетические топлива.
3. Нефтяные масла.
4. Углеродные и вяжущие материалы.
5. Нефтехимическое сырье.
6. Нефтепродукты специального назначения.

Моторные топлива в зависимости от принципа работы двигателей подразделяют на:

1.1. Бензины авиационные и автомобильные.

1.2. Реактивные.

1.3. Дизельные.

Энергетические топлива подразделяются на:

2.1. Газотурбинные.

2.2. Котельные.

Нефтяные масла подразделяют на:

3.1. Смазочные

3.2. Несмазочные.

Различают следующие подгруппы смазочных масел:

3.1.1. Моторные для поршневых и для реактивных двигателей.

3.1.2. Трансмиссионные и осевые для смазки автомобильных и тракторных гипоидных трансмиссий (зубчатых передач различных типов) и шеек осей железнодорожных вагонов и тепловозов.

3.1.3. Индустриальные масла для смазки станков, машин и механизмов различного промышленного оборудования, работающих в разнообразных условиях и с различной скоростью и нагрузкой. По значению

вязкости их подразделяют на легкие (швейное, сепараторное, вазелиновое, приборное, веретенное, велосит и др.), средние (для средних режимов скоростей и нагрузок) и тяжелые (для смазки кранов, буровых установок, оборудования мартеновских печей, прокатных станов и др.).

3.1.4. Энергетические масла (турбинные, компрессорные и цилиндровые) – для смазки энергетических установок и машин, работающих в условиях нагрузки, повышенной температуры и воздействия воды, пара и воздуха.

Несмазочные (специальные) масла предназначены не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, в пароструйных насосах и гидравлических устройствах, в трансформаторах, конденсаторах, маслонаполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды (трансформаторное, конденсаторное, гидравлическое, вакуумное). К ним также относятся вазелиновое, медицинское, парфюмерное, смазочно-охлаждающие жидкости и др.

Углеродные и вяжущие материалы включают:

4.1. Нефтяные коксы.

4.2. Битумы.

4.3. Нефтяные пеки (связующие, пропитывающие, брикетные, волокнообразующие и специальные).

Нефтехимическое сырье. К этой группе можно отнести:

5.1. Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.).

5.2. Сырье для пиролиза (нефтезаводские и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции, олефинсодержащие газы и др.).

5.3. Парафины и церезины. Вырабатываются жидкие (получаемые карбамидной и адсорбционной депарафинизацией нефтяных дистиллятов), и твердые (получаемые при депарафинизации масел). Жидкие парафины являются сырьем для получения белкововитаминных концентратов, синтетических жирных кислот и поверхностно-активных веществ.

Нефтепродукты специального назначения подразделяются на:

6.1. Термогазойль (сырье для производства технического углерода).

6.2. Консистентные смазки (антифрикционные, защитные и уплотнительные).

6.3. Осветительный керосин.

6.4. Присадки к топливам и маслам, деэмульгаторы.

6.5. Элементную серу.

6.6. Водород и др.

В потреблении нефтепродуктов более 50 % в настоящее время составляют моторные топлива. Так, ежегодно в мире потребляется более

1,5 млрд т моторных топлив, сжигаемых в многомиллионных двигателях внутреннего сгорания (ДВС), установленных в автомобильных, железнодорожных и авиационных транспортных машинах, речных и морских судах, сельскохозяйственной, строительной, горнорудной и военной технике. Естественно, в структуре НПЗ преобладают технологические процессы по производству моторных топлив, а также моторных масел.

Всю совокупность свойств нефтепродуктов, определяющих их качество, можно подразделить на следующие три группы:

— физико-химические;
— эксплуатационные;
— технические.

К физико-химическим относятся свойства, характеризующие состояние и состав нефтепродуктов (плотность, элементный, фракционный и групповой углеводородный составы, вязкость, теплоемкость и т. д.). Они позволяют косвенно судить о том или ином эксплуатационном свойстве. Например, по фракционному составу судят о пусковых свойствах бензинов, по плотности реактивного топлива – о дальности полета и т. д.

Эксплуатационные свойства нефтепродуктов призваны обеспечить надежность и экономичность эксплуатации ДВС, машин и механизмов, характеризуют полезный эффект от их использования по назначению и определяют область их применения (например, испаряемость, горючесть, воспламеняемость, детонационную стойкость, прокачиваемость, смазочную способность и др.).

Технические свойства нефтепродуктов (физическая и химическая стабильность, токсичность, пожаро- и взрывоопасность, коррозионная активность и др.) проявляются в процессах их хранения, транспортирования и длительной эксплуатации.

1.3.1. Автомобильные и авиационные бензины

Детонационная стойкость (ДС) является основным показателем качества авиа- и автобензинов; она характеризует способность бензина сгорать в ДВС с воспламенением от искры без детонации. Детонацией называется особый ненормальный режим сгорания карбюраторного топлива в двигателе, при этом только часть рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью. Последняя порция несгоревшей рабочей смеси, находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламеняется, в результате скорость распространения пламени возрастает до 1500...2000 м/с, а давление нарастает

не плавно, а резкими скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну, распространяющуюся со сверхзвуковой скоростью. Удар такой волны о стенки цилиндра и ее многократное отражение от них приводит к вибрации и вызывает характерный звонкий металлический стук высоких тонов. При детонационном сгорании двигатель перегревается, появляются повышенные износы цилиндропоршневой группы, увеличивается дымность отработавших газов. При длительной работе на режиме интенсивной детонации возможны и аварийные последствия. Особенно опасна детонация в авиационных двигателях. На характер сгорания бензина и вероятность возникновения детонации в карбюраторных двигателях оказывают влияние как конструктивные особенности двигателя (степень сжатия, диаметр цилиндра, форма камеры сгорания, расположение свечей, материал, из которого изготовлены поршни, цилиндры и головка блока цилиндра, число оборотов коленчатого вала, угол опережения зажигания, коэффициент избытка и влажность воздуха, нагарообразование, тепловой режим в блоке цилиндров и др.), так и качество применяемого топлива.

Для бездетонационного горения наиболее благоприятны такие значения параметров, которые обеспечивают минимальное время сгорания, низкие температуры и наилучшие условия гомогенизации рабочей смеси в камере сгорания. Из этого принципа следует, что при конструировании бензиновых двигателей следует стремиться к уменьшению диаметра цилиндров, увеличению их числа и числа оборотов коленчатого вала, обеспечению интенсивного теплообмена в системе охлаждения, использовать для изготовления блока цилиндров металлы с высокой теплопроводностью, например алюминий; следует отдать предпочтение таким формам камеры сгорания, которые обеспечивают наилучшие условия для перемешивания и одновременно отвода тепла рабочей смеси и т. д. С повышением степени сжатия уменьшается время сгорания рабочей смеси и существенно улучшаются технико-экономические показатели двигателя, однако при этом в результате повышения температуры в камере сгорания возрастает вероятность возникновения детонации, а также неконтролируемого самовоспламенения топлива.

Вероятность возникновения детонации при работе на данном двигателе существенно зависит и от химического состава применяемого автобензина: наиболее стойки к детонации ароматические и изопарафиновые углеводороды и склонны к детонации нормальные парафиновые углеводороды бензина.

Оценка детонационной стойкости бензинов проводится на стандартном одноцилиндровом двигателе с переменной степенью сжатия

(УИТ-65). Определение ДС сводится к подбору смеси эталонных углеводородов, которая при данной степени сжатия стандартного двигателя сгорает с такой же интенсивностью детонации, как и испытуемый бензин. В качестве эталонных углеводородов приняты изооктан (2,2,4-триметилпентан) и *н*-гептан, а за меру ДС – октановое число (ОЧ). ОЧ изооктана принято равным 100, а гептана – нулю.

Октановое число бензинов – показатель ДС, численно равный процентному содержанию изооктана в эталонной смеси с *н*-гептаном, которая по детонационной стойкости эквивалентна испытуемому бензину в условиях стандартного одноцилиндрового двигателя. ОЧ бензинов выше 100 единиц определяют сравнением их ДС с изооктаном, в который добавлена антидетонационная присадка – тетраэтилсвинец (ТЭС). Определение ОЧ на установке УИТ-65 ведут при двух режимах: в жестком режиме с частотой вращения коленчатого вала двигателя 900 об/мин (метод принято называть моторным) и в мягком режиме с частотой вращения коленчатого вала двигателя 600 об/мин (исследовательский метод). Октановое число бензина, найденное по исследовательскому методу (ОЧИМ), как правило, выше ОЧ, определенного моторным методом (ОЧММ). Разницу между ОЧИМ и ОЧММ называют чувствительностью. Последняя зависит от химического состава бензина: наибольшая у алкенов, несколько меньше у аренов, затем идут нафтеновые и самая низкая чувствительность у алканов.

В табл. 1.3 приведены антидетонационные свойства индивидуальных углеводородов и компонентов бензинов, полученных различными процессами переработки нефти и нефтяных фракций.

Из анализа этой таблицы можно заметить следующие основные закономерности влияния химического строения углеводородов и бензиновых компонентов на их детонационные свойства:

1. Наименьшей детонационной стойкостью обладают алканы нормального строения, наивысшей – ароматические углеводороды. ДС циклланов выше, чем у алканов, но ниже, чем у аренов с тем же числом атомов углерода в молекуле.
2. ДС у алканов нормального строения резко снижается с увеличением их молекулярной массы.
3. ДС изопарафинов значительно выше, чем у алканов нормального строения. Увеличение степени разветвленности молекулы, компактное и симметричное расположение метильных групп и приближение их к центру молекулы способствует повышению ДС изопарафинов.

Таблица 1.3 — **Антидетонационные свойства углеводородов и компонентов бензинов**

Углеводороды и компоненты бензинов		ОЧММ	ОЧИМ	Чувствительность
Алканы	этан	104	107,1	3,1
	пропан	100	105,7	5,7
	н-бутан	90,1	93,6	3,5
	изобутан	99	102	3
	н-пентан	61,9	61,9	0
	изопентан	90,3	92,3	2
	н-гексан	23	25	2
	н-октан	–17	–19	–2
	изооктан	100	100	0
Алкены	пропилен	84,9	101,4	16,5
	бутен-2	86,5	99,6	13,1
	пентен-1	77,1	90,9	13,8
	гексен-1	63,4	76,4	13
Цикланы	циклопентан	85	100	15
	циклогексан	78,6	83	4,4
	метилциклогексан	71	74,8	3,8
	этилциклогексан	40,8	46,5	5,7
	4, 2-диметилциклогексан	78,5	80,9	2,4
Арены	бензол	108	113	5
	толуол	102,1	115	12,9
	ксилолы	>100	136...144	36...40
	изопропилбензол	99,3	108	8
Газовый бензин (33...103 °С)		86	89	3
Алкилат		90	92	2
Изомеризат		79...85	74...81	2...4
Бензин термокрекинга мазута		64,2	71,2	7
Бензин замедленного коксования гудрона		62,4	68,2	5,8
Бензин каталитического крекинга		74,9	82,6	7,7
Бензин гидрокрекинга		71	75	4
Бензин платформинга жесткого режима		86	96,6	10,6
Бензин платформинга мягкого режима		77	83,6	6,7

4. Олефиновые углеводороды обладают более высокой ДС по сравнению с алканами с тем же числом атомов углерода. Влияние строения алкенов на их ДС подчиняется тем же закономерностям, что и у алканов. Повышению ДС алкена способствует расположение двойной связи в его молекуле ближе к центру. Среди диолефинов более высокие ДС имеют углеводороды с сопряженным расположением двойных связей.
5. Наличие и удлинение боковых цепей нормального строения у циклланов приводит к снижению их ДС. Разветвление боковых цепей и увеличение их числа повышают ДС нафтенов.
6. ДС аренов, в отличие от других классов углеводородов, не понижается, а наоборот, несколько повышается с увеличением числа углеродных атомов. Их ДС улучшается при уменьшении степени разветвленности и симметричности ее расположения, а также наличии двойных связей в алкильных группах.

Лучшими компонентами высокооктановых авиа- и автобензинов являются изопарафины и до определенного предела – ароматические углеводороды (чрезмерно высокое содержание аренов приводит к ухудшению других показателей качества бензинов, таких как токсичность, нагарообразование и др.).

Оценку ДС авиационных бензинов проводят на бедной и богатой смесях в условиях наддува. Их ДС обозначают дробью: числитель – ОЧИМ на бедной смеси, а знаменатель – сортность на богатой смеси в условиях наддува. Сортностью авиабензина называют возможное увеличение мощности двигателя (выраженное в процентах) при работе на испытуемом топливе за счет увеличения наддува по сравнению с мощностью, получаемой на эталонном изооктане, сортность которого принимается за 100 единиц. Наиболее эффективным и дешевым, но экологически невыгодным способом повышения ДС товарных бензинов является введение антидетонационных присадок – антидетонаторов. Они обладают способностью при добавлении в бензин в небольшой концентрации резко повышать его ДС. В качестве такой присадки во всех странах мира более полувека применяли алкилсвинцовые антидетонаторы, преимущественно тетраэтилсвинец (ТЭС), а также тетраметилсвинец (ТМС).

В последние годы в целях охраны чистоты окружающей среды в большинстве стран мира наметилась тенденция к полному запрещению применения ТЭС.

Испаряемость автобензинов. Она обусловливает многие важнейшие их эксплуатационные свойства при применении в ДВС с принуди-

тельным воспламенением. В наибольшей степени испаряемость зависит от фракционного состава и давления насыщенных паров бензинов.

С фракционным составом и давлением насыщенных паров бензинов связаны такие эксплуатационные характеристики двигателя, как возможность его пуска при низких температурах и склонность к образованию паровых пробок в системе питания, приемистость автомобиля, скорость прогрева двигателя, расход горючего и другие показатели. Пусковые свойства бензинов улучшаются по мере облегчения их фракционного состава.

Применение очень легких бензинов вызывает другие эксплуатационные затруднения, как, например, образование паровых пробок в системе питания. Применение бензинов с высоким содержанием низкокипящих фракций, кроме образования паровых пробок, может сопровождаться обледенением карбюратора, а также увеличением потерь бензина при хранении и транспортировании. Таким образом, требования к содержанию низкокипящих фракций в бензине противоречивы. С позиции пусковых свойств бензинов желательно иметь большее содержание, а с точки зрения образования паровых пробок – предпочтительно меньшее содержание легкокипящих фракций. Оптимальное содержание их зависит от климатических условий эксплуатации автомобиля. Для территории бывшего СССР стандартом предусмотрена выработка автобензинов зимнего и летнего сортов ($t_{Н.К.}$ для летнего вида составляет 35 °С, а $t_{10\%}$ для летнего – 70 °С и для зимнего бензина – 55 °С). Температуру перегонки 50 % бензина лимитируют, исходя из требований к приемистости двигателя (т. е. способности обеспечить быстрый разгон до требуемой скорости автомобиля) и времени его прогрева.

Экономичность работы двигателя и износ его деталей связывают с температурой перегонки 90 % бензина с температурой конца его кипения. При высоких значениях этих показателей тяжелые фракции бензина не испаряются, поступают в картер двигателя и разжижают смазку. Из-за снижения температуры 90 % отгона и конца кипения улучшаются эксплуатационные свойства бензинов, но при этом сокращаются их ресурсы.

Химическая стабильность бензинов определяет способность противостоять химическим изменениям в процессах хранения, транспортирования и длительной их эксплуатации. Для оценки химической стабильности нормируют следующие показатели: содержание фактических смол и индукционный период. О химической стабильности бензинов можно судить по содержанию в них реакционноспособных непредельных углеводородов или по иодному и бромному числам.

Непредельные углеводороды, особенно диолефиновые, при хранении в присутствии воздуха окисляются с образованием высокомолекулярных смолоподобных веществ. Наихудшей химической стабильностью обладают бензины термодеструктивных процессов – термокрекинга, висбрекинга, коксования и пиролиза, а наилучшей – бензины каталитического риформинга, алкилирования, изомеризации, гидрокрекинга и прямой гонки. Повышение химической стабильности бензиновых фракций достигается следующими способами:

- облагораживанием бензинов:
- введением специальных антиокислительных присадок.

Облагораживание бензинов термодеструктивных процессов возможно осуществить следующими способами:

- олигомеризационной очисткой (термической, каталитической или акустической) с последующей гидроочисткой и каталитическим риформированием;
- каталитическим крекингом нестабильных бензинов в смеси с вакуумными газойлями:
- непосредственной специальной гидроочисткой (в смеси с прямогонными фракциями или с подачей ингибиторов окисления) с последующим каталитическим риформированием или изомеризацией и т. д.

Достаточно эффективным и экономичным способом повышения химической стабильности бензинов является введение специальных антиокислительных присадок (ФЧ-16, ионол и др.). Антиокислительные присадки кроме предотвращения окисления алкенов весьма эффективны и в стабилизации свинцовых антидетонаторов.

Коррозионная активность бензинов обусловливается наличием в них неуглеводородных примесей, в первую очередь сернистых и кислородных соединений и водорастворимых кислот и щелочей. При квалификационных испытаниях она оценивается кислотностью, общим содержанием серы, содержанием меркаптановой серы, испытанием на медной пластинке и содержанием водорастворимых кислот и щелочей. Из них более чувствительной и характеризующей действительную коррозионную активность бензинов является проба на медную пластинку. Содержание так называемой меркаптановой серы в товарных бензинах не должно превышать 0,01 %. При ее большем содержании бензины следует подвергать демеркаптанизации (щелочная экстракция и каталитическая регенерация раствора меркаптида натрия кислородом воздуха).

В технических условиях на автомобильные бензины регламентируется только общее содержание серы.

Таблица 1.4 – **Характеристика неэтилированных автомобильных бензинов**

Показатель	**А-72**	**А-76**	**АИ-91**	**АИ-93**	**АИ-95**
Октановое число, не менее:					
моторный метод	72	76	82,5	85	85
исследовательский метод	Не нормируется		91	93	95
Фракционный состав:					
Температура начала перегонки, °С, не ниже:					
летнего	35	35	35	35	30
зимнего	Не нормируется				
Перегоняется при температуре, °С, не выше:					
10% бензина: летнего	70	70	70	70	75
зимнего	55	55	55	55	55
50% бензина: летнего	115	115	115	115	120
зимнего	100	100	100	100	105
90% бензина: летнего	180	180	180	180	180
зимнего	160	160	160	160	160
Конец кипения бензина, °С, не выше:					
летнего	195	195	205	205	205
зимнего	185	185	195	195	195
Остаток в колбе, %, не более	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Давление насыщенных паров бензина, кПа, не более:					
летнего	66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
зимнего	66,7...93,3	66,7...93,3	66,7...93,3	66,7...93,3	66,7...93,3
Кислотность, мг КОН/100 см^3, не более:	3,0	1,0	3,0	0,8	2,0
Содержание фактических смол, мг /100 см^3, не более:					
на месте производства	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
на месте потребления	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Индукционный период на месте производства бензина, мин, не менее	600	1200	900	1200	900
Массовая доля серы, %, не более	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Цвет	Желтый				

В настоящее время в России производят автобензины:

- по ГОСТ 2084–77: А-72, А-76, АИ-91, АИ-93 и АИ-95 (табл. 1.4);
- по ГОСТ Р 51105–97: Нормаль-80, Регуляр-91, Премиум-95 и Супер-98 (табл. 1.5);
- по ГОСТ Р 51866 (EN–228): бензин-регуляр и премиальный бензин (табл. 1.6).

По техническим условиям выпускаются:

- бензины для экспорта А-80, А-92, АИ-96, АИ-98;
- бензины с марганцевыми антидетонаторами Нормаль-80 и Регуляр-91;
- бензины для зарубежных автомобилей Премиум-95 и Супер-98;
- неэтилированные бензины с улучшенными экологическими показателями (с содержанием бензола не более 3 %) АИ-80 эк, АИ-93 эк, АИ-98 и др.

Таблица 1.5 – **Нормы и требования к качеству автомобильных бензинов по ГОСТ Р 51105–97**

Показатель	Нормаль-80	Регуляр-91	Премиум-95	Супер-98
Октановое число, не менее:				
моторный метод	76,0	82,5	85,0	88,0
исследовательский метод	80,0	91,0	95,0	98,0
Содержание свинца, г/дм^3, не более	0,010	0,010	0,010	0,010
Содержание марганца, мг/дм^3, не более	50	18		
Содержание фактических смол, мг/100 см^3, не более	5,0	5,0	5,0	5,0
Индукционный период бензина, мин, не менее	360	360	360	360
Массовая доля серы, %, не более	0,05	0,05	0,05	0,05
Объемная доля бензола, %, не более	5	5	5	5
Испытание на медной пластине	Выдерживает			
Внешний вид	Чистый, прозрачный			
Плотность при 15 °С, кг/м^3	700...750	725...780	725...780	725...780

В порядке испытаний в некоторых регионах производят бензины с ферроценовым антидетонатором. В большинстве стран мира, как правило, выпускают два сорта автобензина: регулярный с ОЧИМ 85...86 и премиальный с ОЧИМ не ниже 97, а также в небольшом объеме высокооктановый SUPER с ОЧИМ > 100.

Таблица 1.6 – **Требования к автомобильным бензинам по ГОСТ Р 51866 (EN–222–99)**

Показатель	Бензин-регуляр (Регуляр Евро-92)	Премиальный бензин (Премиум Евро-95 и Супер Евро-98)
Октановое число, не менее:		
моторный метод	83	85
исследовательский метод	92	95
Содержание свинца, мг/л, не более	5	5
Плотность при 15 °С, кг/м^3, не более	720...775	720...775
Содержание серы, мг/кг, не более	150	150
Фактические смолы, мг/100 см^3, не более	5	5
Период индукции, мин, не более	360	360
Коррозия меди (3 ч при 50 °С)	Класс 1	Класс 1
Содержание, % не более:		
олефинов	21	18
аренов	42	42
бензола	1,0	1,0
кислорода	2,7	2,7
Содержание оксигенатов, %:		
метанол	3	3
этанол	5	5
изопропанол	10	10
изобутанол	10	10
трет-бутанол	7	7
эфиры с числом атомов C_5 и более	15	15
другие	10	10

В последние годы в США и западно-европейских странах начали выпускать более экологичные неэтилированные автобензины с ограниченным содержанием суммарной ароматики (менее 25 %), бензола (менее 1 %), олефинов (менее 6,5 %) и серы (менее 0,01 %), так называемые реформулированные бензины.

Авиационные бензины выпускают двух марок: Б-91/115 и Б-95/130 (табл. 1.7). Они отличаются от автобензинов главным образом по содержанию ТЭС, давлению насыщенных паров и дополнительными требованиями на некоторые другие показатели их качества.

Таблица 1.7 – **Требования к качеству авиационных бензинов по ГОСТ 1012–72**

Показатель	Б-95/130	Б-91/115
Детонационная стойкость, ОЧММ, не менее	95	91
Сортность, не менее	130	115
Содержание ТЭС, г/кг, не более	3,1	2,5
Удельная низшая теплота сгорания:		
кДж/кг, не менее	42 947	42 947
ккал/кг, не менее	10 250	10 250
Фракционный состав, температура, °С:		
начало кипения, не ниже	40	40
10 %, не выше	82	82
50 %, не выше	105	105
90 %, не выше	145	145
97,5 %, не выше	180	180
Остаток, %, не более	1,5	1,5
Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.)		
не менее	33,3 (250)	29,3 (220)
не более	45,4 (340)	48 (360)
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	0,3	0,3
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	–60	–60
Иодное число, г, I_2/100 г, не более	6	2
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	4	3
Содержание, %, не более:		
серы	0,03	0,03
аренов	35	35
Период стабильности, ч, не менее	12	12
Цвет	Желтый	Зеленый

1.3.2. Дизельные топлива

По частоте вращения коленчатого вала различают *быстроходные* (с числом оборотов коленчатого вала более 1000 мин$^{-1}$) и *тихоходные* дизели. Степень быстроходности в значительной мере определяет требования к качеству топлива. Значительная часть грузовых автомобилей и сельскохозяйственной техники в настоящее время оснащены быстроходными дизелями, а суда речного и морского флота, а также стационарные силовые установки – преимущественно тихоходными.

По сравнению с бензиновыми дизельные двигатели имеют следующие преимущества:

- на 30...35 % меньше расходуют более дешевое топливо;
- средняя температура рабочего цикла в дизеле ниже, что облегчает его охлаждение;
- применение в дизелях более тяжелого по сравнению с бензином топлива обеспечивает пожарную безопасность, облегчает его транспортирование и хранение;
- допускают большие перегрузки и отличаются большей устойчивостью в работе;
- выхлопные газы менее токсичны;
- за счет значительно меньшего времени контакта топлива с воздухом (топливо в дизеле впрыскивается только к концу такта сжатия) полностью устраняется опасность возникновения детонационного сгорания;
- практически неограниченная возможность обеднения горючей смеси, что позволяет изменять мощность дизеля только путем регулирования подачи топлива при постоянном расходе воздуха;
- возможность использования топлив с различной испаряемостью: среднедистиллятных, утяжеленных, а при определенных условиях и легких, типа бензина и керосина.

К недостаткам дизелей следует отнести их большую удельную массу, меньшую быстроходность и большую затрудненность в зимних условиях запуска.

К наиболее важным показателям качества топлив для быстроходных дизелей относятся: воспламеняемость, испаряемость, вязкость, коррозионная активность, низкотемпературные и экологические свойства.

Воспламеняемость характеризует способность дизельного топлива к самовоспламенению в среде разогретого от адиабатического сжатия в цилиндре двигателя воздуха.

Было установлено, что конструктивные и эксплуатационные факторы, которые способствуют повышению температуры и давления воздуха, быстрому и интенсивному перемешиванию его с топливом в цилиндре двигателя, улучшают воспламеняемость и тем самым процесс сгорания топлива и делают работу дизеля мягкой и экономичной. Положительное влияние на работу дизеля оказывают:

- повышение степени сжатия;
- увеличение числа оборотов коленчатого вала;
- применение для изготовления блока цилиндров материала с низкой теплопроводностью, например чугуна;
- применение топлив с оптимальной воспламеняемостью.

Работу дизеля ухудшают повышение влажности воздуха и низкие температуры окружающего воздуха.

Определение воспламеняемости дизельных топлив производится на специальной установке со стандартным одноцилиндровым двигателем ИТ9-3 и заключается в сравнении испытуемого топлива с эталонными топливами. Мерой воспламеняемости дизельных топлив принято считать цетановое число (ЦЧ). В качестве эталонных топлив применяют цетан (*н*-гексадекан $C_{16}H_{34}$), имеющий малый период задержки самовоспламенения (ПЗВ), и его воспламеняемость принята за 100 единиц ЦЧ, и α-метилнафталин, имеющий большой ПЗВ, и его воспламеняемость принята за 0.

Цетановое число – показатель воспламеняемости дизельного топлива, численно равный процентному содержанию цетана в смеси с α-метилнафталином, которая по самовоспламеняемости в стандартном двигателе эквивалентна испытуемому топливу.

К дизельным топливам не предъявляются столь высокие требования по детонационной стойкости в сравнении с автобензинами. Товарные дизельные топлива должны иметь ЦЧ в определенных оптимальных пределах. Применение топлив с ЦЧ менее 40 приводит к жесткой работе дизеля и ухудшению пусковых свойств топлива. Повышение ЦЧ выше 50 также нецелесообразно, так как возрастает удельный расход топлива в результате уменьшения полноты сгорания. Цетановое число дизельного топлива существенно зависит от его фракционного и химического состава. Алканы нормального строения и олефины имеют самые высокие ЦЧ, а ароматические углеводороды – наоборот, самые низкие ЦЧ. Цетановые числа высококипящих фракций нефти, как правило, выше ЦЧ низкокипящих.

В ГОСТах многих стран мира, в т.ч. бывшего СССР, цетановые числа дизельных топлив нормируются в пределах 40...55. При необходимости повышения ЦЧ товарных дизельных топлив, на практике применяют специальные присадки, улучшающие воспламеняемость топлив, такие, как алкилнитраты (изопропил-, амил- или циклогексилнитраты и их смеси). Их добавляют к топливу не более 1 % мас., преимущественно к зимним и арктическим сортам, а также топливам низкоцетановым, получаемым, например, на базе газойлей каталитического крекинга. Кроме повышения ЦЧ (на 10...12 единиц), присадка позволяет улучшить пусковые характеристики при низкой температуре и уменьшить нагарообразование. Добавление 1,5...2 % мас. циклогексилнитрата, например, к этилированному автобензину позволяет использовать его как топливо для быстроходных дизелей.

Испаряемость дизельных топлив. Характер процесса сгорания дизельных топлив определяется кроме их воспламеняемости и полнотой испарения. Она зависит от температуры и турбулентности движения воздуха в цилиндре, качества распыливания и испаряемости топлива. С улучшением качества распыливания и повышением температуры нагрева воздуха скорость испарения впрыскиваемого топлива возрастает (однако степень распыливания не должна быть чрезмерно высокой, чтобы обеспечить необходимую дальнобойность струи). Время, которое отводится на испарение, в дизелях примерно в 10...15 раз меньше, чем в бензиновых двигателях, и составляет 0,6...2,0 мс. Тем не менее в дизелях используют более тяжелые топлива с худшей испаряемостью, поскольку испарение осуществляется при высокой температуре в конце такта сжатия воздуха.

Испаряемость дизельных топлив оценивается их фракционным составом. Если пусковые свойства автобензинов определялись $t_{Н.К.}$ и $t_{10\%}$, то для дизельных топлив они оцениваются $t_{50\%}$. Чем ниже эта температура, тем легче запуск дизеля. Считается, что $t_{Н.К.}$ дизельных топлив должна составить 180...200 °С, поскольку наличие бензиновых фракций ухудшает их воспламеняемость и тем самым пусковые свойства, а также повышает пожароопасность. Нормируемая температура $t_{96\%}$ в пределах 330...360 °С свидетельствует о присутствии в топливе высококипящих фракций, которые могут ухудшить смесеобразование и увеличить дымность отработавших газов.

Вязкость дизельных топлив. Топливо в системе питания дизельного двигателя выполняет одновременно и роль смазочного материала. При недостаточной вязкости топлива повышается износ плунжерных пар насоса высокого давления и игл форсунок, а также растет утечка топлива между плунжером и гильзой насоса. Топливо слишком вязкое будет плохо прокачиваться по системе питания, недостаточно тонко распыливаться и неполностью сгорать. Поэтому ограничивают как нижний, так и верхний допустимые пределы кинематической вязкости при 20 °С (в пределах от 1,5 до 6,0 сСт.).

Низкотемпературные свойства. В отличие от бензинов в состав дизельных топлив входят высокомолекулярные парафиновые углеводороды нормального строения, имеющие довольно высокие температуры плавления. При понижении температуры эти углеводороды выпадают из топлива в виде кристаллов различной формы, и топливо мутнеет. Возникает опасность забивки топливных фильтров кристаллами парафинов. Принято считать, что температура помутнения характеризует нижний температурный предел возможного примене-

ния дизельных топлив. При дальнейшем охлаждении помутневшего топлива кристаллы парафинов сращиваются между собой, образуют пространственную решетку, и топливо теряет текучесть. Температура застывания – величина условная и используется для ориентировочного определения возможных условий применения топлива. Этот показатель принят для маркировки дизельных топлив на следующие 3 марки: летнее ($t_{заст}$ менее –10 °С), зимнее ($t_{заст}$ менее –35...45 °С) и арктическое ($t_{заст}$ менее –55 °С). Применимы для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив следующие 3 способа:

1) адсорбционная (цеолитная) или карбамидная депарафинизация;
2) облегчение фракционного состава путем снижения температуры конца кипения топлива;
3) добавление к топливам депрессорных присадок, которые эффективно снижают их температуры застывания. В качестве депрессоров промышленное применение получили сополимеры этилена с винилацетатом. Поскольку они практически не влияют на температуру помутнения топлив, большинство исследователей считает, что депрессор, адсорбируясь на поверхности образующихся кристаллов парафинов, препятствует их агрегации с формированием объемного каркаса.

Коррозионная активность характеризует способность топлива вызывать коррозию деталей двигателя, топливной аппаратуры, топливопроводов, резервуаров и т. д. Она зависит, как и у бензинов, от содержания в топливе коррозионно-агрессивных кислородных и сероорганических соединений: нафтеновых кислот, серы, сероводорода и меркаптанов. Коррозионная активность дизельных топлив оценивается содержанием общей серы (менее 0,2 и 0,4...0,5 % мас. для I и II вида соответственно), меркаптановой серы (менее 0,01 % мас.), сероводорода (отсутствие), водорастворимых кислот и щелочей (отсутствие), а также кислотностью (менее 5 мг/КОН/460 мл) и испытанием на медной пластинке (выдерживает). Для борьбы с коррозионными износами деталей дизеля выпускают малосернистые топлива и добавляют к ним различные присадки (антикоррозионные, защитные, противоизносные и др.).

Экологические свойства. По сравнению с автобензинами, дизельные топлива характеризуются значительно меньшей пожароопасностью. Это достоинство является решающим при выборе типа двигателя для установки на том или ином виде техники. Например, из-за меньшей пожароопасности топлива дизели используют на судах речного и морского флота, комбайнах, подводных лодках, на танках, бронетранспортерах и т. д. Пожароопасность дизельных топлив оценивают по температуре вспышки в закрытом тигле. Для всех марок быстроходных дизельных

топлив она нормируется не ниже 30...35 °С. Для топлив, предназначенных к применению на кораблях, температура вспышки должна быть не ниже 61 °С, а в особо опасных условиях, например в подводных лодках, – не ниже 90 °С.

В зависимости от условий применения в соответствии с ГОСТ 305–82 установлены следующие ***марки топлив*** (табл. 1.8) для быстроходных дизелей:

Л – (летнее),
З – (зимнее)
А – (арктическое)

В стандарт введена следующая форма условного обозначения топлив: к марке Л добавляют цифры, соответствующие содержанию серы и температуре вспышки, например, Л-0,2-40; к марке З – содержание серы и температуры застывания, например, З-0,2 минус 35. В условное обозначение марки топлива А входит только содержание серы, например, А-0,4.

По техническим условиям выпускаются дизельные топлива:

- экспортные ДЛЭ, ДЗЭ;
- с депрессорными присадками $ДЗ_{П}$, $ДА_{П}$;
- экологически чистые и с улучшенными экологическими свойствами (с содержанием серы 0,01 и 0,005 %) ДЭК-Л, ДЭК-З, ДЛЭЧ, ДЗЭЧ и др.

В западно-европейских странах и США начато производство экологичных дизельных топлив со сверхнизким содержанием серы (менее 0,05%).

Топлива для тихоходных дизелей. Дизели с небольшой частотой вращения коленчатого вала (менее 1000 об/мин) наиболее широко используют в стационарных установках, что позволяет предварительно провести подогрев, отстой и фильтрацию топлива, тем самым снижает требования к его эксплуатационным свойствам. Вязкость топлива для тихоходных дизелей значительно выше, чем для быстроходных, поэтому ее нормируют при 50 °С. Тихоходные дизели обычно работают в закрытых помещениях, поэтому топливо должно иметь более высокую температуру вспышки. Для тихоходных дизелей выпускается 2 марки топлива: ДТ и ДМ (табл. 1.9). Марка ДТ представляет собой смесь дистиллятных и остаточных продуктов. Его используют в среднеоборотных и малооборотных дизелях, не оборудованных средствами предварительной подготовки топлива. Марка ДМ (мазут) рекомендуется для тихоходных судовых дизелей, установленных в помещениях, оборудованных системой подготовки топлива.

Таблица 1.8 – **Требования к качеству топлив для быстроходных дизелей по ГОСТ 305–82**

Показатель	Л	З	А
Цетановое число, не менее	45	45	45
Фракционный состав, температура, °С:			
50%, не выше	280	280	255
96 %, не выше	360	340	330
Кинематическая вязкость при 20°С, мм^2/с	3,0...6,0	1,8...5,0	1,5...4,0
Температура застывания,°С, не выше:			
для умеренной климатической зоны	–10	–35	–
для холодной климатической зоны	–	–45	–50
Температура помутнения,°С, не выше:			
для умеренной климатической зоны	–5	–25	–
для холодной климатической зоны	–	–35	–
Температура вспышки в закрытом тигле,°С, не ниже:			
для дизелей общего пользования	40	35	30
для тепловозных, судовых дизелей и газовых турбин	61	40	35
Содержание, % мас., не более:			
серы в топливе вида I	0,2	0,2	0,2
серы в топливе вида II	0,5	0,5	0,4
меркаптановой серы	0,01	0,01	0,01
сероводорода	отсутствие		
Испытание на медной пластинке	выдерживает		
Содержание фактических смол, мг/100 мл, не более	40	30	30
Содержание водорастворимых кислот, щелочей, мех. примесей и воды	отсутствие		
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	5	5	5
Иодное число, г. I_2/100 г., не более	6	6	6
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,01
Коксуемость 10% остатка, % не более	0,3	0,3	0,3
Коэффициент фильтруемости, не более	3	3	3
Плотность при 20°С, кг/м^3, не более	860	840	830

Таблица 1.9 – **Требования к качеству топлив для средне- и малооборотных двигателей**

Показатель	ДТ	ДМ
Плотность при 20°С, кг/м^3, не более	930	970
Фракционный состав; до 250°С перегоняется, % об., не более	15	10
Вязкость при 50°С, не более:		
кинематическая, мм^2 /с	36	150
условная, °ВУ	5	20
Коксуемость, %, не более	3	9
Зольность, %, не более	0,04	0,06
Содержание, %, не более:		
серы	1,5	2.9
мех. примесей	0,05	0,1
воды	0,5	0,5
ванадия	0,5	0,5
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	65	85
Температура застывания, °С, не выше	–5	10

1.3.3. Реактивные топлива

В современной гражданской и военной авиации широкое применение получили воздушно-реактивные двигатели (ВРД), работающие на жидком углеводородном топливе. Это обусловлено достаточно широкими ресурсами нефтяных углеводородных топлив, их сравнительно невысокой стоимостью, высокими энергетическими показателями и рядом других достоинств.

Применение ВРД, являющегося одновременно движителем самолета без сложных механических передаточных и ходовых устройств, позволяет при относительно небольшой массе создать большую тягу, причем в отличие от поршневых двигателей с пропеллером сила тяги ВРД не только не снижается с увеличением высоты и скорости полета, наоборот, даже возрастает.

Совершенствование ВРД и реактивных самолетов всегда было направлено на дальнейшее увеличение высоты и скоростей полета, повышение моторесурса, надежности и экономичности двигателей, обеспечение безопасности полетов. В зависимости от развиваемых скорости и высоты полета принято классифицировать ВРД и соответственно топлива на два типа: для дозвуковых и сверхзвуковых реактивных самолетов.

Среди моторных топлив повышенные требования предъявляются к качеству реактивных – технологию как при производстве, так и транспортировке, хранении и применении подвергают более тщательному контролю.

К топливу для ВРД предъявляются следующие основные требования:

- оно должно полностью испаряться, легко воспламеняться и быстро сгорать в двигателе без срыва и проскока пламени, не образуя паровых пробок в системе питания, нагара и других отложений в двигателе;
- объемная теплота сгорания его должна быть возможно высокой;
- оно должно легко прокачиваться по системе питания при любой и экстремальной температуре его эксплуатации;
- топливо и продукты его сгорания не должны вызывать коррозии деталей двигателя;
- оно должно быть стабильным и менее пожароопасным при хранении и применении.

Испаряемость – одно из важнейших эксплуатационных свойств реактивных топлив. Она характеризует скорость образования горючей смеси топлива и воздуха и тем самым влияет на полноту и стабильность сгорания и связанные с этим особенности работы ВРД: легкость запуска, нагарообразование, дымление, теплонапряженность камеры сгорания, а также надежность работы топливной системы.

Испаряемость реактивных топлив, как и автобензинов, оценивают фракционным составом и давлением насыщенных паров. Для реактивных топлив нормируются температура начала кипения, 10-, 50-, 90- и 98%-го выкипания фракции. Температура конца кипения (точнее, 98% перегонки) регламентируется требованиями прежде всего к низкотемпературным свойствам, а начала кипения – пожарной опасностью и требованием к упругости паров. Естественно, у реактивных топлив для сверхзвуковых самолетов температура начала кипения существенно выше, чем для дозвуковых. В ВРД нашли применение 3 типа различающихся по фракционному составу топлив. Первый тип реактивных топлив, который наиболее распространен, – это керосины с пределами выкипания 135...150 и 250...280 °С (отечественные топлива Т-1, ТС-1 и РТ, зарубежное – JR-5). Второй тип – топливо широкого фракционного состава (60...280 °С), являющееся смесью бензиновой и керосиновой фракций (отечественное топливо Т-2, зарубежное – JR-4). Третий тип – реактивное топливо для сверхзвуковых самолетов: утяжеленная керосино-газойлевая фракция с пределами выкипания 195...315 °С (отечественные топлива Т-6, Т-8В и зарубежное JR-6).

Давление насыщенных паров реактивного топлива обусловливает потери топлива и избыточное давление в баках, необходимое для обеспечения бескавитационной работы топливных насосов. Оно определяется в приборе типа бомбы Рейда при температуре 38 °С для топлива Т-2 и при 150 °С для топлив, не содержащих бензиновой фракции.

Горючесть является весьма важным эксплуатационным свойством реактивных топлив. Она оценивается следующими показателями: удельной теплотой сгорания, плотностью, высотой некоптящего пламени, люминометрическим числом и содержанием ароматических углеводородов (общим и отдельно бициклическим).

Удельная массовая теплота сгорания реактивного топлива колеблется в небольших пределах (10 250...10 300 ккал/кг), а удельная объемная – более существенно в зависимости от плотности топлива (которая изменяется в пределах от 755 для Т-2 до 840 кг/м^3 для Т-6). Плотность топлива – весьма важный показатель, определяющий дальность полета, поэтому предпринимаются попытки получения топлив с максимально высокой плотностью.

Высота некоптящего пламени – косвенный показатель склонности топлива к нагарообразованию. Она зависит от содержания ароматических углеводородов и фракционного состава.

Люминометрическое число характеризует интенсивность теплового излучения пламени при сгорании топлива, т. е. радиацию пламени, является также косвенным показателем склонности топлива к нагарообразованию. Оно определяется путем сравнения с яркостью пламени эталонных топлив – тетралина и изооктана.

Склонность топлива к нагарообразованию в сильной степени зависит от содержания ароматических углеводородов.

Воспламеняемость реактивных топлив обычно характеризуется концентрационными и температурными пределами воспламенения, самовоспламенения и температурой вспышки в закрытом тигле и др. Прокачиваемость реактивных топлив оценивают следующими показателями: кинематической вязкостью, температурой начала кристаллизации, содержанием мыл нафтеновых кислот и содержанием воды и механических примесей.

Кинематическая вязкость топлив нормируется при двух температурах: при 20 и при 40 °С.

Температура начала кристаллизации для всех отечественных реактивных топлив нормируется не выше минус 60 °С.

Химическая стабильность реактивных топлив. Поскольку топлива для ВРД готовят преимущественно из дистиллятных прямогонных

фракций, они практически не содержат алкенов, имеют низкие иодные числа (не выше 3,5 г I_2/100 мл) и характеризуются достаточно высокой химической стабильностью. В условиях хранения окислительные процессы в таких топливах идут очень медленно. Гидроочищенные реактивные топлива, хотя в них удалены гетеросоединения, тем не менее легче окисляются кислородом воздуха ввиду удаления природных антиокислителей и образуют смолоподобные продукты нейтрального и кислотного характера. Для повышения химической стабильности гидроочищенных топлив добавляют антиокислительные присадки (типа ионола). Химическая стабильность реактивных топлив оценивается по иодным числам и содержанию фактических смол.

Термоокислительная стабильность характеризует склонность реактивных топлив к окислению при повышенных температурах с образованием осадков и смолистых отложений. В условиях авиационных полетов имеет место повышение температуры топлива в топливных системах вплоть до 200 °С и выше, например, в сверхзвуковых самолетах. Окисление топлив при повышенных температурах значительно ускоряется за счет каталитического действия материала деталей топливных систем. Для снижения интенсивности окислительных процессов наиболее эффективно введение в реактивное топливо присадок, пассивирующих каталитическое действие металлов. Оценку термоокислительной стабильности реактивных топлив проводят в специальных приборах в статических и динамических условиях. Статический метод оценки заключается в окислении образца топлива при 150 °С в изолированном объеме с последующим определением массы образовавшегося осадка (в мг/100 мл) в течение 4 или 5 ч. Стабильность в динамических условиях оценивают по величине перепада давления в фильтре при прокачке нагретого до 150...180 °С топлива в течение 5 ч или по образованию осадков в нагревателе (в баллах).

Повышение термоокислительной стабильности реактивных топлив обеспечивают технологическими методами (гидроочисткой) и введением специальных присадок (антиокислительных, диспергирующих или полифункциональных).

Коррозионная активность реактивных топлив. Она оценивается, как и для топлив поршневых ДВС, следующими показателями: содержанием общей серы, в т. ч. сероводорода и меркаптановой серы, содержанием водорастворимых кислот и щелочей, кислотностью и испытанием на медной пластинке. Топлива должны выдерживать испытание на медной пластинке (при 100 °С в течение 3 ч), а также в них должны отсутствовать сероводород, водорастворимые кислоты и щелочи.

Марки реактивных топлив. Отечественными стандартами предусматривается возможность производства реактивных топлив четырех марок для дозвуковой авиации (Т-1, ТС-1, Т-2 и РТ) и две марки для сверхзвуковых самолетов – Т-6 (табл. 1.10). Топливо Т-1 – это прямогонная керосиновая фракция (150...280°С) малосернистых нефтей. Выпускают его в очень малых количествах. Т-2 – топливо широкого фракционного состава (60...280 °С) – признано резервным и в настоящее время не вырабатывается. Наиболее массовыми топливами для дозвуковой авиации являются ТС-1 и РТ. Топливо ТС-1 – прямогонная фракция 150...250 °С сернистых нефтей. Отличается от Т-1 более легким фракционным составом. Топливо РТ разработано взамен Т-1 и ТС-1. В процессе его производства прямогонные дистилляты (135...280 °С) подвергают гидроочистке. Для улучшения эксплуатационных свойств в топливо РТ вводятся присадки противоизносные марки П (0,002...0,004 % мас.), антиокислительная (ионол 0,003...0,004 % мас.), антистатические и антиводокристаллизирующие типа тетрагидрофурфуролового спирта (ТГФ).

Таблица 1.10 – **Требования к качеству реактивных топлив**

Показатель	ТС-1	РТ	Т-6	Т-8В
Плотность при 20 °С, кг/м^3, не менее	780	775	840	800
Фракционный состав, температура, °С:				
начало кипения, не выше	150	155	–	–
начало кипения, не ниже	–	135	195	165
10 % , не выше	165	175	220	185
50 % , не выше	195	225	255	–
90 %, не выше	230	270	290	–
98 % , не выше	250	280	315	280
Вязкость кинематическая, мм^2 /с:				
при 20 °С, не менее	1,25	1,25	4,5	>1,5
при –40 °С, не более	8	16	60	16
Теплота сгорания низшая, кДж/кг, не менее	43 100	43 100	42 900	42 900
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25	20	20
Кислотность, мг КОН/100 мл, не более	0,7	0,7	0,1	–
Температура начала кристаллизации, °С, не выше	–60	–55	–60	–50
Иодное число, г I_2/100 мл, не более	3,5	0,5	0,8	0,9

Продолжение таблицы 1.10

Показатель	ТС-1	РТ	Т-6	Т-8В
Содержание:				
аренов, % , не более	22	22	10	22
фактических смол, мг/100 мл, не более	3	4	4	4
общей серы, % , не более	0,2	0,1	0,05	0,1
меркаптановой серы, % , не более	0,003	0,001	0	0,001
сероводорода, %, не более	отсутствие			
Испытание на медной пластинке	выдерживает			
Содержание водорастворимых кислот, щелочей, мех. примесей и воды	отсутствие			
Зольность, %, не более	0,003	0,003	0,003	
Содержание мыл нафтеновых кислот	отсутствие			
Содержание нафталиновых углеводородов, %, не более	1,5	1	1	
Термическая стабильность в статических условиях при 150 °С, мг/100 мл, не более:				
в течение 4 ч	18	–	–	–
в течение 5 ч	–	–	6	6
Термическая стабильность в динамических условиях при 150...180 °С:				
перепад давления на фильтре за 5 ч, МПа, не более	0,083	0,01	0,01	0,01
отложения на подогревателе, баллы, не более	2	2	0	–
Люминометрическое число, не менее	55	55	45	45
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не менее	28	28	62	45

Реактивное топливо для сверхзвуковой авиации Т-6 представляет собой глубокогидроочищенную утяжеленную керосино-газойлевую фракцию (195...315 °С) прямой перегонки нефти. У топлива низкое содержание серы, смол, ароматических углеводородов (до 10 % мас., а фактическое – 3...7 % мас.), высокая термическая стабильность, хорошо прокачивается, малокоррозийно и используется на самолетах, имеющих скорости полета до 3,5 М.

Топливо для сверхзвуковой авиации Т-8В представляет собой гидроочищенную керосиновую фракцию 165...180 °С сернистых нефтей.

Отечественные реактивные топлива по качеству не уступают зарубежным маркам топлив, например ДЖЕТА (А-1) и УР-5, а по некоторым показателям превосходят их.

1.3.4. Газотурбинные топлива

Газотурбинные двигатели (ГТД) обладают рядом преимуществ перед поршневыми: малые габариты и меньшая масса на единицу мощности, быстрый запуск и простота управления, малая потребность в охлаждающей воде, высокая надежность, возможность работать на дешевых нефтяных топливах, а также на топливах любого вида (газообразном, жидком и даже пылевидном твердом). Эти достоинства ГТД обусловили достаточно широкое их использование в различных отраслях народного хозяйства, преимущественно в энергетике (на стационарных и передвижных электрических, газо- и нефтеперекачивающих станциях) и некоторых видах транспорта (речных и морских судах, железнодорожных локомотивах). Главный недостаток ГТД – сравнительно низкий КПД: 24...27 % против 40 % у дизеля. КПД стационарных ГТД можно повысить, если использовать отработавшие их газы для отопления или горячего водоснабжения.

Газотурбинные установки, как правило, работают на жидком углеводородном топливе утяжеленного фракционного состава, полученном при различных процессах переработки нефти. Применение таких дешевых топлив позволяет снизить стоимость энергии, получаемой на ГТД, даже при повышенном расходе топлива.

К газотурбинным топливам предъявляются значительно менее жесткие требования к качеству по сравнению с реактивными топливами. Наиболее важное эксплуатационное требование к их качеству – низкое содержание в них ванадия, натрия и калия, вызывающих коррозию камер и лопаток газовых турбин. Исследованиями было установлено, что топлива с низким содержанием коррозионно-активных металлов получаются на базе дистиллятных фракций прямой перегонки глубокообессоленной нефти, термического и каталитического крекинга и коксования с температурой конца кипения до 480 °С.

В нашей стране выпускается 2 марки газотурбинных топлив: А – для пиковых газотурбинных установок и Б – для судовых и энергетических установок (табл. 1.11).

Фракционный состав для газотурбинных установок не нормируется, однако он косвенно регулируется требованием по вязкости и плотности. Условная вязкость при 50 °С для топлива марки А нормируется не более 1,6 °ВУ, а для Б – 3 °ВУ. Плотность при 20 °С должна быть не более 935 кг/м^3. Содержание серы допускается до 2,5 и 1,8 % для марок Б и А соответственно. Зольность для всех марок должна быть ниже 0,01 %. Содержание ванадия нормируется не более 0,04 и 0,005 % мас. для марок соответственно Б и А. Для этих марок регламентируется температура вспышки не ниже 65 °С и температура застывания не выше 5 °С.

Таблица 1.11 – **Требования к качеству газотурбинных и котельных топлив**

Показатель	Газотурбинные топлива		Котельные топлива			
	Б	А	Ф–5	Ф–12	40	10
Вязкость при 50 °С, не более:						
условная,°ВУ	3	1.6	5	12	8*	16*
кинематическая, $м^2/с$	–	–	36,2	89,0	59*	118*
Теплота сгорания низшая, Дж/кг, не менее	39 800	39 800	41 454	40 740	39 900	40 530
Зольность, %, не более	0,01	0,01	0,05	0,1	0,12	0,14
Содержание, %, не более:						
мех. примесей	0,03	0,02	0,1	0,12	0,8	1,5
ванадия	0,0004	0,00005	–	–	–	–
кальция	–	0,0004	–	–	–	–
суммы натрия и калия	–	0,0002	–	–	–	–
воды	0,5	0,1	0,3	0,3	1,5	1,5
серы	2,5	1,8	2	0,6	3,5	3,5
сероводорода	отсутствие					
водорастворимых кислот и щелочей	отсутствие					
Коксуемость, %, не более	0,5	0,2	6	6	–	–
Плотность при 20°С, кг/м, не более	935	–	955	960	965	1015
Температура, °С:						
вспышки в закрытом тигле, не ниже	61	65	80	90		
вспышки в открытом тигле, не ниже	–	–	–	–	90	110
застывания, не выше	5	5	–5	–8	10	25
Иодное число, г I_2/100 г, не более	45	–	–	–	–	–

* При 80 °С.

Удовлетворение требований по зольности и содержанию ванадия, калия и натрия достигается обычно обессоливанием исходной нефти и водной промывкой топлив. Эффективным средством борьбы с ванадиевой коррозией является и введение присадок на основе солей меди, цинка, магния, кобальта и т. д. Практическое применение получили присадки, содержащие магниевые соли синтетических жирных кислот

C_{19}–C_{20} и окисленного петролатума. Они снижают интенсивность ванадиевой коррозии в 4...10 раз за счет перевода низкоплавкого оксида ванадия в высокоплавкий ванадат магния $Mg_3(VO_4)_2$.

1.3.5. Котельные топлива

В нашей стране котельные топлива являются наиболее массовым нефтепродуктом. Однако в связи с интенсивной газификацией котельных установок или переводом их на твердые виды топлива производство котельных топлив будет непрерывно сокращаться.

Паротурбинные установки эксплуатируются в различных областях техники, на электростанциях, морских и речных судах, в железнодорожном транспорте, в насосных и т.д. Топлива для топок судовых и стационарных котельных установок, а также для промышленных печей (мартеновских и других) получают смешением тяжелых фракций и нефтяных остатков, а также остатков переработки углей и сланцев. Наиболее широко применяют котельные топлива нефтяного происхождения. Качество котельных топлив нормируется следующими показателями: вязкость – показатель, позволяющий определить мероприятия, которые требуются для обеспечения слива, транспортировки и режима подачи топлива в топочное пространство. От условий распыливания топлива зависит полнота испарения и сгорания топлива, КПД котла и расход горючего. Величина вязкости топлива оценивается в зависимости от его марки при 50 и 80 °С в °ВУ. Температура вспышки определяет условия обращения с топливом при производстве, транспортировке, хранении и применении. Не рекомендуется разогревать топочные мазуты в открытых хранилищах до температуры вспышки. Основную массу котельных топлив производят на основе остатков сернистых и высокосернистых нефтей. При сжигании сернистых топлив образуются окислы серы, которые вызывают интенсивную коррозию металлических поверхностей труб, деталей котлов и, что недопустимо, загрязняют окружающую среду. Для использования в технологических котельных установках, таких как мартеновские печи, печи трубопрокатных и сталепрокатных станов и т.д., не допускается применение высокосернистых котельных топлив.

В нашей стране выпускаются следующие марки котельных топлив (см. табл. 1.11):

1) флотские мазуты марок Ф-5 и Ф-12. Ф-5 получают смешением мазута и гудрона сернистых нефтей с дистиллятными фракциями прямой перегонки и вторичных процессов. Содержание серы в них допускается до 2%. Ф-12 представляет собой смесь дистиллятных

и остаточных продуктов переработки малосернистых нефтей. Содержание серы в нем допускается до 0,6 %. Флотские мазуты Ф-5 и Ф-12 различаются между собой по вязкости. Вязкость условная при 50 °С для этих марок нормируется соответственно не более 5 и 12 °ВУ;

2) топочные мазуты 40 и 100 – являются наиболее массовыми котельными топливами. Они предназначаются для всех котельных и нагревательных установок общего назначения. По содержанию серы выпускают топлива: малосернистые – от 0,5 до 1,0 %, сернистые – от 1,0 до 2 % и высокосернистые – до 3,5 %;
3) топливо для мартеновских печей. Вырабатывают две марки: МП – малосернистое (до 0,5 %) и МПС – сернистое (до 1,5 %).

Отечественные котельные топлива, хотя по качеству примерно соответствуют зарубежным аналогам, однако недостаточно полно удовлетворяют потребностям по целому ряду показателей: содержанию серы и механических примесей, зольности и температуре застывания высокопарафинистых мазутов. Отечественные котельные топлива по сравнению с зарубежными содержат значительное количество разбавителей – ценных дизельных фракций, что обусловливается нехваткой мощностей висбрекинга, с одной стороны, и отсутствием депрессорных присадок – с другой. Во ВНИИ НП разработаны и испытаны весьма эффективные депрессорные присадки к мазутам на основе сополимеров этилена и винилацетата двух марок: ВЭС-407 и ВЭС-488. Однако до настоящего времени их промышленное производство не организовано. Нашей промышленностью в недостаточных количествах (примерно на одну треть от потребности) производятся исключительно нужные для повышения качества котельных топлив присадки, такие как детергентно-диспергирующие (ВНИИ НП-102 для флотских мазутов), многофункциональные (ВНИИ НП-106 М для высокосернистых котельных топлив), антикоррозионные (Полифен) и др.

1.3.6. Основные химмотологические требования к нефтяным маслам

Смазочные масла, применяемые практически во всех областях техники, в зависимости от назначения выполняют следующие основные функции: уменьшают коэффициент трения между трущимися поверхностями, снижают интенсивность изнашивания, защищают металлы от коррозии, охлаждают трущиеся детали, уплотняют зазоры между сопряженными деталями, удаляют с трущихся поверхностей продукты изнашивания. Несмазочные масла служат рабочими жидкостями в гид-

равлических передачах, электроизоляционной средой в трансформаторах, конденсаторах, кабелях, масляных выключателях, используются для приготовления смазок, присадок и т. п.

В товарном ассортименте более 400 марок масел различного назначения, однако широко распространено лишь ограниченное число марок.

По источнику сырья масла подразделяются на дистиллятные, полученные из соответствующих масляных фракций вакуумной перегонки мазута; остаточные, полученные из остатка вакуумной перегонки мазута, т. е. из гудрона; компаундированные, полученные при смешении дистиллятного и остаточного компонентов; загущенные, полученные введением в базовые масла загущающих полимерных присадок (в марках масел обозначаются индексом «З»). По способу очистки различают масла кислотно-щелочной, кислотно-контактной, селективной и адсорбционной очистки и гидроочистки (или гидрокрекинга). Основное количество масел производят с использованием процессов селективной очистки и депарафинизации.

Основными показателями качества всех смазочных масел являются вязкость и ее изменение с температурой (вязкостно-температурные свойства); температура застывания; устойчивость против окисления кислородом воздуха (химическая стабильность); смазочная способность; защитные и антикоррозионные свойства. Кроме того, к различным группам масел, например несмазочных, в зависимости от назначения предъявляются специфические требования.

Вязкость и вязкостно-температурные свойства масел зависят от их фракционного и химического состава. С повышением температуры кипения масел их вязкость возрастает. Остаточные масла более вязкие, чем дистиллятные. Парафиновые углеводороды нормального строения характеризуются наименьшей вязкостью. С разветвлением цепи их вязкость возрастает. Циклические углеводороды значительно более вязкие, чем парафиновые. При одинаковой структуре вязкость нафтенов выше, чем аренов. Наибольшую вязкость имеют смолисто-асфальтеновые вещества. Важнейшей характеристикой масел является изменение их вязкости с температурой.

Чем более полога температурная кривая вязкости, тем выше значение ИВ и более качественно масло (современные масла должны иметь ИВ не менее 90). Индекс вязкости, наряду с температурой застывания, определяет интервал температур, в котором работоспособно масло. Всесезонные масла, например, имеют более высокие значения ИВ, чем летние или зимние. Наибольшим ИВ обладают алканы нормального

строения. Для циклических углеводородов характерно улучшение вязкостно-температурных свойств с уменьшением цикличности молекул и увеличением длины боковых цепей. Для получения высокоиндексных масел следует полностью удалять полициклические арены и нафтено-ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями и смолисто-асфальтеновые вещества.

Температура застывания масел зависит от содержания в них тугоплавких углеводородов, и прежде всего парафинов и церезинов. Выделяющиеся при низких температурах кристаллы твердых углеводородов образуют пространственную структуру, что приводит к застыванию и потере подвижности масел. Поэтому из масел следует удалять, помимо низкоиндексных, и компоненты, ухудшающие их низкотемпературные свойства.

Химическая стабильность масел. В процессе длительной эксплуатации под воздействием кислорода воздуха образуются (особенно интенсивно при высоких температурах и каталитическом влиянии различных металлов) и накапливаются в маслах различные продукты окисления и конденсации (оксикислоты, смолы, асфальтены, углистые отложения, лаки и др.), которые ухудшают их эксплуатационные свойства.

Наилучшей химической стабильностью обладают малоцикличные нафтено-ароматические углеводороды.

Смазочная способность масел является важнейшей их характеристикой в условиях работы машин и механизмов при больших нагрузках и малых скоростях. Она определяет способность масла создавать на металлической поверхности весьма прочный, но очень тонкий смазочный слой толщиной всего лишь 0,1 – 1,1 мкм, т. е. 50...500 молекулярных слоев. Такой тип смазки получил название граничной смазки. Несмотря на ничтожно малую толщину такого слоя, износ материалов при граничной смазке уменьшается в тысячи раз по сравнению с сухим трением. Наилучшей смазочной способностью обладают смолисто-асфальтеновые вещества, некоторые высокомолекулярные сероорганические и кислородсодержащие соединения, которые, с точки зрения других эксплуатационных показателей, в маслах нежелательны и подлежат удалению. Поэтому для улучшения смазочной способности в масла вводят специальные поверхностно-активные присадки.

Защитные и антикоррозионные свойства масел обусловливаются их способностью вытеснять воду с поверхности металла, удерживать ее в объеме смазочного материала и образовывать на нем прочные адсорбционные и хемосорбционные пленки, препятствующие развитию коррозионных процессов. Базовые нефтяные масла не способны дли-

тельно защищать металлы от коррозии. Их защитные свойства улучшают введением небольших количеств ингибиторов коррозии.

Моторные масла. Моторные масла предназначены, как уже отмечалось, для смазки двигателей различных систем. Доля их в общем объеме производства масел составляет: в мире 50 %, в бывшем СССР – 60 %.

Стремление форсировать ДВС значительно повысило требования к качеству моторных масел, работающих на высокотемпературном режиме.

Отечественные товарные моторные масла в соответствии с ГОСТ 17479–72 обозначаются при маркировке буквой М с указанием класса вязкости (по значению ν_{100}) и группы по эксплуатационным свойствам буквами А, Б, В, Г, Д и Е с индексом 1 или 2, означающим применимость их соответственно к бензиновым или дизельным двигателям. В зависимости от жесткости (форсированности) работы ДВС масла дифференцируют на следующие группы: А – для неформированных двигателей, Б – малофорсированных, В – среднефорсированных, Г – высокофорсированных бензиновых и дизельных двигателей, Д – для высокофорсированных дизелей, работающих в тяжелых условиях, Е – для малооборотных дизелей с лубрикаторной системой смазки. Например, М-10$Г_1$ – это моторное масло для смазки высокофорсированных карбюраторных двигателей с вязкостью ν_{100}10±0,5 сСт; М-4_3/8$В_2$ – масло предназначено для смазки среднефорсированных дизелей с вязкостью ν_{100}8±0,5 сСт, содержит загущающие присадки. Основные характеристики наиболее распространенных марок масел приведены в табл. 1.12.

Трансмиссионные и осевые масла. Трансмиссионные масла используются для смазки агрегатов трансмиссий транспортных машин и промышленных редукторов.

Агрегаты трансмиссий транспортных машин предназначены для передачи мощности от двигателя к движителю (колесу, гусенице, гребному валу и т. д.). Они подразделяются на механические и гидравлические. Механическая трансмиссия состоит обычно из сцепления, коробки передач, карданной передачи и ведущего моста. На автомобилях повышенной проходимости (с двумя или более ведущими мостами) в трансмиссию дополнительно включают раздаточные коробки и коробки отбора мощности. К числу основных агрегатов механических трансмиссий различных типов (цилиндрических, конических, червячных, гипоидных и др.), смазываемых маслом, относятся коробка передач, ведущий мост, коробка отбора мощности и раздаточная коробка.

Таблица 1.12 – **Основные характеристики некоторых моторных масел**

Марка масла	Вязкость, сСт, при			Индекс вязкости, не менее	Отношение вязкости		Температура, °С	
	100 °С, не более	50 °С, не менее	–40 °С, не более		ν_{50}/ν_{100}, не более	ν_{-20}/ν_{50}, не более	застывания, не более	вспышки, не менее
Для карбюраторных двигателей								
М–8В1	8±0,5	–	–	90	–	–	–25	200
М–8Г1	8±0,5	–	–	100	–	–	–30	210
М–6/10П	10±0,5	–	–	125	–	–	–32	210
М–1 > П	12±0,5	–	–	95	–	–	–20	220
Для дизельных двигателей								
М–8Г2	8±0,5	–	–	90	–	–	–25	200
М–10Г2	11±0,5	–	–	90	–	–	–15	205
М–8Г2к	8±0,5	–	–	95	–	–	–30	200
М–10 Г2к	11 ±0,5	–	–	90	–	–	–15	205
Для авиационных поршневых двигателей								
МС–14	14				6,55	–	–30	220
МС–20	20				7,85	–	–18	270
М–22	22				8,75		–14	250
МС–20с	20			92	–	–	–18	270
Для турбореактивных двигателей								
МС–6	–	64...6,3	1700	–	–	–	–55	145
М–8	–	8,3	6500	–	–	56	–55	140
М–8п	–	8,3	–	–	–	60	–55	135
МС–8	–	7,51...8,5	3500	–	–	50	–55	150
МС–8п	–	8	4000	–	–	–	–55	150

Примечания: 1) МСиМК — масло соответственно селективной и кислотной очистки;

2) индексы: п – масло с присадкой; с – масло из сернистых нефтей.

Гидравлическая трансмиссия состоит из гидромуфты, гидротрансформатора, шестеренчатой (или гидромеханической) коробки передач и системы автоматического регулирования.

Промышленные редукторы состоят из зубчатых или червячных передач, выполненных в виде отдельного агрегата.

Трансмиссионные масла предназначены для предотвращения или снижения износа элементов пар трения под действием высоких нагрузок, уменьшения вибрации и шума, защиты их от ударных нагрузок, удаления из зоны трения продуктов износа и отвода избыточного тепла. Они должны обладать наряду с высокой смазывающей способностью хорошими вязкостно-температурными свойствами. Масла гидравлических трансмиссий помимо своего основного назначения служат и гидравлической средой, заполняющей систему.

В зависимости от напряженности работы передач, согласно ГОСТ 17479–85, установлены следующие 5 групп трансмиссионных масел: ТМ1, ТМ2 и ТМ3 – для прямозубых, спирально-конических и червячных передач, работающих при контактных напряжениях соответственно до 1600, 2100 и 2500 МПа и температуре масла в объеме до 90, 130 и 150 °С соответственно; ТМ4 и ТМ5 – соответственно для умеренно- и высоконагруженных гипоидных передач при объемной температуре до 150 °С.

В зависимости от вязкости трансмиссионные масла подразделяются на следующие 4 класса:

Класс вязкости	*Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт*
9	*7,0...10,9*
12	*11,0...13,9*
18	*14,0...24,9*
34	*25,0...41,0*

Например, трансмиссионное масло марки ТМ3-18 означает, что масло 3-й группы с вязкостью при 100 °С от 14 до 24,9 сСт.

Основные характеристики некоторых марок трансмиссионных масел приведены в табл. 1.13 (в скобках указана старая маркировка).

Осевые масла предназначены для смазывания осей колесных пар железнодорожных вагонов и тепловозов, тендеров паровозов с подшипниками скольжения, подшипников электровозов и других узлов трения подвижного состава железнодорожного транспорта и некоторых промышленных механизмов. Они представляют собой неочищенные мазуты Эмбенских, Ярегских и некоторых других нефтей. Их изготовляют без присадок следующих марок: летнее «Л», зимнее «З» (с $t_з \leq 40$ °С) и северное «С» (с $t_з \leq 55$ °С).

Таблица 1.13 – **Основные характеристики трансмиссионных масел**

Марка масла	Вязкость		Индекс вязкости, не менее	Температура застывания, °С, не более	Температурные условия применения, °С
	кинематическая при 100°С, сСт	динамическая при –15 °С, Па · с, не более			
ТМ2-18 (ТЭп-15)	15±1	200	–	–18	–35...+35
ТМ2-34 (ТС)	20,5...32,4	–	–	–20	–20...+45
ТМ3-18 (ТСп-15к)	15±1	180	–	–20	–35...+35
ТМ3-9 (ТСп-10)	10	300 (при –35°С)	90	–40	–60...+15
ТМ4-18 (ТСп-14)	14	80 (при –20°С)	–	–25	–35...+35
ТМ4-34 (ТСгип)	20,5...32,4	–	–	–20	–20...+45
ТМ4-9з (ТСЗ-9гип)	9	250 (при –45°С)	120	–50	–60...+25
ТМ5-18 (ТАД-17п)	17,5		100	–25	–35...+35

Индустриальные масла. Доля индустриальных масел в общем объеме производства смазочных масел в бывшем СССР превышает 30 %. Их ассортимент велик и насчитывает более 90 наименований. В марках всех индустриальных масел цифра показывает значение кинематической вязкости при 50 °С. В зависимости от области применения они подразделяются на 2 группы – общего и специального назначения. Индустриальные масла общего назначения (табл. 1.14) служат для смазывания наиболее широко распространенных узлов и механизмов оборудования различных отраслей промышленности. Представляют собой очищенные дистиллятные и остаточные масла или их смесь. Масла серии «И» не содержат в своем составе присадок, а серии «ИГП» содержат антиокислительную, противоизносную, противокоррозионную и противопенную присадки. Индустриальные масла специального назначения обычно содержат присадки и предназначены для использования в узких или специфических областях.

Энергетические масла (турбинные, компрессорные, трансформаторные и цилиндровые). Турбинные масла применяют для смазки и охлаждения подшипников, турбоагрегатов, маслонапорных установок гидротурбин, судовых паротурбинных установок и др.

Турбинные масла должны прежде всего обладать хорошей стабильностью против окисления при рабочей температуре (60...100 °С и выше); обеспечивать длительную бессменную (несколько лет) работу без выделения продуктов окисления, а также иметь низкую стойкость эмульсии с водой и не образовывать пены. Такие свойства турбинных масел обеспечиваются глубокой селективной или кислотно-контактой

Таблица 1.14 – **Основные характеристики некоторых индустриальных масел общего назначения**

Марка масла	Вязкость при 50°С, сСт	Индекс вязкости, не менее	Температура, °С		Область применения
			застывания, не выше	вспышки, не ниже	
И-5А*	4...5	–	–25	120	Малонагруженныевысокоскоростные механизмы и КиП (текстильные машины, сепараторы, станки и др.)
И-8А	6...8	–	–20	130	
И-12А	10...14	–	–30	165	Втулки, подшипники ткацкого оборудования, шпиндели металлорежущих станков и др.
И-20А	17...23	85	–15	180	Гидросистемы станочного оборудования, автоматических линий, мало- и средненагруженные зубчатые передачи и т. п.
И-30А	28...33	85	–15	180	
И-40А	35...45	85	–15	190	
И-50 А	47...55	85	–20	200	
ИГП-4	3,4...4,4	90	–15	125	Высокоскоростные механизмы (текстильные машины, сепараторы, металлорежущие станки и др.)
ИГП-6	5,5...7,5	90	–15	140	
ИГП-8	7,0...9,0	90	–8	140	
ИГП-18	16,5...20,5	90	–15	170	Гидросистемы станков, автоматических линий, прессов, различного типа редукторов, вариаторов, подшипников, коробок передач и т. п.
ИГП-30	28...31	90	–15	200	
ИГП-38	35...40	90	–15	210	
ИГП-49	47...51	90	–15	215	
ИГП-72	70...75	90	–15	220	Гидросистемы тяжелого прессового оборудования; тяжелые зубчатые и червячные редукторы и т. д.
ИГП-91	88...94	90	–15	225	
ИГП-114	110...118	90	–18	225	
ИГП-152	147...158	90	–15	230	Нагруженные зубчатые и червячные передачи, коробки скоростей и др.
ИГП-182	175...190	90	–8	240	

* Очищенные или глубокоочищенные дистилляты.

очисткой или введением композиции присадок, улучшающих антиокислительные, антикоррозионные, деэмульгирующие, антипенные и прочие свойства. С учетом этого выпускаются две группы турбинных масел – масла без присадок (Т-22, Т-30 и Т-46) и масла с присадками (табл. 1.15). Турбинные масла без присадок вырабатываются из малосернистых беспарафинистых нефтей.

Таблица 1.15 – **Основные характеристики турбинных масел**

Марка масла	Вязкость, сСт		Индекс вязкости	Температура, °С		Область применения
	при 50 °С	при –30 °С		застывания, не более	вспышки, не менее	
Турбинные						
Тп-22	20...23	–	90	–15	186	Паровые и газовые турбины, турбокомпрессоры, редукторы и т. д.
Тп-30	28...32	–	87	–10	190	Гидротурбины, паровые турбины, вентиляторы и дымососы и т. п.
Тп-46	44...48	–	85	–10	195	Судовые паротурбины, гидроприводы и др.
Компрессорные						
Кп-8	7...9	–	45	–15	260	Турбо- и поршневые компрессоры, воздуходувки и др.
К-12	11...14	–	–	–25	216	Одно- и многоступенчатые компрессоры низкого и среднего давления и т. п.
К-19	17...21	–	–	–5	245	То же для среднего и высокого давления
К-28	26...30	–	–	–10	275	Многоступенчатые компрессоры высокого давления
Трансформаторные						
Т-750	9	1800	–	–53	135	Трансформаторы с напряжением до 750 кВ
Т-1500	8	1500	–	–45	135	Электрооборудование линий электропередач постоянного тока до 1500 кВ
ТКп	9	1500	–	–45	135	Охлаждение и изоляция электрооборудования до 500 кВ

Компрессорные масла предназначены для смазки различных узлов и деталей (цилиндров, клапанов и др.) компрессорных машин, а также для создания уплотнительной группы. Требования к качеству компрессорных масел примерно аналогичны требованиям, предъявляемым

к качеству моторных масел. Для смазки компрессоров используют нефтяные масла (см. табл. 1.15), различающиеся по вязкости и области применения.

Электроизоляционные масла, к которым относятся трансформаторные, конденсаторные и кабельные, представляют собой специфическую группу несмазочных масел, являются жидкими диэлектриками. Основным их назначением является изоляция токонесущих частей электрооборудования, гашение электродуги в выключателях, а также отвод тепла.

В наибольших количествах и ассортименте производят трансформаторные масла.

Цилиндровые масла предназначены преимущественно для смазывания горячих деталей паровых машин. Они представляют собой дистилляты щелочной очистки или остаточные масла сернокислотной или селективной очистки без присадок. Легкие масла цилиндровые 11, 24 (цифра показывает значение вязкости при 100 °С) предназначены для смазывания цилиндров и золотников паровых машин, работающих насыщенным паром. Тяжелые цилиндровые масла 38 и 52 используют для машин, работающих перегретым паром соответственно до 350 и свыше 350 °С.

Присадки к маслам. В связи с ужесточением требований различных видов техники к эксплуатационным свойствам смазочных масел, в мировой нефтепереработке со второй половины XX в. наблюдается тенденция к непрерывному увеличению количества и ассортимента выпускаемых присадок к маслам. Присадками называют вещества, которые добавляют к маслу в количестве от тысячных долей до 10...12 % для улучшения одного или нескольких показателей его качества. Присадки не только улучшают эксплуатационные свойства масел, но и существенно снижают расход последних. В качестве присадок к маслам изучено и предложено несколько тысяч органических соединений. Однако промышленное производство и практическое применение получили только немногим более ста продуктов и композиций. Промышленное производство их в мире исчисляется миллионами тонн в год и является важной отраслью нефтехимии.

Присадки принято классифицировать по назначению, т. е. по функциональному действию, на следующие группы, улучшающие те или иные свойства масел:

- антиокислительные, повышающие стойкость масел к окислению при высокой температуре;
- антикоррозионные, защищающие металлические поверхности от воздействия агрессивных веществ и атмосферной коррозии;

– противоизносные и противозадирные (антифрикционные), улучшающие смазочные свойства масел;
– моющие (детергентно-диспергирующие), препятствующие отложению лаков, нагаров и осадков;
– депрессорные, понижающие температуру застывания масел;
– вязкостные, улучшающие вязкостно-температурные свойства базовых масел;
– антипенные, предотвращающие вспенивание масел;
– антисептики, повышающие устойчивость масел к воздействию грибков и бактерий;
– многофункциональные, улучшающие одновременно несколько эксплуатационных свойств масел.

Вязкостные присадки применяют для получения моторных масел повышенной вязкости с хорошими низкотемпературными свойствами. Наиболее распространенной присадкой этого типа являются высокомолекулярные полимеры двух основных типов: полиизобутилены молекулярной массы 5... 20 тыс. (КП-5, КП-10, КП-20) и полиметакрилаты М = 3...17 тыс.

В качестве ***депрессорных присадок***, улучшающих низкотемпературные свойства масел (воздействуя на кристаллизующиеся частицы твердых углеводородов), используют продукты алкилирования нафталина или фенола хлорированным парафином (АзНИИ, АзНИИ–ЦИАТИМ-1, АФК) и полиметакрилаты.

1.3.7. Основные требования к некоторым нетопливным нефтепродуктам

Битумы. Битумы являются с давних пор одним из наиболее известных инженерно-строительных материалов. Их адгезионные и гидрофобные свойства использовались уже на заре цивилизации. В настоящее время области использования битумов чрезвычайно широки: дорожное строительство, изготовление кровельных материалов, строительство зданий и сооружений, для изоляции трубопроводов, применение в лакокрасочной и кабельной промышленности, для заливочных аккумуляторных мастик и др.

Изготовляют их из окисленных продуктов прямой перегонки нефти и компаундированных окисленных и неокисленных продуктов, получаемых при прямой перегонке нефти и экстракционном разделении нефтепродуктов (асфальты деасфальтизации, экстракты селективной очистки).

Битумы принято классифицировать по назначению на дорожные, кровельные, изоляционные, строительные и специальные.

В наибольшем объеме (около двух третьих от общего выпуска) выпускаются дорожные битумы, которые подразделяются на вязкие, предназначенные для выполнения основных дорожно-строительных работ, и жидкие трех классов (быстрогустеющие – БГ, густеющие со средней скоростью – СГ и умеренногустеющие – МГ), предназначенные для удешевления дорожного строительства. Жидкие битумы готовят путем разжижения вязких битумов жидкими нефтепродуктами (керосины, соляры и др.) с добавлением поверхностно-активных веществ. Далее по количеству потребления идут кровельные битумы, которые подразделяются на пропиточные и покровные. Значительную долю от общего выпуска составляют битумы, применяемые преимущественно в качестве гидроизоляционного материала. Изоляционные битумы используют в основном для изоляции трубопроводов от грунтовой коррозии. Основные показатели качества товарных битумов приведены в табл. 1.16.

Битумы характеризуются следующими показателями: твердостью – глубиной проникания стандартной иглы (пенетрацией), температурой размягчения, хрупкости, растяжимостью в нить (дуктильностью), адгезией, температурой вспышки, реологическими и некоторыми другими свойствами.

Нефтяной кокс. Нефтяной кокс представляет собой твердый пористый черного цвета продукт глубокого уплотнения нефтяных остатков. По способу получения их подразделяют на коксы замедленного коксования и коксы, получаемые коксованием в периодических кубах крекинговых или пиролизных остаточных продуктов переработки нефти. Кокс широко применяют в различных областях народного хозяйства: цветная и черная металлургия, химическая промышленность, производство карбидов, синтетических алмазов, ядерная энергетика, авиационная и ракетная техника, электро- и радиотехника и др.

Коксы замедленного коксования подразделяют на марки в зависимости от размеров кусков: КЗ-25 – кокс с размером кусков свыше 25 мм, КЗ-8 – от 8 до 25 мм КЗ-0 – менее 8 мм. Коксы, получаемые коксованием в кубах, подразделяются на марки в зависимости от исходного сырья и назначения: КНКЭ – крекинговый электродный, КНПЭ – пиролизный электродный и КНПС – пиролизный специальный. Характеристика этих коксов приведена в табл. 1.17.

Таблица 1.16 – **Основные характеристики нефтяных битумов**

Марка битума	Глубина проникновения иглы в 0,1 мм		Температура, °С			Растяжимость, см, не менее	
	при 25 °С	при 0 °С, не более	размягчения, не менее	хрупкости, не более	вспышки, не менее	при 25 °С	при 0 °С
Вязкие дорожные							
БНД 200/300	201...300	45	35	–20	200	–	20
БНД 130/200	131...200	35	39	–18	220	65	6
БНД 90/130	91...130	28	43	–17	220	60	4,2
БНД 60/90	61...90	20	47	–15	220	50	3,5
БНД 40/60	40...60	13	51	–20	220	40	–
Изоляционные							
БНИ-IV-3	30...50	15	65	–	230	4	–
БНИ-IV	25...40	12	75	–	230	3	–
БНИ-V	>20	9	90	–	230	2	–
Кровельные							
БНК 115/180	140...220	–	40...50	–	240	–	–
БНК 90/40	35...45	–	85 ... 95	–20	240	–	–
БНК 90/30	25...35	–	85 ... 95	–10	240	–	–
БНК 50/50	41...60	–	50	–	220	4	–
БН70/30	21...40	–	70	–	230	3	–
БН90/10	5...20	–	90	–	240	1	–

Таблица 1.17 – **Основные характеристики нефтяных коксов**

Марка кокса	Выход летучих, %, не более	Содержание, %, не более				Действительная плотность после прокаливания при 1300 °С в течение 5 ч, г/см³
		серы	золы	мелочи менее 25 мм	мелочи менее 8 мм	
замедленного коксования						
КЗ-25:						
1-й сорт	7	1,3	0,5	10	–	–
2-й сорт	9	1,5	0,6	10	–	–
КЗ-8	9,5	1,5	0,7	–	25	2,10...2,13
КЗ-0	10	1,5	0,8	–	–	–
кубовые						
КНКЭ	7	0,8	0,6	4	–	2,10...2,13
КНКЭ	6,5	1	0,3	4	–	2,08...2,13
КНКЭ	7	0,4	0,3	4	–	2,04...2,08

Глава 2

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ

2.1. Общие положения

От эффективности работы технологического оборудования во многом зависит качество и объем выпускаемой продукции, а также безопасность производственного процесса. В этой связи современные технологии переработки углеводородного сырья в сочетании с высокоэффективным аппаратурным обеспечением создают предпосылки для получения высококачественных продуктов и материалов.

Технологическое оборудование современного нефтегазоперерабатывающего предприятия представляет собой совокупность аппаратов, машин и вспомогательных устройств, предназначенных для осуществления основного технологического процесса и выполнения других функций, связанных с подготовкой, перемещением и иным воздействием на исходные, промежуточные, вспомогательные и конечные продукты.

Аппараты предназначены для осуществления в них физических, химических или физико-химических процессов – ректификации, абсорбции, адсорбции, растворения, теплообмена без изменения агрегатного состояния, испарения, конденсации, кристаллизации, химических реакций и т. д. Характер работы аппаратов может быть непрерывный и периодический, при этом химико-технологические процессы в них могут протекать при давлениях от глубокого вакуума до сотен мегапаскалей и температурах от –200 до +900 °С.

В зависимости от назначения аппаратам присваивается название: ректификационная (абсорбционная) колонна, экстрактор, испаритель, ребойлер, подогреватель, кристаллизатор и т. д. При этом все аппараты, наряду с наличием у них своих специфических внутренних устройств и оборудования, как правило, состоят из следующих основных элементов и узлов: цилиндрического корпуса из одной или нескольких обечаек, днища, крышки, штуцеров для присоединения трубной арматуры и трубопроводов, устройств для присоединения средств контроля и измерений, люков-лазов, опор, сварных и фланцевых соединений, строповых устройств.

2.2. Колонное оборудование, устройство и предъявляемые требования

Для обеспечения контактирования потоков пара (газа) и жидкости в процессах ректификации и абсорбции применяются аппараты различных конструкций, среди которых наибольшее распространение получили вертикальные аппараты колонного типа. Аппараты этого типа могут быть классифицированы в зависимости от рабочего давления, технологического назначения и типа контактных устройств. В зависимости от применяемого давления колонные аппараты подразделяются на атмосферные, вакуумные и колонны, работающие под давлением.

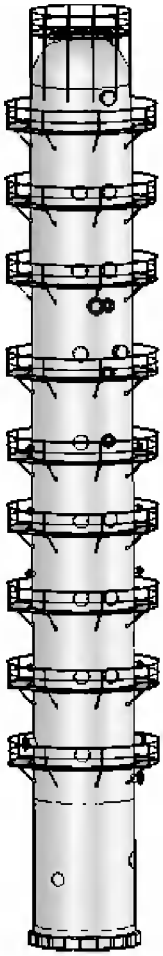


Рис. 2.1.Общий вид колонного аппарата

К атмосферным колоннам обычно относят колонны, в верхней части которых рабочее давление незначительно превышает атмосферное и определяется сопротивлением коммуникаций и аппаратуры, расположенных на потоке движения паров ректификата после колонны. Давление в нижней части колонны зависит в основном от сопротивления ее внутренних устройств и может значительно превышать атмосферное (например, колонна для разделения смеси этилбензола и ксилолов).

В вакуумных колоннах давление ниже атмосферного (создано разрежение), что позволяет снизить рабочую температуру процесса и избежать разложения продукта (разделение мазута, производство стирола, синтетических жирных кислот и др.). Величина остаточного давления в колонне определяется физико-химическими свойствами разделяемых продуктов и главным образом допустимой максимальной температурой их нагрева без заметного разложения.

В колоннах, работающих под давлением, величина последнего может значительно превышать атмосферное (колонны ГФУ, стабилизаторы, абсорберы и др.).

По технологическому назначению колонные аппараты подразделяются на колонны атмосферных и атмосферно-вакуумных установок разделения нефти и мазута, колонны установок вторичной перегонки бензинов, каталитического крекинга, установок газоразделения, установок регенерации растворителей при депарафинизации масел и др.

Ректификационные колонны — аппараты для разделения путем ректификации жидких смесей взаимно растворимых компонентов. Ректификационные колонны широко применяются в различных отраслях промышленности, в частности в нефтегазопереработке для разделения нефти и мазута на установках первичной перегонки нефти (АВТ), бензина на установках вторичной перегонки, углеводородных газов на газофракционирующих установках (ГФУ), продуктов реакций на установках химической переработки углеводородного сырья (каталитический крекинг, термический крекинг, гидрокрекинг, коксование и др.).

В ректификационных колоннах происходит контактирование паровой и жидкой фаз на специальных контактных устройствах — слое насадки, сетке, тарельчатых конструкциях для требуемой четкости разделения на компоненты.

Ректификационные колонны в зависимости от технологического назначения называются: колонна предварительного испарения; основная атмосферная колонна; вакуумная колонна; стабилизационная колонна; колонны вторичной перегонки бензинов; отпарные колонны.

Основная атмосферная колонна служит для разделения отбензиненной нефти на целевые фракции и мазут, направляемый на дальнейшую переработку в вакуумный блок установки.

Ректификационные колонны нефтеперерабатывающих заводов представляют собой вертикальные цилиндрические аппараты, снабженные внутри ректификационными тарелками (насадками) и другими вспомогательными устройствами в виде отбойников различных конструкций, распределителей ввода сырья, перераспределителей потоков, штуцеров для отбора фракций и другим оборудованием. Отбойные устройства устанавливаются в определенных местах по высоте колонн и служат для отделения от паров увлекаемых ими частиц жидкости.

Устройства ввода предназначены для обеспечения равномерного распределения по сечению колонны потоков жидкости (сырья, орошения) и паров (парового орошения).

Общий вид колонного аппарата представлен на рис. 2.1...2.3, на которых показаны основные его элементы.

По типу внутренних контактных устройств различают тарельчатые, насадочные и пленочные колонные аппараты. Области применения контактных устройств определяются свойствами разделяемых смесей, рабочим давлением в аппарате, нагрузками по пару (газу) и жидкости и т. п. В тарельчатых аппаратах контакт между фазами происходит при прохождении пара (газа) сквозь слой жидкости, находящейся на контактном устройстве (тарелке).

В насадочных колоннах контакт между газом (паром) и жидкостью осуществляется на поверхности специальных насадочных тел, а также в свободном пространстве между ними.

В зависимости от технологического назначения диаметр корпуса колонного аппарата может изменяться по высоте. Примером служит вакуумная колонна, показанная на рис. 2.4. Места перехода от одного диаметра к другому колонн снабжаются коническими обечайками или сферическими днищами.

Колонные аппараты могут быть оборудованы различными массообменными устройствами. Причем стандартизованный ряд массообменных устройств построен по нормальному ряду колонных аппаратов.

В пленочной колонне фазы контактируют на поверхности тонкой пленки жидкости, стекающей по вертикальной или наклонной поверхности.

В нефтегазопереработке в основном применяются тарельчатые колонны. Однако в последние годы в связи с созданием эффективных насадок возрос интерес и к насадочным колоннам, особенно это относится к вакуумным процессам, приобретающим в этом случае ряд положительных характеристик: низкое гидравлическое сопротивление, малая задержка жидкости, высокая эффективность в широком интервале изменения нагрузок по пару (газу) и жидкости и др.

Схемы основных типов колонных аппаратов приведены на рис. 2.5.

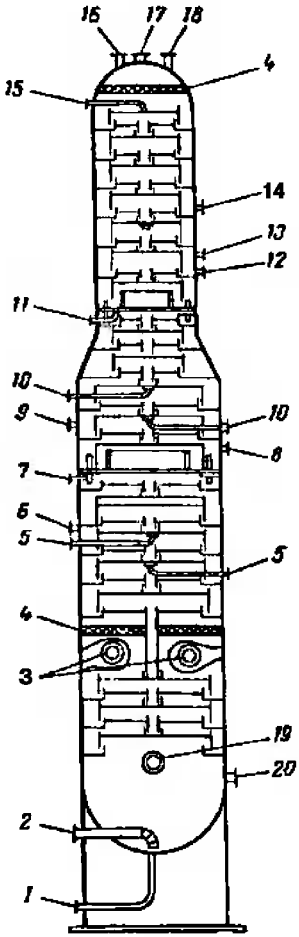


Рис. 2.2. Основная атмосферная колонна

1 — дренажный штуцер; *2* — штуцер вывода мазута; *3* — штуцер ввода сырья; *4* — сетчатые отбойники; *5* — вывод фракции 280...350°С в отпарную колонну; *6* — штуцер возврата паров из отпарной колонны; *7* — штуцер вывода второго циркуляционного орошения; *8* — штуцер возврата второго циркуляционного орошения; *9* — штуцер возврата паров из отпарной колонны; *10* — вывод фракции 220...280°С в отпарную колонну; *11* — штуцер вывода первого циркуляционного орошения; *12* — штуцер ввода первого циркуляционного орошения; *13* — штуцер вывода фракции 180...220°С в отпарную колонну; *14* — штуцер возврата паров с отпарной колонны; *15* — штуцер ввода острого орошения; *16* — штуцер-воздушник; *17* — штуцер вывода паров с основной атмосферной колонны; *18* — штуцера под ППК; *19* — штуцер для ввода пара; *20* — штуцер для замера уровня

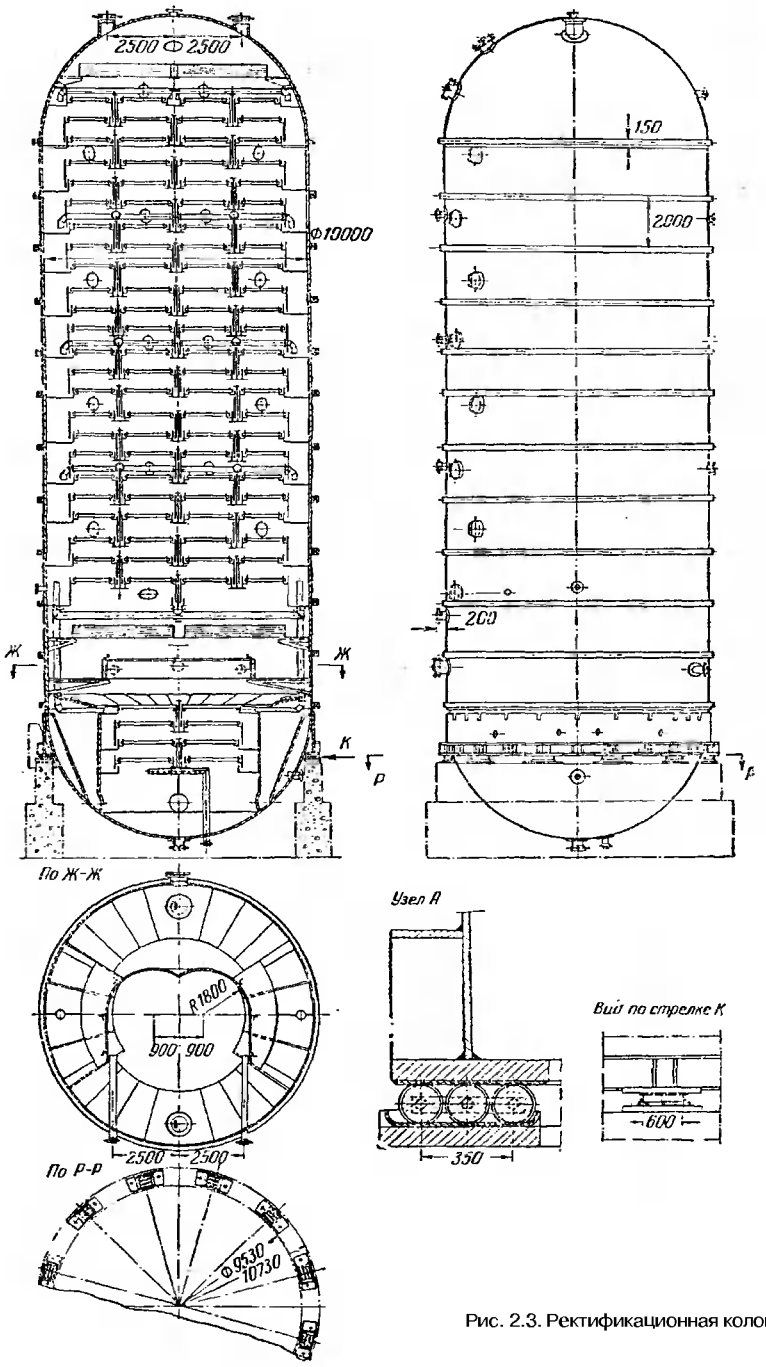


Рис. 2.3. Ректификационная колонна

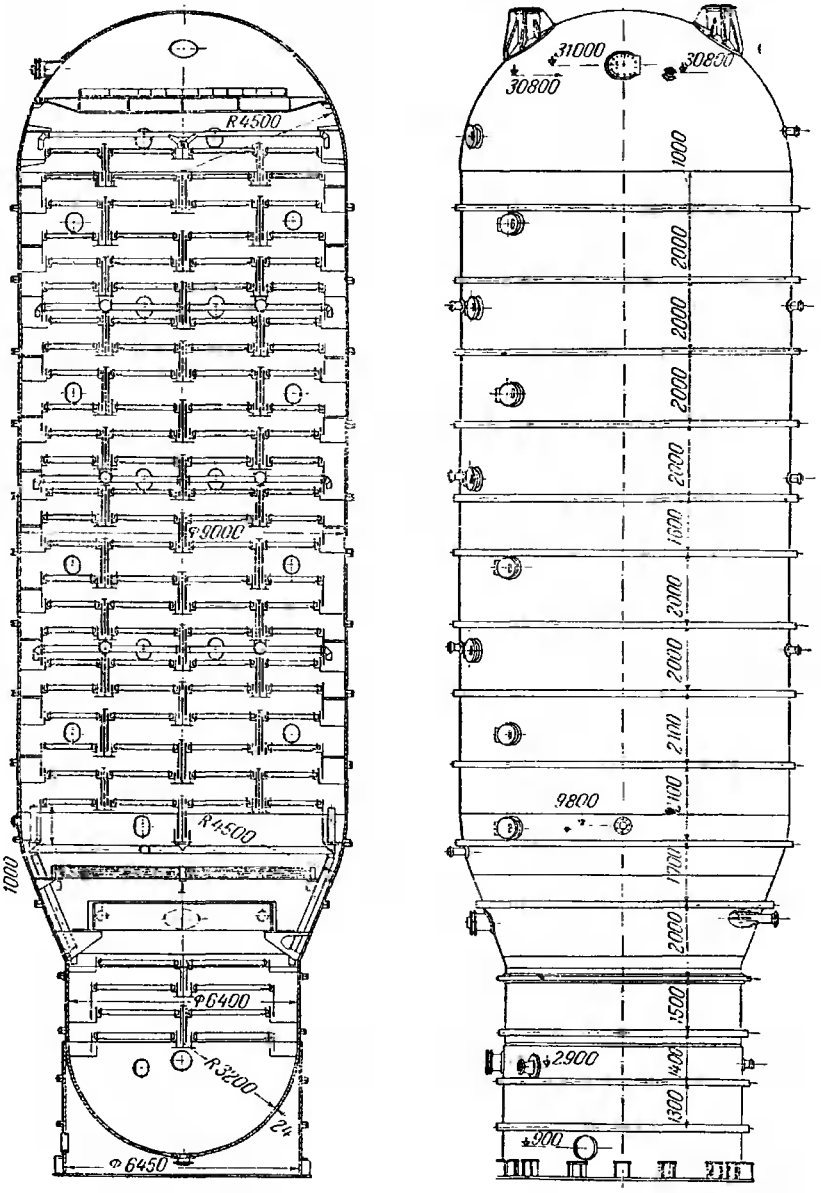


Рис. 2.4. Вакуумная колонна

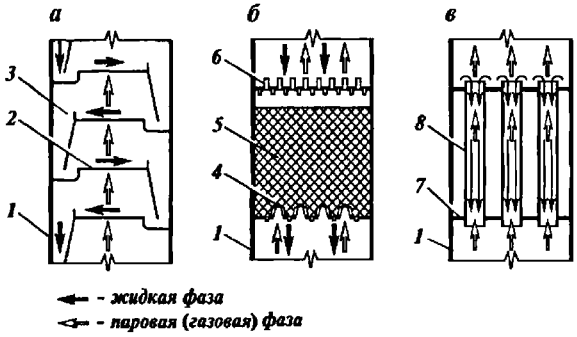


Рис. 2.5. Схемы основных типов колонных аппаратов: а — тарельчатый; *б* — насадочный; *в* — пленочный; *1* — корпус колонны; 2 — полотно тарелки; *3* — переточное устройство; *4* — опорная решетка; 5 — насадка; *6* — распределитель; *7* — трубная решетка; *8* — трубка

Тарельчатые колонны

В ректификационных и абсорбционных колоннах применяются тарелки различных конструкций (колпачковые, клапанные, струйные, провальные и т. п.), существенно различаюшиеся по своим рабочим характеристикам и технико-экономическим данным. При выборе конструкции контактного устройства учитывают как их гидродинамические и массообменные характеристики, так и экономические показатели работы колонны при использовании того или иного типа контактных устройств.

В настоящее время в промышленной практике известны сотни различных конструкций тарелок, которые можно классифицировать по способу передачи жидкости с тарелки на тарелку, по способу взаимодействия жидкой и паровой (газовой) фаз, по характеру диспергирования взаимодействующих фаз, по конструкции устройства для ввода пара (газа) в жидкость и др.

По способу передачи жидкости различают тарелки со специальными переливными устройствами (рис. 2.6) и тарелки провальные. У тарелок со специальными переточными устройствами жидкость перетекает с тарелки на тарелку отдельно от потока пара через специальные каналы.

В зависимости от нагрузки по жидкости и технологического назначения колонны переток жидкости может осуществляться одним, двумя и более потоками (рис. 2.6*а*–*в*). При применении тарелок с большим числом потоков следует учитывать, что при этом уменьшается длина пути жидкости на тарелке и, как следствие, снижается эффективность массопередачи. Колонна разбивается на несколько самостоятельных отсеков, что препятствует перераспределению пара по сечению аппарата в целом и ухудшает равномерность работы тарелок.

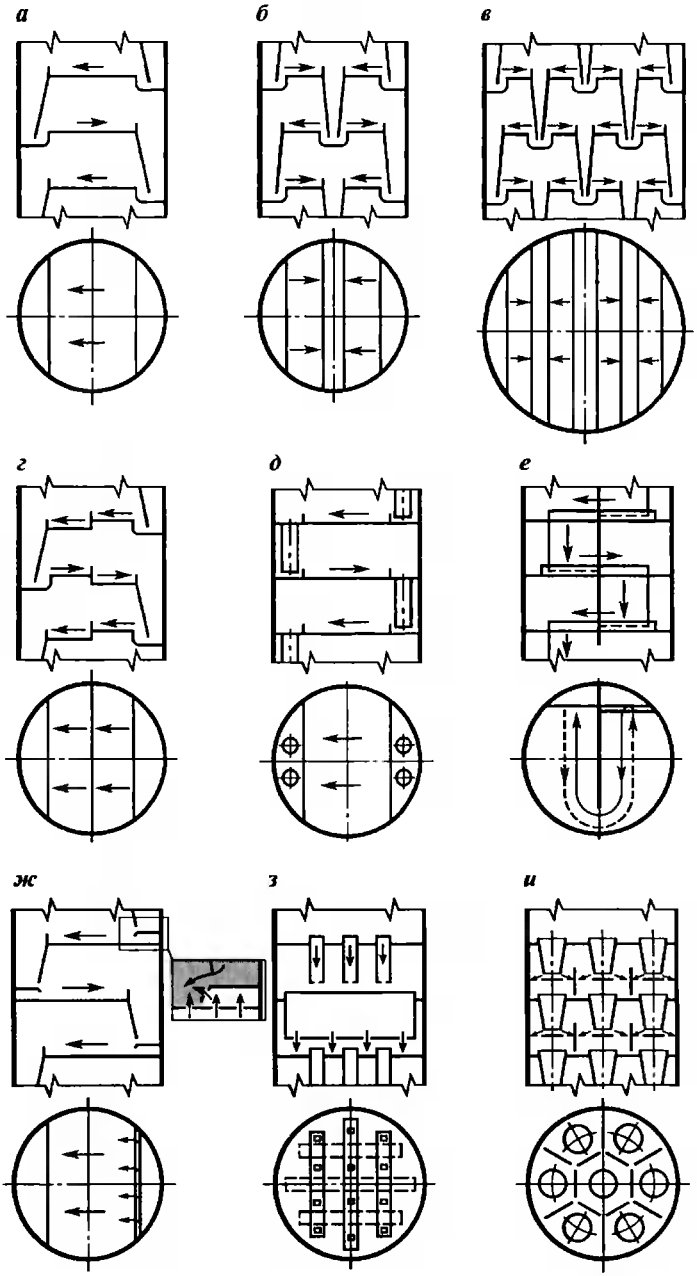


Рис. 2.6. Различные схемы организации движения потока жидкости на тарелках с переливными устройствами:

а — однопоточная; *б* — двухпоточная; *в* — четырехпоточная; *г* — каскадная; *д* — с переливными трубами; *е* — с кольцевым движением жидкости на тарелке; *ж* — тарелка NYE фирмы «Glitsch»; *з* — многосливная тарелка фирмы «Union Carbide Corp.»; *и* — с двумя зонами контакта фаз

В пределах полотна тарелки течение жидкой фазы можно направить по горизонтальной поверхности или по слегка наклонной в сторону слива как в одном уровне, так и каскадом (рис. 2.6*г*). Применение каскадных тарелок позволяет уменьшить значение градиента уровня жидкости, что обеспечивает в колоннах большого диаметра более эффективную работу тарелок. Однако в этом случае увеличивается расстояние между тарелками и усложняется конструкция полотна.

При низких значениях нагрузки по жидкости обычно используют переливные трубы (рис. 2.6*д*) или специальные конструкции переливов с кольцевым движением жидкости на тарелке (рис. 2.6*е*). В последнем случае корпус аппарата и полотно тарелки разделяются вертикальной перегородкой на две части, что позволяет вдвое уменьшить длину сливной перегородки и увеличить нагрузку по жидкости на единицу длины сливной перегородки.

Стремление увеличить производительность колонны по паровой фазе привело к разработке переливных устройств (рис. 2.6*ж*), оснащенных в месте ввода жидкости на тарелку дополнительной горизонтальной перегородкой, под которой располагаются контактные элементы (отверстия, клапаны и т. д.). Такая конструкция устраняет «мертвые» зоны под сливным карманом, что позволяет увеличить производительность колонны на 10...20%.

Конструкции тарелок, приведенных на рис. 2.6*з* и 2.6*и*, оснащены специальными переливными устройствами, распределенными по полотну и не доходящими до нижележащей тарелки. Применение таких тарелок целесообразно при повышенных нагрузках по жидкости. Тарелки с двумя зонами контакта фаз (рис. 2.6*и*) обеспечивают взаимодействие жидкости и пара как в барботажном слое на полотне тарелки, так и в стекающих струях, что увеличивает эффективность массопередачи.

Контакт между жидкой и паровой фазами осуществляется главным образом по схемам перекрестного тока (тарелки с переливными устройствами) (рис. 2.7*а*) или противотока (провальные тарелки) (рис. 2.7*в*). В последние годы получили распространение перекрестно-прямоточные контактные устройства, использующие сочетание перекрестного тока и прямотока в зоне контакта фаз, что в целом обеспечивает высокие показатели по производительности и эффективности (рис. 2.7*б*). Скоростные прямоточные тарелки (рис. 2.7*г*) обеспечивают контактирование пара и жидкости в закрученном восходящем потоке.

По характеру диспергирования взаимодействующих фаз различают тарелки барботажного и струйного типов. На тарелках пар (газ),

диспергируясь на мелкие пузырьки и струи, с большой скоростью проходит через слой жидкости. Образующаяся при этом газожидкостная система называется пеной. Режим взаимодействия фаз, когда пар является дисперсной фазой, а жидкость сплошной фазой, называется барботажным, а тарелки, реализующие этот режим работы, называются барботажными. У барботажных тарелок элементы контактных устройств (колпачки, клапаны, отверстия) создают в слое жидкости движение пара почти в вертикальном направлении. Барботажный режим имеет место при относительно небольших скоростях пара.

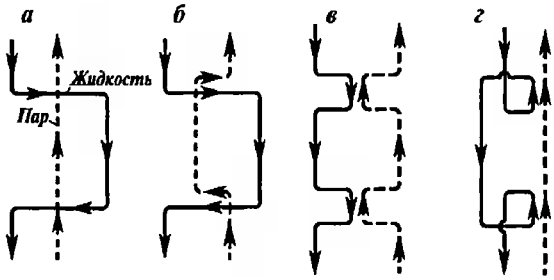


Рисунок 2.7. Основные схемы движения пара и жидкости в контактной зоне тарелки: а — перекрестный ток; *б* — перекрестный прямоток; *в* — противоток; *г* — прямоток

Тарелки барботажного типа могут иметь стесненное или свободное зеркало барботажа (рис. 2.8). У тарелок со стесненным зеркалом барботажа часть поверхности жидкости, через которую пар выходит в межтарельчатое пространство, занята контактными устройствами — желобчатыми или круглыми колпачками (примерно от 40 до 75 %), поэтому площадь для выхода пара из жидкости составляет 25...60 % рабочей площади тарелки. У тарелок со свободным зеркалом барботажа устройства для ввода пара в жидкость размещены практически на одном уровне с полотном тарелки (отверстия, клапаны и т. п.), вследствие чего пар может выходить из слоя жидкости в межтарельчатое пространство практически в любом месте барботажного слоя. Площадь для выхода пара из жидкости в этом случае составляет 70...90 % рабочей площади тарелки. При больших скоростях пара дисперсной фазой становится жидкость, а пар — сплошной фазой. Контакт между фазами осуществляется на поверхности капель и струй жидкости, движущихся в межтарельчатом пространстве с большой скоростью. Этот режим называется струйным, а контактные устройства, основанные на этом принципе взаимодействия фаз, струйными.

При струйном режиме контакт между паром (газом) и жидкостью осуществляется в прямотоке. Необходимо отметить, что при реализации чистого прямоточного движения контактирующих фаз, несмотря на значительное повышение производительности аппарата, эффек-

тивность такого взаимодействия в пределах отдельного контактного элемента обычно невысока и ограничена условиями достижения равновесия на выходе из области контактной зоны, где осуществляется прямоток фаз. Для повышения общей эффективности взаимодействия контактирующих фаз прибегают к различным способам локализации (компенсации) прямотока.

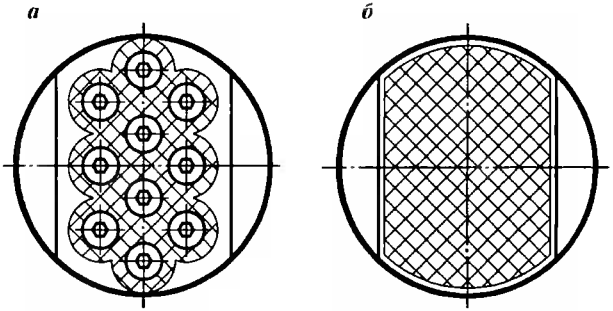


Рис. 2.8. Схемы барботажных тарелок со стесненным (а) и свободным (б) зеркалом барботажа

В зависимости от конструкции устройств для ввода пара в жидкость различают ситчатые (дырчатые), колпачковые, клапанные, язычковые (чешуйчатые) и другие типы тарелок.

Направление ввода газа (пара) в жидкость и характер взаимодействия фаз в зоне контакта оказывают существенное влияние на производительность и эффективность работы тарелки, а также на зависимость эффективности тарелки от нагрузки по пару.

Для повышения производительности тарелки используют для контактирования фаз прямоток, а для повышения эффективности взаимодействия фаз предпочитают перекрестный ток или противоток. Оптимальное сочетание указанных характеристик обеспечивает реализацию наиболее высоких эксплуатационных показателей тарельчатых контактных устройств.

Внутренние устройства колонных аппаратов, к которым относятся массообменные элементы, устройства ввода сырья и продуктов, переточные устройства, распределители и перераспределители потоков, каплеотбойники и т. д. имеют широкое разнообразие конструкций. Их размещение внутри аппарата имеет как специфические особенности, так и общие принципы. Способы их устройства в аппаратах, как правило, регламентируются нормативными документами. При этом для проведения их обслуживания должны быть предусмотрены условия для ремонтных и монтажных работ.

Некоторые способы установки внутренних устройств показаны ниже.

Барботажные участки тарелок занимают только часть живого сечения колонны (рис. 2.9). Например, для желобчатой тарелки эта величина составляет 0,6...0,8, что является очень низким значением. В остальном сечении расположены переливные устройства. Во избежание проникновения паров через переливное устройство устанавливается гидравлический затвор (рис. 2.10).

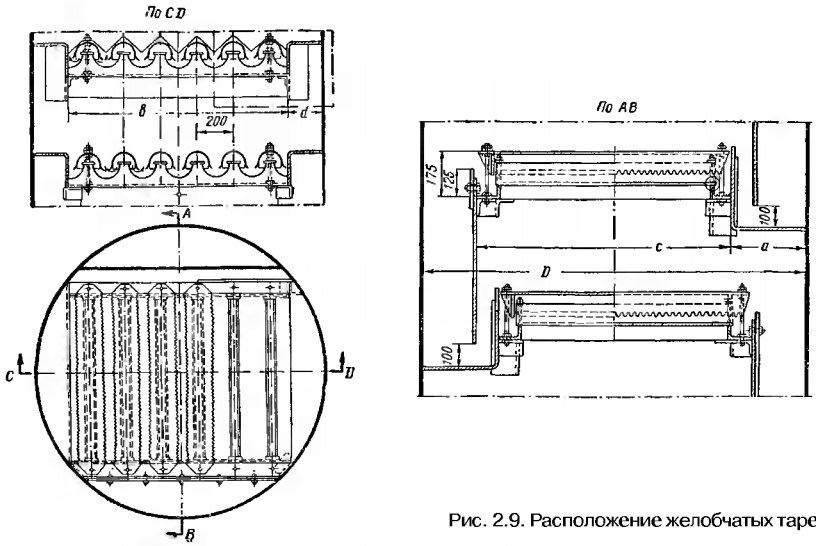


Рис. 2.9. Расположение желобчатых тарелок

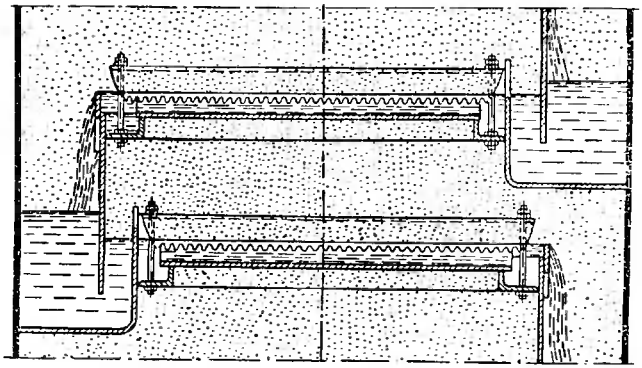


Рис. 2.10. Гидравлический затвор в переливных устройствах

Широко распространены тарелки провального типа. Характерным представителем этого класса являются решетчатые тарелки (рис. 2.11). Для улучшения контакта между паром и жидкостью применяются ситчатые (рис. 2.12) и струйно-напрвленные (рис. 2.13) тарелки.

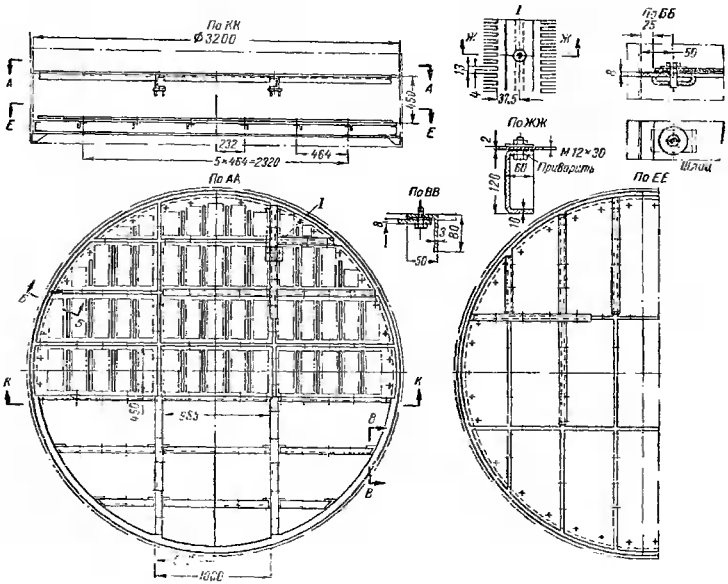
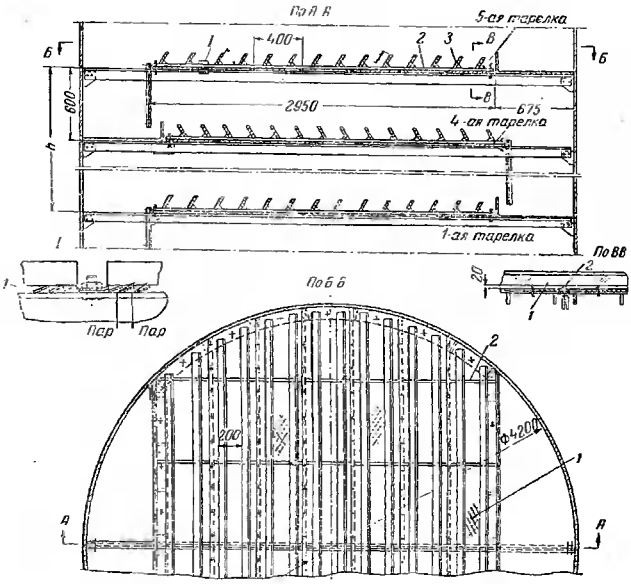


Рис. 2.11. Размещение решетчатой тарелки



1 — просечно-вытяжной лист δ = 1,8 (2,0) мм; 2 — полосы; 3 — отбойник.

Рис. 2.12. Ситчатая тарелка с отбойными элементами:
1 — просечно-вытяжной лист S = 1,8 мм; *2* — полосы; *3* — отбойник

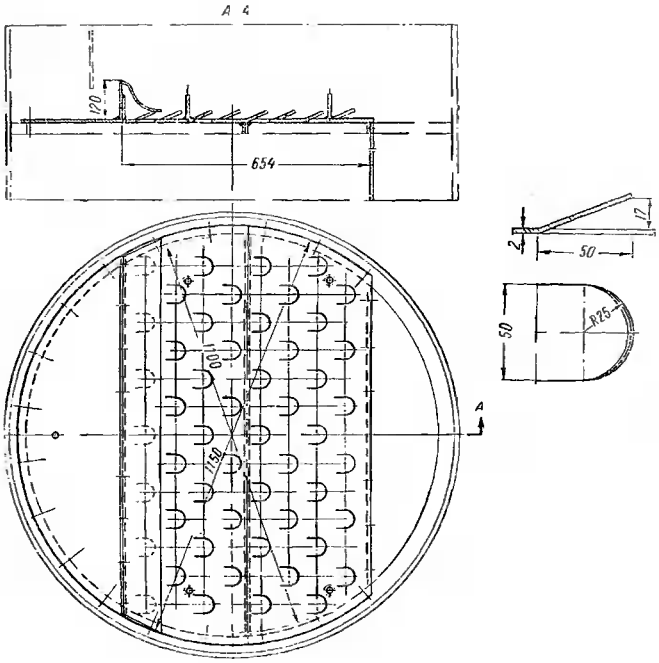


Рис. 2.13. Струйно-направленная тарелка

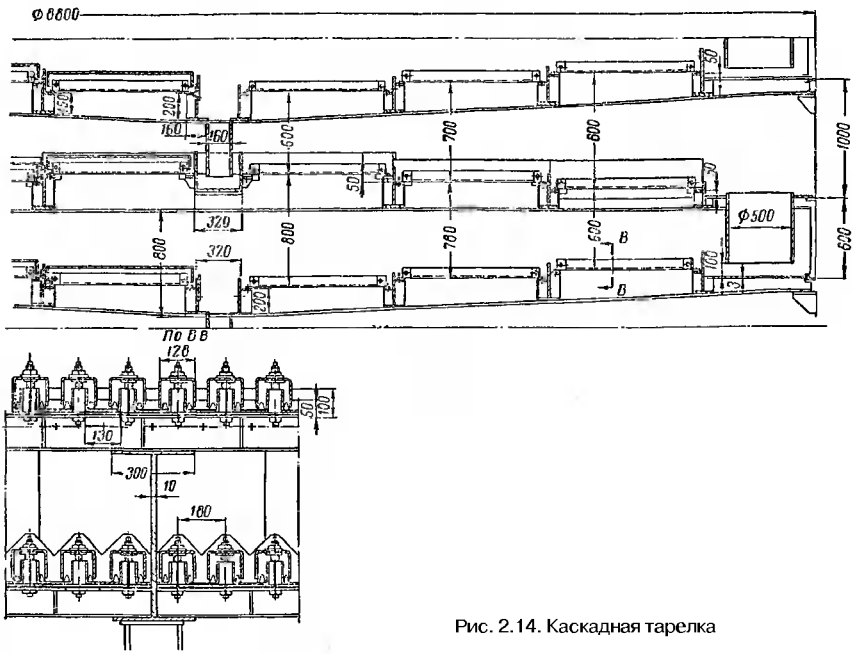


Рис. 2.14. Каскадная тарелка

Каскадные тарелки (рис. 2.14) эффективно работают в аппаратах большого диаметра. Жидкая фаза движется по тарелке либо от края к центру, либо от центра к краю.

Применяются также тарелки с радиально круговыми потоками жидкости (рис. 2.15). Пары, направляясь вверх, движутся через прорези тарелок и отклоняются от вертикали.

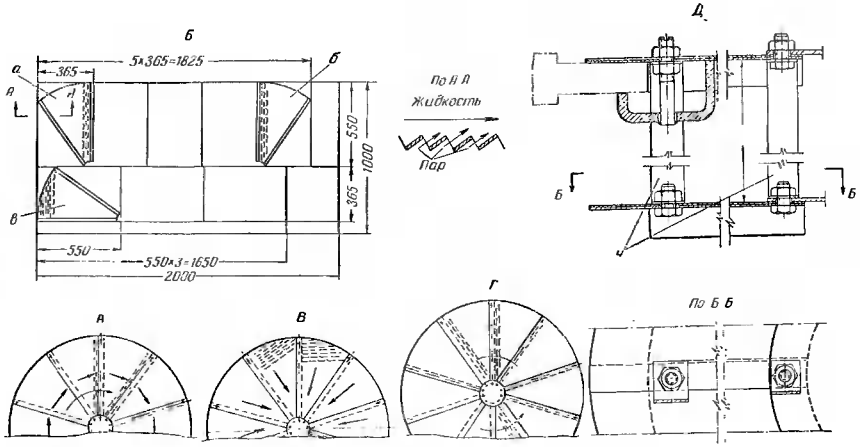


Рис. 2.15. Ситчатая тарелка с радиально-круговой организацией потока жидкости:
Б – раскрой листов; А – схема направления потоков на нечетных тарелках; В – схема направления потоков на четных тарелках; Г – схема направления потоков на отбойниках; Д – узел крепления тарелок и отбойника

Благодаря своей простоте широко применяются тарелки из S-образных элементов. Их устройство и крепление показано на рисунках 2.16...2.18.

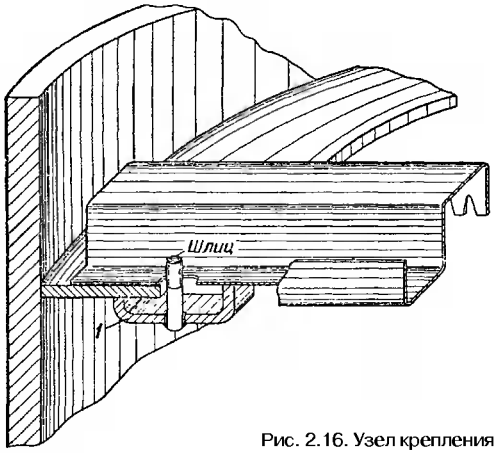


Рис. 2.16. Узел крепления S-образного элемента к корпусу аппарата

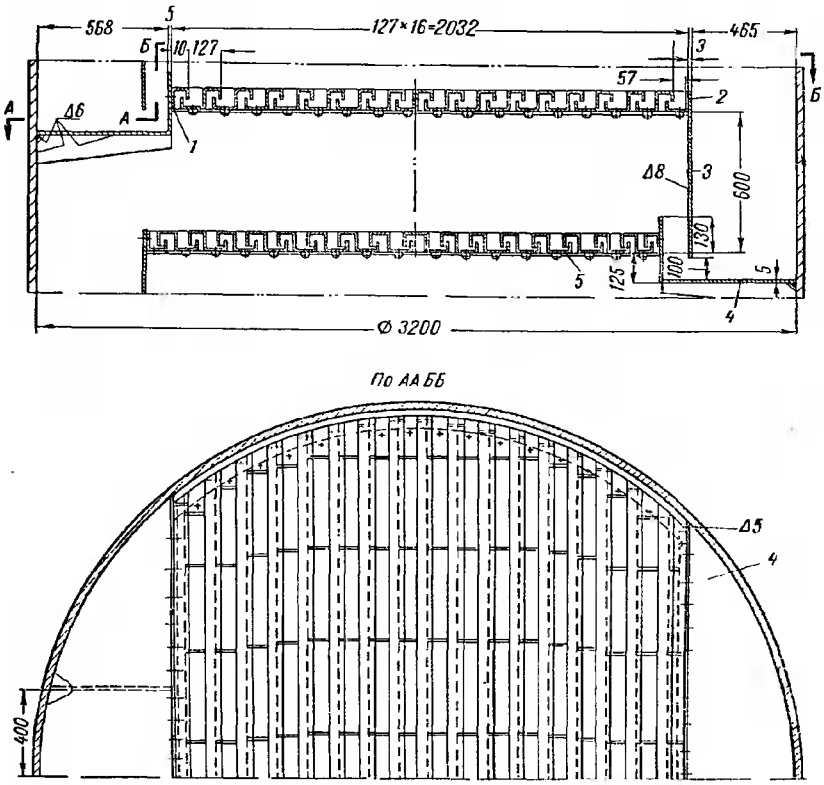


Рис. 2.17. Тарелка с S-образными элементами:
1 — S-образный элемент; 2 — планка; 3 — сливная перегородка; 4 — карман сегментный

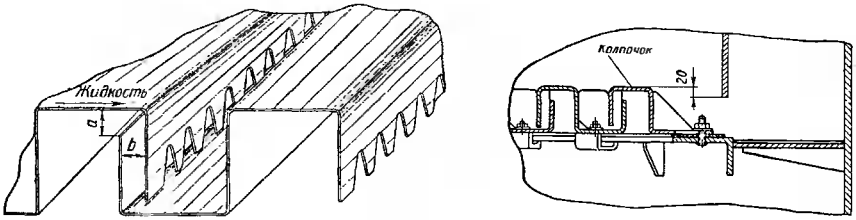


Рис. 2.18. Размещение S-образных элементов тарелки

2.3. Теплообменное оборудование

В большинстве процессов нефтегазопереработки используется нагрев исходного сырья, а также применяемых при его переработке растворителей, реагентов, катализаторов и др. Полученные в результате того или иного технологического процесса целевые продукты или полуфабрикаты обычно требуется охлаждать до температуры, при которой возможны их хранение и транспорт.

На современном нефтеперерабатывающем заводе, где осуществляется глубокая переработка нефти, на изготовление аппаратов, предназначенных для нагрева и охлаждения, затрачивается до 30% общего расхода металла на все технологические установки. Высокая эффективность работы подобных аппаратов позволяет сократить расход топлива и электроэнергии, затрачиваемой на тот или иной технологический процесс, и оказывает существенное влияние на его технико-экономические показатели. Поэтому изучению устройства и работы этих аппаратов, а также освоению, методов их расчета необходимо уделять особое внимание.

2.3.1. Классификация теплообменных аппаратов и предъявляемые к ним требования

В аппаратах, где идет нагрев или охлаждение, происходит теплообмен между двумя потоками, при этом один из них нагревается, другой охлаждается. Поэтому их называют теплообменными аппаратами вне зависимости от того, что является целевым назначением аппарата – нагрев или охлаждение, какие потоки обмениваются теплом, происходит ли при этом только нагрев и охлаждение или же теплообмен сопровождается испарением или конденсацией.

Применительно к нефтеперерабатывающей промышленности, теплообменные аппараты классифицируются по таким основным признакам, как способ передачи тепла и назначение.

1. В зависимости от способа передачи тепла аппараты делятся на следующие группы:

— поверхностные теплообменные аппараты, в которых передача тепла между теплообменивающимися средами осуществляется через поверхность, разделяющую эти среды;

— аппараты смешения, в которых передача тепла между теплообменивающимися средами происходит путем их соприкосновения. Для изготовления теплообменных аппаратов смешения требуется, как правило, меньше металла; кроме того, во многих случаях они обес-

печивают более эффективный теплообмен. Однако, несмотря на эти преимущества, аппараты смешения часто нельзя использовать вследствие недопустимости прямого соприкосновения потоков.

2. В зависимости от назначения аппараты делятся на следующие группы:

— теплообменники, в которых один поток нагревается за счет использования тепла другого, получаемого в процессе и подлежащего охлаждению. В таких теплообменниках нагрев одного и охлаждение другого потока позволяет сократить расход подводимого извне тепла (сократить расход топлива, греющего водяного пара и т. д.) и охлаждающего агента. К этой группе аппаратов относятся теплообменники для нагрева нефти на установке, осуществляемого за счет использования тепла отходящих с установки дистиллятов, остатка, а также промежуточного циркуляционного орошения. Сюда относятся также котлы-утилизаторы, где получают водяной пар за счет использования тепла нефтепродуктов, дымовых газов или катализатора на установках каталитического крекинга. К этой группе относятся и регенераторы холода;

— нагреватели, испарители, кипятильники, в которых нагрев или нагрев и частичное испарение осуществляются за счет использования высокотемпературных потоков нефтепродуктов и специальных теплоносителей (водяной пар, пары углеводородов, специальные высококипящие жидкости и др.). В таких аппаратах нагрев или испарение одной среды является целевым процессом, тогда как охлаждение горячего потока является побочным и обусловливается необходимостью нагрева исходного холодного потока. Примером аппаратов этой группы могут служить нагреватели сырья, использующие тепло водяного пара, кипятильники, при помощи которых в низ ректификационной колонны подводится тепло, необходимое для ректификации, и т. д.;

— холодильники и конденсаторы, предназначенные для охлаждения жидкого потока или конденсации и охлаждения паров с использованием специального охлаждающего агента (вода, воздух, испаряющийся аммиак, пропан и др.). Охлаждение и конденсация в этих аппаратах являются целевыми процессами, а нагрев охлаждающего агента — побочным. К таким аппаратам относятся холодильники и конденсаторы любой нефтеперерабатывающей установки, предназначенные для охлаждения и конденсации получаемых продуктов.

При регенерации тепла того или иного продукта его окончательное охлаждение до температуры, требуемой для безопасного транспорта и хранения, обычно завершается в холодильниках.

В зависимости от конкретных условий применения, к промышленным теплообменным аппаратам выдвигаются различные требования:

— обеспечение наиболее высокого коэффициента теплопередачи при возможно меньшем гидравлическом сопротивлении;
— компактность и наименьший расход материала;
— надежность и герметичность в сочетании с разборностью и доступностью поверхности теплообмена для механической очистки от загрязнения;
— унификация узлов и деталей;
— технологичность механизированного изготовления широких рядов поверхностей теплообмена для различного диапазона рабочих температур, давлений и т. д.

2.3.2. Кожухотрубчатые теплообменные аппараты, их типы и конструктивное исполнение

Кожухотрубчатые теплообменники — наиболее распространенная конструкция теплообменной аппаратуры. По ГОСТ 9929 стальные кожухотрубчатые теплообменные аппараты изготовляют следующих типов: ТН — с неподвижными трубными решетками; ТК — с температурным компенсатором на кожухе; ТП — с плавающей головкой; ТУ — с U-образными трубами; ТПК — с плавающей головкой и компенсатором на ней (рис. 2.19).

В зависимости от назначения кожухотрубчатые аппараты могут быть теплообменниками, холодильниками, конденсаторами и испарителями; их изготовляют одно- и многоходовыми.

Кожухотрубчатый аппарат с неподвижной трубной решеткой (типа ТН) представлен на рис. 2.20. Такие аппараты имеют цилиндрический кожух *1*, в котором расположен трубный пучок *2*; трубные решетки *3* с развальцованными трубками крепятся к корпусу аппарата. С обоих концов теплообменный аппарат закрыт крышками *4*. Аппарат оборудован штуцерами *5* для теплообменивающихся сред; одна среда идет по трубкам, другая проходит через межтрубное пространство.

Теплообменники этой группы изготовляют на условное давление 0,6...4,0 МПа, диаметром 159...1200 мм, с поверхностью теплообмена до 960 м^2; длина их до 10 м, масса до 20 т. Теплообменники этого типа применяют до температуры 350 °С.

Предусмотрены различные варианты материального исполнения конструктивных элементов теплообменных аппаратов. Корпус аппарата изготовляют из сталей ВСтЗсп, 16ГС или биметаллическим с защитным слоем из сталей 08Х13, 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т. Для труб-

ного пучка применяют трубы из сталей 10, 20 и Х8 с размерами 25×2, 25×2,5 и 20×2 мм, из высоколегированных сталей 08Х13, 08Х22Н6Т, 08Х18Н10Т, 08Х17Н13М2Т с размерами 25×1,8 и 20×1,6 мм, а также трубы из алюминиевых сплавов и латуни. Трубные решетки изготовляют из сталей 16ГС, 15Х5М, 12Х18Н10Т, а также биметаллическими с наплавкой высоколегированного хромоникелевого сплава или слоя латуни толщиной до 10 мм.

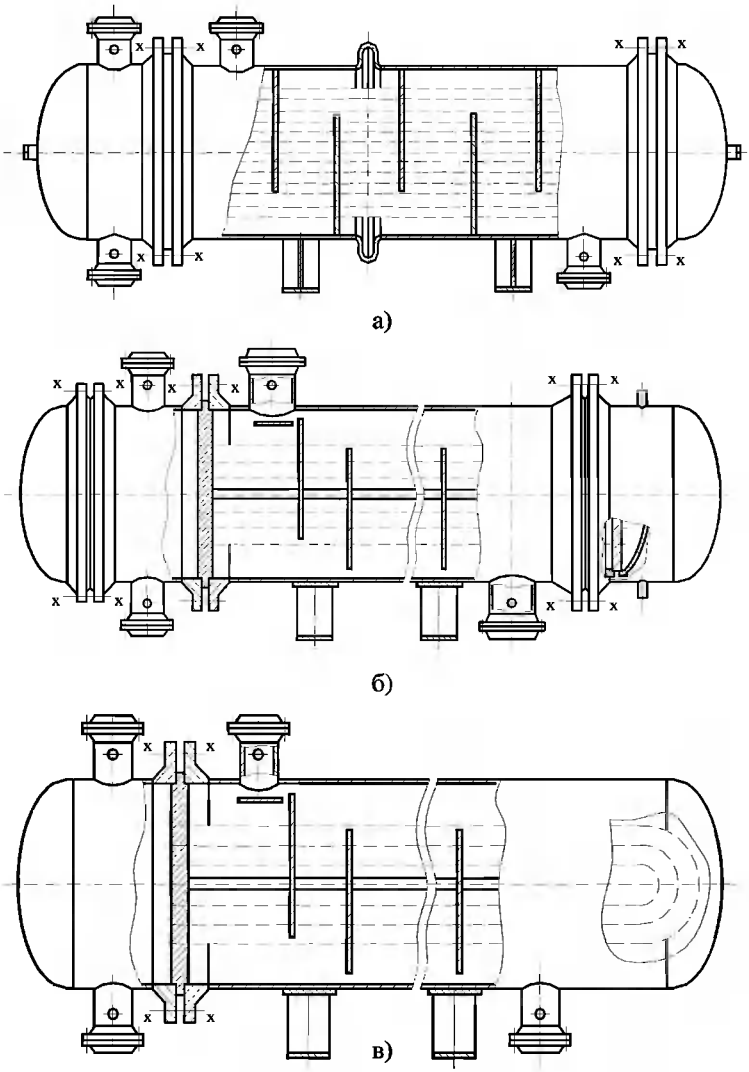


Рисунок 2.19. Основные типы кожухотрубчатых теплообменных аппаратов:
а) – с неподвижными решетками (ТН) или с компенсатором на кожухе (ТК); б) – с плавающей головкой; в) – с U-образными трубками

Особенностью аппаратов типа ТН является то, что трубы жестко соединены с трубными решетками, а решетки с корпусом. В связи с этим исключена возможность взаимных перемещений труб и кожуха; поэтому аппараты этого типа называют еще теплообменниками жесткой конструкции. Некоторые варианты крепления трубных решеток к кожуху в стальных приведены на рис. 2.21.

Трубы в кожухотрубчатых теплообменниках размещают так, чтобы зазор между внутренней стенкой кожуха и поверхностью, огибающей пучок труб, был минимальным; в противном случае значительная часть теплоносителя может миновать основную поверхность теплообмена. Для уменьшения количества теплоносителя, проходящего между трубным пучком и кожухом, в этом пространстве устанавливают специальные заполнители, например приваренные к кожуху продольные полосы (рис. 2.22*а*) или глухие трубы, которые не проходят через трубные решетки и могут быть расположены непосредственно у внутренней поверхности кожуха (рис. 2.22*б*).

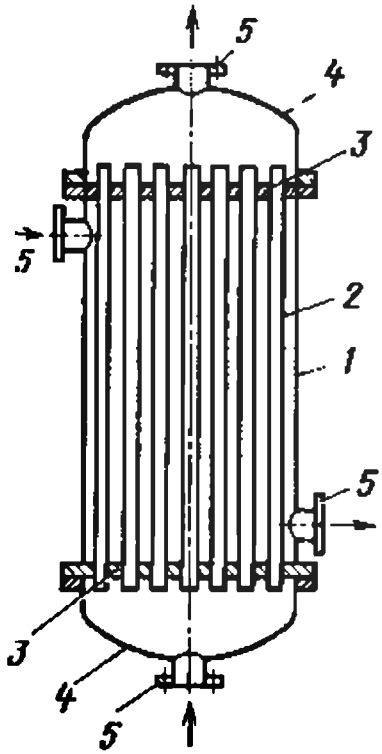


Рис. 2.20. Схема одноходового теплообменного аппарата типа ТН (вертикальное исполнение): 1 — кожух; 2 — трубки; 3 — трубная решетка; 4 — крышки; 5 — штуцера

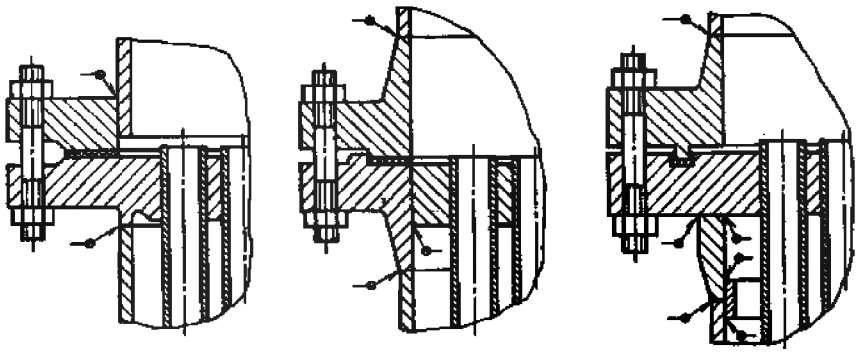


Рис. 2.21. Некоторые варианты крепления трубных решеток к кожуху аппарата

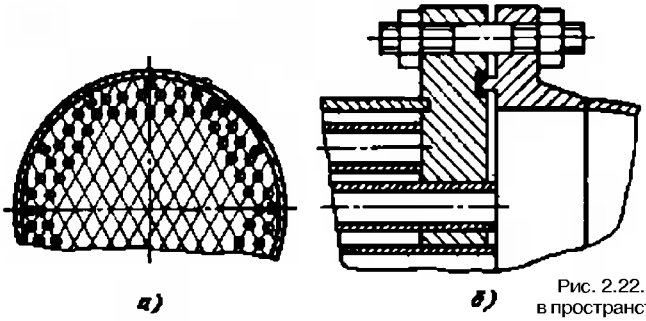


Рис. 2.22. Способы расположения в пространстве между трубным пучком и кожухом полос (а) и заглушенных труб (б)

В кожухотрубчатых теплообменниках для достижения больших коэффициентов теплоотдачи необходимы достаточно высокие скорости теплоносителей: для газов 8...30 м/с, для жидкостей не менее 1,5 м/с. Скорость теплоносителей обеспечивают при проектировании соответствующим подбором площади сечения трубного и межтрубного пространства.

Если площадь сечения трубного пространства (число и диаметр труб) выбрана, то в результате теплового расчета определяют коэффициент теплопередачи и теплообменную поверхность, по которой рассчитывают длину трубного пучка. Последняя может оказаться больше длины серийно выпускаемых труб. В связи с этим применяют многоходовые (по трубному пространству) аппараты с продольными перегородками в распределительной камере. Промышленностью выпускаются двух-, четырех- и шестиходовые теплообменники жесткой конструкции.

Двухходовой горизонтальный теплообменник типа ТН (рис. 2.23) состоит из цилиндрического сварного кожуха *5*, распределительной камеры *11* и двух крышек *4*. Трубный пучок образован трубами *7*, закрепленными в двух трубных решетках *3*. Трубные решетки приварены к кожуху. Крышки, распределительная камера и кожух соединены фланцами. В кожухе и распределительной камере выполнены штуцера для ввода и вывода теплоносителей из трубного (штуцера *1*, *12*) и межтрубного (штуцера *2*, *10*) пространств. Перегородка *13* в распределительной камере образует ходы теплоносителя по трубам. Для герметизации узла соединения продольной перегородки с трубной решеткой использована прокладка *14*, уложенная в паз решетки *3*.

Поскольку интенсивность теплоотдачи при поперечном обтекании труб теплоносителем выше, чем при продольном, в межтрубном пространстве теплообменника установлены зафиксированные стяжками *5* поперечные перегородки *6*, обеспечивающие зигзагообразное по дли-

не аппарата движение теплоносителя в межтрубном пространстве. На входе теплообменной среды в межтрубное пространство предусмотрен отбойник *9* — круглая или прямоугольная пластина, предохраняющая трубы от местного эрозионного изнашивания.

Достоинством аппаратов этого типа является простота конструкции и, следовательно, меньшая стоимость.

Однако им присущи два крупных недостатка. Во-первых, очистка межтрубного пространства подобных аппаратов сложна, поэтому теплообменники такого типа применяются в тех случаях, когда среда, проходящая через межтрубное пространство, является чистой, не агрессивной, т.е. когда нет необходимости в чистке.

Во-вторых, существенное различие между температурами трубок и кожуха в этих аппаратах приводит к большему удлинению трубок по сравнению с кожухом, что обусловливает возникновение температурных напряжений в трубной решетке *5*, нарушает плотность вальцовки труб в решетке и ведет к попаданию одной теплообменивающейся среды в другую. Поэтому теплообменники этого типа применяют при разнице температур теплообменивающихся сред, проходящих через трубки и межтрубное пространство не более 50 °С и при сравнительно небольшой длине аппарата.

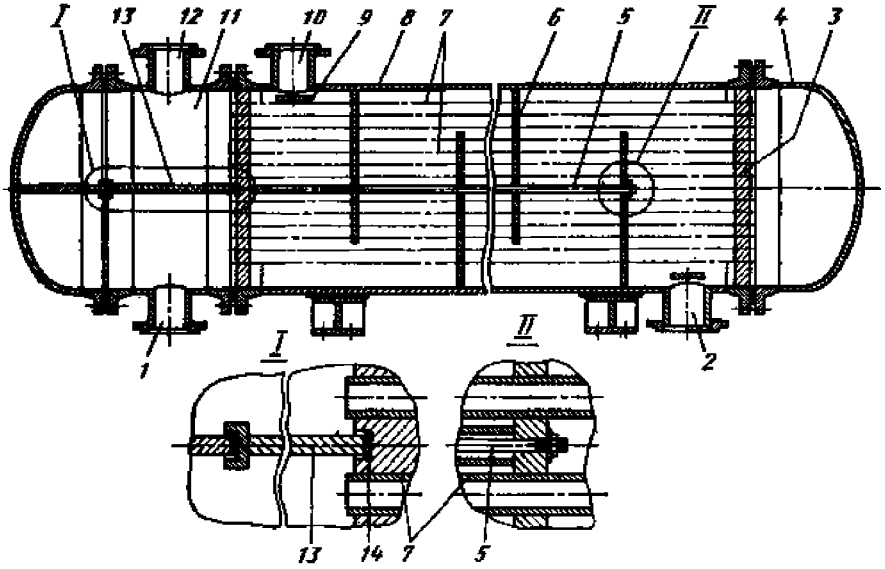


Рис. 2.23. Двухходовой горизонтальный теплообменник с неподвижными решетками

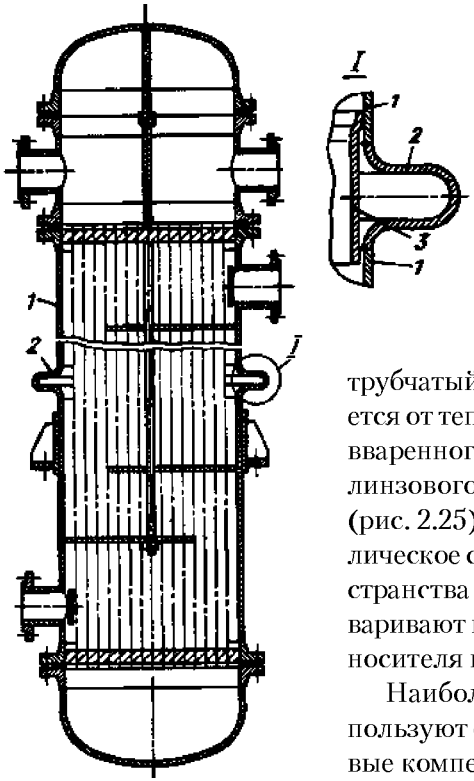


Рис. 2.24. Вертикальный кожухотрубчатый теплообменник типа ТК

Теплообменные аппараты с температурным компенсатором типа ТК (рис. 2.24) имеют неподвижные трубные решетки и снабжены специальными гибкими элементами для компенсации различия в удлинении кожуха и труб, возникающего вследствие различия их температур.

Вертикальный кожухотрубчатый теплообменник типа ТК отличается от теплообменника типа ТН наличием вваренного между двумя частями кожуха *1* линзового компенсатора *2* и обтекателя *3* (рис. 2.25). Обтекатель уменьшает гидравлическое сопротивление межтрубного пространства такого аппарата; обтекатель приваривают к кожуху со стороны входа теплоносителя в межтрубное пространство.

Наиболее часто в аппаратах типа ТК используют одно- и многоэлементные линзовые компенсаторы), изготовляемые обкаткой из коротких цилиндрических обечаек. Линзовый элемент, показанный на рисунке 2.25*б*, сварен из двух полулинз, полученных из листа штамповкой. Компенсирующая способность линзового компенсатора примерно пропорциональна числу линзовых элементов в нем, однако применять компенсаторы с числом линз более четырех не рекомендуется, так как резко снижается сопротивление кожуха изгибу. Для увеличения компенсирующей способности линзового компенсатора он может быть при сборке кожуха предварительно сжат (если предназначен для работы на растяжение) или растянут (при работе на сжатие).

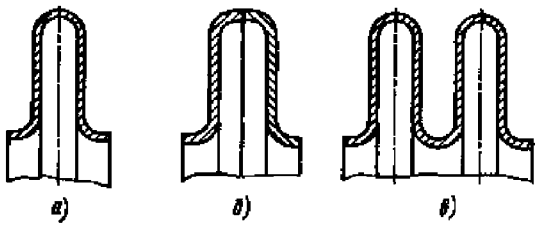


Рис. 2.25. Компенсаторы: а — однолинзовый; *б* — сваренный из двух полулинз; в – двухлинзовый

При установке линзового компенсатора на горизонтальных аппаратах в нижней части каждой линзы сверлят дренажные отверстия с заглушками для слива воды после гидравлических испытаний аппарата.

Теплообменники с U-образными трубками типа ТУ имеют одну трубную решетку, в которую завальцованы оба конца U-образных трубок, что обеспечивает свободное удлинение трубок при изменении их температуры. Недостатком таких аппаратов является трудность чистки внутренней поверхности труб, вследствие которой они используются преимущественно для чистых продуктов.

Такие аппараты (рис. 2.26) состоят из кожуха *2* и трубного пучка, имеющего одну трубную решетку *3* и U-образные трубы *1*. Трубная решетка вместе с распределительной камерой 4 крепится к кожуху аппарата на фланце.

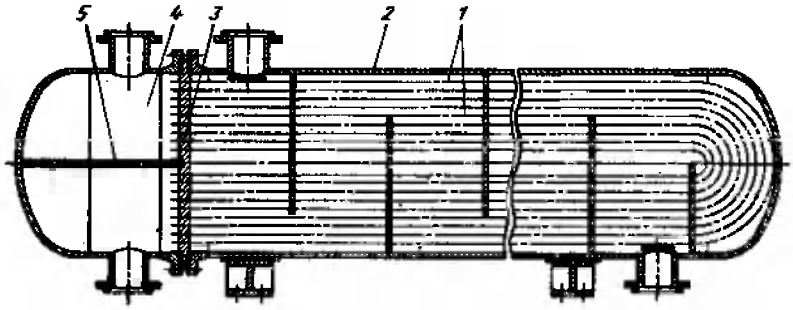


Рис. 2.26. Теплообменник с U-образными трубами

Теплообменники этого типа могут быть в горизонтальном и вертикальном исполнении. Их изготовляют диаметром 325...1400 мм с трубами длиной 6...9 м, на условное давление до 6,4 МПа и для рабочих температур до 450 °С. Масса теплообменников до 30 т.

Для обеспечения раздельного ввода и вывода теплоносителя в распределительной камере предусмотрена перегородка *5*.

Теплообменники типа ТУ являются двухходовыми по трубному пространству и одно- или двухходовыми по межтрубному пространству. В последнем случае (рис. 2.27) в аппарате установлена продольная перегородка *2*, извлекаемая из кожуха *1* вместе с трубным пучком. Для исключения перетекания теплоносителя в зазорах между кожухом аппарата и перегородкой *2* у стенки кожуха устанавливают гибкие металлические пластины *3* (рис. 2.28*а*) или прокладку *3* (рис. 2.28*б*) из прорезиненного асбестового шнура, уложенную в паз перегородки *2*.

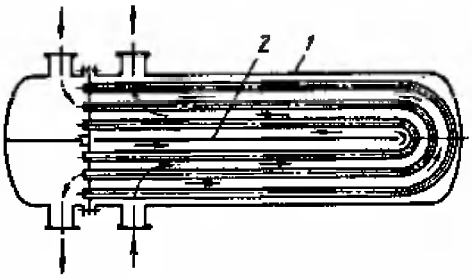


Рис. 2.27. Двухходовой теплообменник с U-образными трубами

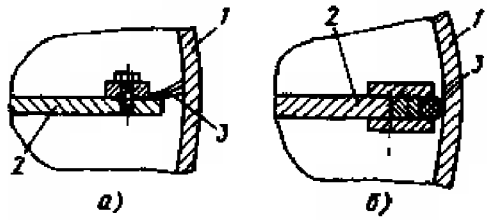


Рис. 2.28. Уплотнения пространства между перегородкой и кожухом: а — гибкой металлической пластиной; б — шнуром

В аппаратах типа ТУ обеспечивается свободное температурное удлинение труб: каждая труба может расширяться независимо от кожуха и соседних труб. Разность температур стенок труб по ходам в этих аппаратах не должна превышать 100 °С. В противном случае могут возникнуть опасные температурные напряжения в трубной решетке вследствие температурного скачка на линии стыка двух ее частей.

Преимуществом конструкции аппарата типа ТУ является возможность периодического извлечения трубного пучка для очистки наружной поверхности труб или полной замены пучка. Однако следует отметить, что наружная поверхность труб в этих аппаратах неудобна для механической очистки.

Поскольку механическая очистка внутренней поверхности труб в аппаратах типа ТУ практически невозможна, в трубное пространство таких аппаратов следует направлять среду, не образующую отложений, которые требуют механической очистки.

Внутреннюю поверхность труб в этих аппаратах очищают водой, водяным паром, горячими нефтепродуктами или химическими реагентами. Иногда используют гидромеханический способ (подача в трубное пространство потока жидкости, содержащей абразивный материал, твердые шары и др.).

Крепление фланца *4* распределительной камеры к фланцу *1* кожуха аппарата показано на рис. *2.29*. Специальная шпилька *3* с коническим стопорным выступом позволяет снимать распределительную камеру без нарушения соединения трубной решетки *2* с кожухом.

Один из наиболее распространенных дефектов кожухотрубчатого теплообменника типа ТУ — нарушение герметичности узла соединения труб с трубной решеткой из-за весьма значительных изгибающих напря-

жений, возникающих от массы труб и протекающей в них среды. В связи с этим теплообменные аппараты типа ТУ диаметром от 800 мм и более для удобства монтажа и уменьшения изгибающих напряжений в трубном пучке снабжают роликовыми опорами.

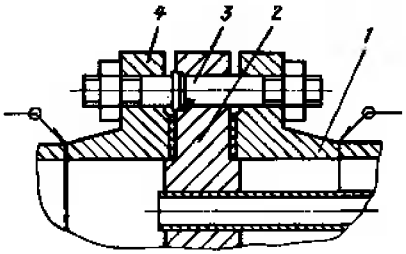


Рис. 2.29. Способ крепления распределительной камеры к кожуху теплообменника

К недостаткам теплообменных аппаратов типа ТУ следует отнести относительно плохое заполнение кожуха трубами из-за ограничений, обусловленных изгибом труб. Обычно U-образные трубы изготовляют гибкой труб в холодном или нагретом состоянии.

К существенным недостаткам аппаратов типа ТУ следует отнести невозможность замены труб (за исключением наружных труб) при выходе их из строя, а также сложность размещения труб, особенно при большом их числе.

Из-за указанных недостатков теплообменные аппараты этого типа не нашли широкого применения.

Теплообменные аппараты с плавающей головкой типа ТП (с подвижной трубной решеткой) являются наиболее распространенным типом поверхностных аппаратов (рис. 2.30). Подвижная трубная решетка позволяет трубному пучку свободно перемещаться независимо от корпуса. В аппаратах этой конструкции температурные напряжения могут возникать лишь при существенном различии температур трубок.

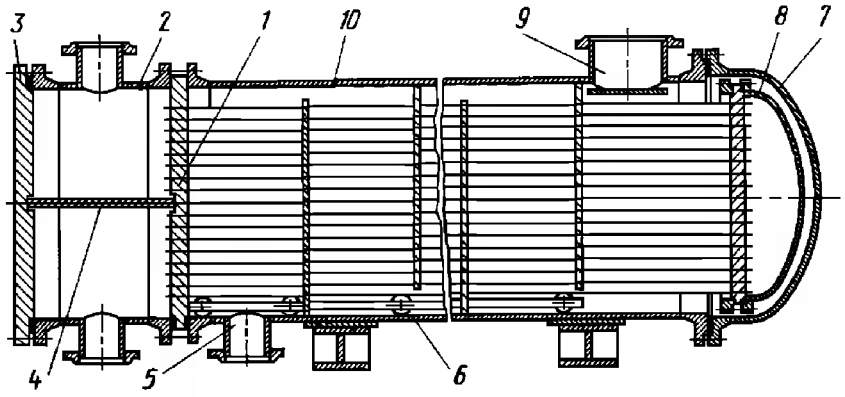


Рис. 2.30. Горизонтальный двухходовой конденсатор с плавающей головкой

Теплообменники этой группы стандартизованы по условным давлениям p_y = 1,6...6,4 МПа, по диаметрам корпуса 325...1400 мм и поверхностям нагрева 10...1200 м^2 с длиной труб 3...9 м. Масса их достигает 35 т. Теплообменники применяют при температурах до 450 °С.

В теплообменных аппаратах подобного типа трубные пучки сравнительно легко могут быть удалены из корпуса, что облегчает их ремонт, чистку или замену.

Горизонтальный двухходовой конденсатор типа ТП состоит из кожуха *10* и трубного пучка. Левая трубная решетка *1* соединена фланцевым соединением с кожухом и распределительной камерой *2*, снабженной перегородкой *4*. Камера закрыта плоской крышкой *3*. Правая, подвижная, трубная решетка установлена внутри кожуха свободно и образует вместе с присоединенной к ней крышкой *8* «плавающую головку». Со стороны плавающей головки аппарат закрыт крышкой *7*. При нагревании и удлинении трубок плавающая головка перемещается внутри кожуха.

Для обеспечения свободного перемещения трубного пучка внутри кожуха в аппаратах диаметром 800 мм и более трубный пучок снабжают опорной платформой *6*. Верхний штуцер *9* предназначен для ввода пара и поэтому имеет большое проходное сечение; нижний штуцер *5* предназначен для вывода конденсата и имеет меньшие размеры.

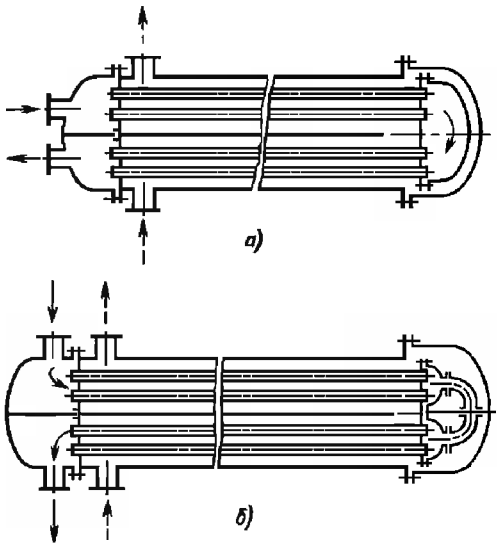


Рис. 2.31. Двухходовой теплообменник типа ТП с плавающей головкой:
а — цельной; б — разрезной

Значительные коэффициенты теплоотдачи при конденсации практически не зависят от режима движения среды. Поперечные перегородки межтрубного пространства этого аппарата служат лишь для поддержания труб и придания трубному пучку жесткости.

Аппараты с плавающей головкой обычно выполняют одноходовыми по межтрубному пространству, однако установкой продольных перегородок в межтрубном пространстве можно получить многоходовые конструкции. На рис. 2.31 показаны двухходовые по межтрубному пространству теплообменники.

Хотя в аппаратах типа ТП обеспечивается хорошая компенсация температурных деформаций, эта компенсация не является полной, поскольку различие температурных расширений самих трубок приводит к короблению трубной решетки. В связи с этим в многоходовых теплообменниках типа ТП диаметром более 1000 мм при значительной (выше 100 °С) разности температур входа и выхода среды в трубном пучке, как правило, устанавливают разрезную по диаметру плавающую головку.

Наиболее важный узел теплообменников с плавающей головкой — соединение плавающей трубной решетки с крышкой. Это соединение должно обеспечивать возможность легкого извлечения пучка из кожуха, аппарата, а также минимальный зазор Δ между кожухом и пучком труб. Вариант, показанный на рис. 2.32, позволяет извлекать трубный пучок, но зазор Δ получается больше (по крайне мере, чем в теплообменниках типа ТН) на ширину фланца плавающей головки. Крепление по этой схеме наиболее простое; его часто применяют в испарителях с паровым пространством.

Размещение плавающей головки внутри крышки, диаметр которой больше диаметра кожуха, позволяет уменьшить зазор; но при этом усложняется демонтаж аппарата, так как плавающую головку нельзя извлечь из кожуха теплообменника (рис. 2.33).

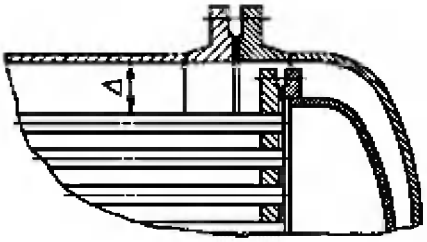


Рис. 2.32. Вариант размещения плавающей головки в кожухе большего диаметра

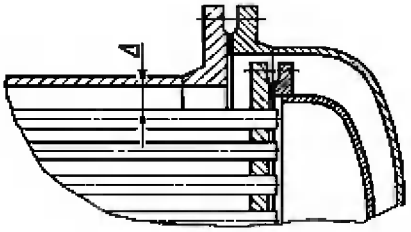


Рис. 2.33. Вариант размещения крышки плавающей головки в кожухе меньшего диаметра

Конструкции крепления плавающей головки с трубной решеткой, позволяющие легко извлекать трубный пучок из кожуха при минимальном зазоре Δ между трубным пучком и кожухом, показаны на рис. 2.34. В одном из таких простых соединений использованы разрезные фланцы (рис. 2.34*а*). Конструкция включает разрезной фланец *1* (состоит из двух полуколец, стянутых ограничительным кольцом *2*), уплотняющую прокладку *3*, крышку *4* плавающей головки и трубную решетку *5*.

Широко распространены соединения фланцевой скобой *2* (рис. 2.34*б*), представляющей собой приспособление типа струб-

цины. Соединение состоит из двух полуколец, охватывающих край трубной решетки *4* и фланец *3* крышки. Винты *1* должны быть расположены посередине уплотнения, что обеспечивает разгрузку фланца от изгибающих моментов.

Широко применяют также крепление крышки *3* (рис. 2.34*в*) и трубной решетки *4* разрезным кольцом *1*, половинки которого соединены между собой накладками *2*. В другой конструкции (рисунок 2.34*г*) накидной фланец *1* удерживается разрезным кольцом *2*, вставленным в паз трубной решетки *3*.

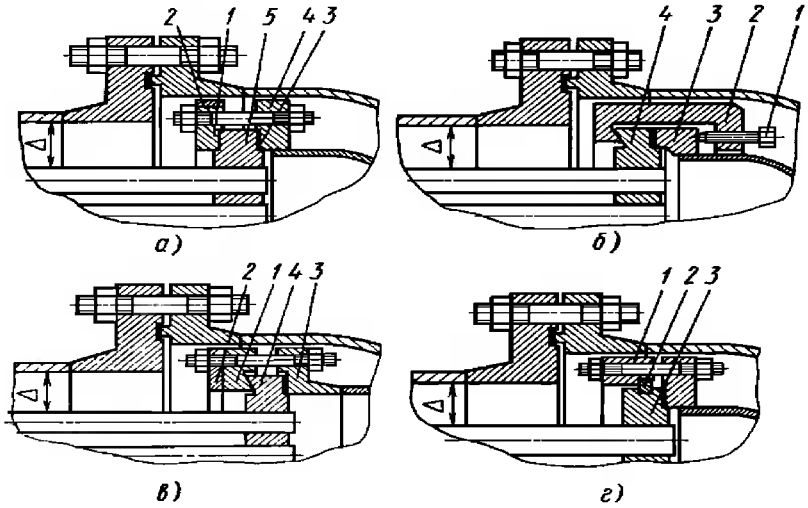


Рис. 2.34. Способы крепления крышки плавающей головки к трубной решетке:
а — разрезным фланцем; *б* — разрезной фланцевой скобой; *в* — разрезным кольцом; *г* — разрезным стяжным кольцом

Особенно часто трубные пучки с плавающей головкой используют в испарителях с паровым пространством.

В этих аппаратах должна быть создана большая поверхность зеркала испарения, поэтому диаметр кожуха испарителя значительно превышает диаметр трубного пучка, а перегородки в пучке служат лишь для увеличения его жесткости.

В испарителе (рис. 2.35) уровень жидкости в кожухе *11* поддерживается перегородкой *2*. Для обеспечения достаточного объема парового пространства и увеличения поверхности испарения расстояние от уровня жидкости до верха корпуса составляет примерно 30 % его диаметра. Трубный пучок *3* расположен в корпусе испарителя на поперечных балках *4*. Для удобства монтажа трубного пучка в перегородке *2* и левом днище предусмотрен люк *10*, через который в аппарат можно завести трос от лебедки.

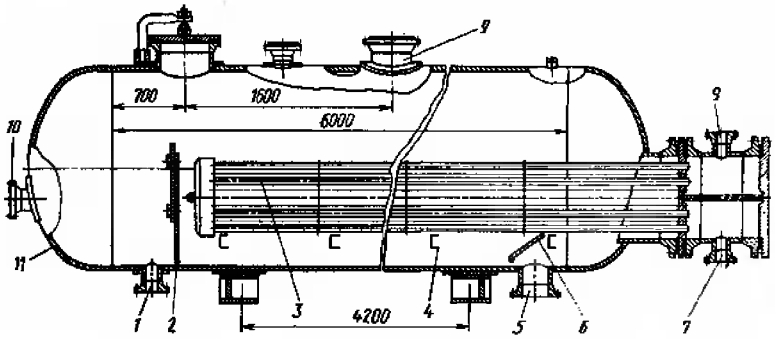


Рис. 2.35. Испаритель

Продукт вводится в испаритель через штуцер *5*; для защиты трубного пучка от эрозии над этим штуцером установлен отбойник *6*. Пары отводятся через штуцер *9*, продукт — через штуцер *1*. Теплоноситель подводится в трубный пучок и отводится через штуцеры *7*, *8*. В таких аппаратах можно устанавливать несколько трубных пучков.

Теплообменники с плавающей головкой и компенсатором (тип ТПК) представляют собой аппараты полужесткой конструкции, в которых компенсацию температурных напряжений обеспечивает гибкий элемент — компенсатор, установленный на плавающей головке.

Теплообменники типа ТПК выполняют одноходовыми с противоточным движением теплоносителей и используют при повышенном давлении теплообменивающихся сред (5...10 МПа).

Теплообменник этой конструкции (рис. 2.36) отличается от рассмотренных выше наличием на крышке *2* удлиненного штуцера (горловины) *3*, внутри которого размещен компенсатор *4*. Последний соединен одним концом с плавающей головкой *1*, другим — со штуцером на крышке теплообменника. Конструкции остальных узлов теплообменника аналогичны используемым в аппаратах типа ТП.

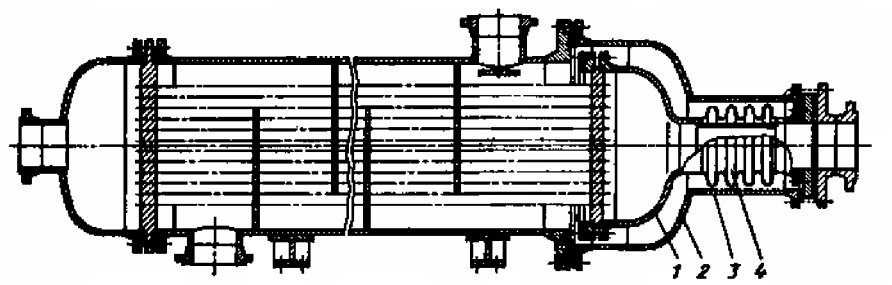


Рис. 2.36. Теплообменник с плавающей головкой и компенсатором:
1 — плавающая головка; *2* — крышка; *3* — штуцер; *4* — компенсатор

Показанная на рис. 2.36 конструкция обеспечивает возможность извлечения трубного пучка из корпуса для контроля его состояния и механической очистки труб.

Компенсаторы, используемые в аппаратах типа ТПК, отличаются от линзовых компенсаторов аппаратов типа ТК относительно меньшими диаметрами, большим числом волн (гофров), меньшей толщиной стенки. Такие компенсаторы можно использовать при перепаде давлений не более 2,5 МПа, поэтому аппараты типа ТПК разрешается эксплуатировать только при одновременной подаче теплоносителей в трубное и межтрубное пространства.

Пример частичной компенсации разности температурных деформаций кожуха и труб — использование в кожухотрубчатых аппаратах сальникового уплотнения.

На рис. 2.37 приведена схема кольцевого уплотнения трубной решетки *4*. Уплотнение обеспечивают сальниковые кольца *1*, расположенные по обе стороны от дренажного кольца *3* и поджатые фланцами *2*, *5*. В случае утечки через сальник теплоноситель выводится из аппарата через отверстие в дренажном кольце. Трубная решетка в аппарате такой конструкции должна быть на периферии достаточно широкой для возможности размещения прокладки и дренажных колец, с учетом перемещения решетки при удлинении труб. Такие аппараты нельзя использовать для летучих и воспламеняющихся жидкостей.

Основные элементы кожухотрубчатых теплообменных аппаратов: кожух (корпус), распределительная камера и трубный пучок. Последний состоит из труб, трубных решеток и перегородок. Элементы стальных кожухотрубчатых аппаратов изготовляют из стали.

Для каждого из рассмотренных выше типов стальных кожухотрубчатых аппаратов в зависимости от их назначения материалы регламентированы соответствующими стандартами.

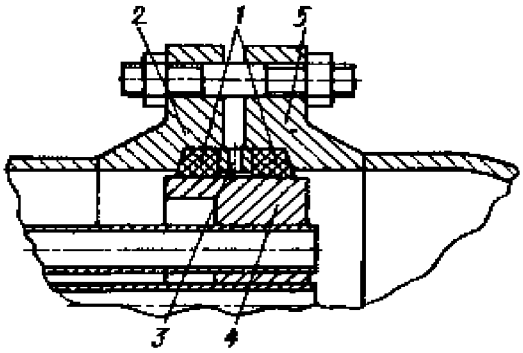


Рис. 2.37. Сальниковое кольцевое уплотнение

Кожухи и распределительные камеры.

Кожух (корпус) теплообменного аппарата малого диаметра (менее 600 мм) чаще всего изготовляют из труб, а кожух большого диаметра вальцуют из листовой стали. В последнем случае, особенно при большой дли-

не аппарата, кожух может быть сварным из трех обечаек: центральной и двух концевых.

Для теплообменных аппаратов, особенно аппаратов типа ТУ, ТП и ТК, должна быть обеспечена необходимая устойчивость формы кожуха; к этой характеристике обечайки предъявляют особые требования, потому что для очистки указанных аппаратов приходится периодически извлекать трубный пучок с перегородками. Так как зазор между кожухом и перегородкой невелик (несколько миллиметров), появление овальности кожуха приведет к невозможности монтажа и демонтажа трубного пучка.

Для аппаратов типа ТН должна быть обеспечена способность кожуха и труб к самокомпенсации, т. е. способность противостоять напряжениям, возникающим из-за различия их температурных удлинений.

Распределительные камеры теплообменного аппарата предназначены для распределения потока теплоносителя по трубам и представляют собой обечайку с фланцами, соединенными с трубной решеткой и съемной эллиптической или плоской крышкой. В некоторых конструкциях крышка приварена к цилиндрической обечайке.

Для образования ходов теплоносителя по трубам распределительную камеру снабжают продольной перегородкой. Для аппаратов небольшого диаметра (до 800 мм) крышку распределительной камеры выполняют плоской, поскольку такие крышки дешевле и проще в изготовлении. В некоторых случаях для удобства обслуживания аппарата распределительные камеры и крышки к ним навешивают в шарнирных устройствах, закрепленных на кожухе.

Толщину стенок распределительной камеры принимают равной толщине стенки кожуха аппарата. Камеру и крышку обычно изготовляют из того же материала, что и кожух аппарата.

Фланцы теплообменных аппаратов выполняют с привалочной поверхностью выступ-впадина или под прокладку восьмиугольного сечения. В стальных кожухотрубчатых теплообменниках используют металлические и асбометаллические прокладки. Во всех случаях прокладку следует изготовлять цельной без сварки, пайки или склеивания. Прокладка в плавающей головке обычно металлическая.

Теплообменные трубы кожухотрубчатых стальных аппаратов – это серийно выпускаемые промышленностью трубы из углеродистых, коррозионно-стойких сталей и латуни. Диаметр теплообменных труб значительно влияет на скорость теплоносителя, коэффициент теплоотдачи в трубном пространстве и габариты аппарата; чем меньше диаметр труб, тем большее их число можно разместить по окружностям в кожухе дан-

ного диаметра. Однако трубы малого диаметра быстрее засоряются при работе с загрязненными теплоносителями, определенные сложности возникают при механической очистке и закреплении таких труб развальцовкой. В связи с этим наиболее употребительны стальные трубы размером 20×2 мм, 25×2 мм, 25×2,5 мм. Трубы диаметром 38 и 57 мм применяют при работе с загрязненными или вязкими жидкостями.

С увеличением длины труб и уменьшением диаметра аппарата его стоимость снижается. Наиболее дешевый теплообменный аппарат – при длине труб 5...7 м.

Трубные решетки кожухотрубчатых теплообменников изготовляют из цельных стальных листов или поковок. Для аппаратов большого диаметра используют сварные трубные решетки. В этом случае сварные швы не должны пересекаться, а расстояние от кромки сварного шва до отверстий должно быть не менее 0,8 диаметра отверстия.

Схема расположения труб в трубных решетках и шаг отверстий для труб регламентируются ГОСТ 9929. Для теплообменников типов ТН и ТК трубы размещают в трубных решетках по вершинам равносторонних треугольников (рис. 2.38*а*), а для теплообменников типов ТП, ТУ и ТПК – по вершинам квадратов (рис. 2.38*б*) или равносторонних треугольников. При размещении труб определенного диаметра по вершинам равносторонних треугольников обеспечивается более компактное расположение труб в трубной решетке, чем при размещении их по вершинам квадратов при одинаковом шаге.

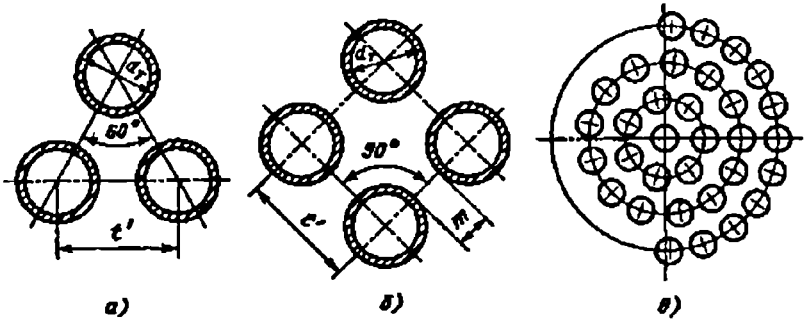


Рис. 2.38. Схема размещения труб в трубной решетке:
а — по вершинам равностороннего треугольника; *б* — по вершинам квадратов; *в* — по окружности

Однако последняя схема имеет важное эксплуатационное преимущество: она позволяет очищать трубки снаружи механическим способом, поскольку между трубами образуются сквозные ряды. При размещении по вершинам треугольников такие ряды можно получить, только увеличив шаг. По окружностям (рис. 2.38*в*) трубы располагают лишь в кислородной аппаратуре.

Трубы закрепляют в решетках чаще всего развальцовкой (рис. 2.39*а, б*) причем особенно прочное соединение (необходимое в случае работы аппарата при повышенных давлениях) достигается при устройстве в трубных решетках отверстий с кольцевыми канавками, которые заполняются металлом трубы в процессе ее развальцовки (рис. 2.39*б*). Кроме того, используют закрепление труб сваркой (рис. 2.39*в*), если материал трубы не поддается вытяжке и допустимо жесткое соединение труб с трубной решеткой, а также пайкой (рис. 2.39*г*), применяемой для соединения главным образом медных и латунных труб. Изредка используют соединение труб с решеткой посредством сальников (рис. 2.39*д*), допускающих свободное продольное перемещение труб и возможность их быстрой замены. Такое соединение позволяет значительно уменьшить температурную деформацию труб, но является сложным, дорогим и недостаточно надежным.

Наиболее распространенный способ крепления труб в решетке — развальцовка. Трубы вставляют в отверстия решетки с некоторым зазором, а затем обкатывают изнутри специальным инструментом, снабженным роликами (вальцовкой). При этом в стенках трубы создаются остаточные пластические деформации, а в трубной решетке — упругие деформации, благодаря чему материал решетки после развальцовки плотно сжимает концы труб. Однако при этом материал труб подвергается наклепу (металл упрочняется с частичной потерей пластичности), что может привести к растрескиванию труб. С уменьшением начального зазора между трубой и отверстием в решетке наклеп уменьшается, поэтому обычно принимают зазор 0,25 мм. Кроме этого для обеспечения качественной развальцовки и возможности замены труб необходимо, чтобы твердость материала трубной решетки превышала твердость материала труб.

Крепление труб сваркой с развальцовкой применяют без ограничений давления и температуры теплоносителей. В этом случае сначала выполняют сварку, а затем развальцовку трубы.

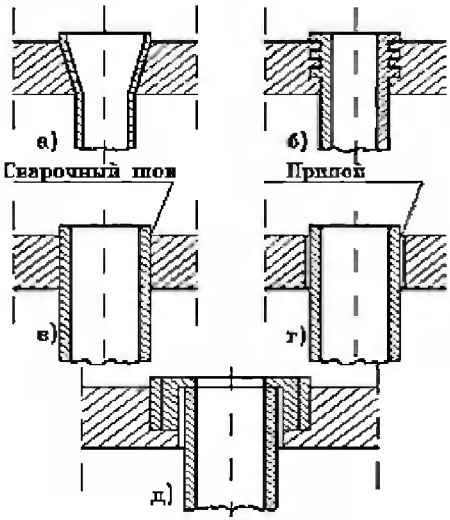


Рис. 2.39. Закрепление труб в трубных решетках: а — развальцовкой; б — развальцовкой с канавками; в — сваркой; г — пайкой; д — сальниковыми устройствами

В кожухотрубчатых теплообменниках устанавливают поперечные и продольные перегородки.

Поперечные перегородки (рис. 2.40), размещаемые в межтрубном пространстве теплообменников, предназначены для организации движения теплоносителя в направлении, перпендикулярном оси труб, и увеличения скорости теплоносителя в межтрубном пространстве. В обоих случаях возрастает коэффициент теплоотдачи на наружной поверхности труб.

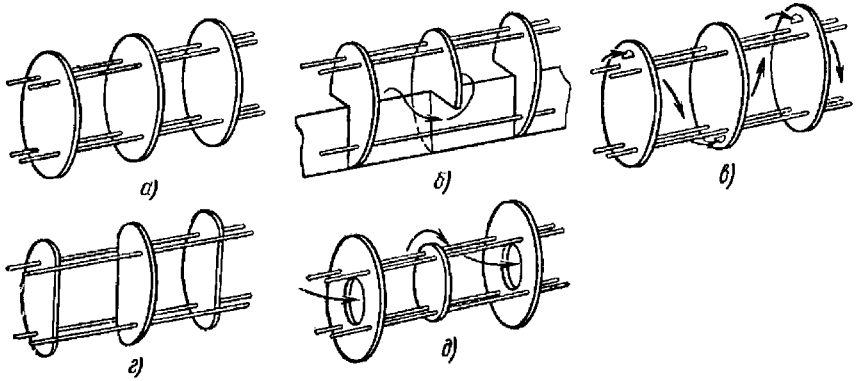


Рис. 2.40. Поперечные перегородки:
а — сплошные; *б* — с секторным вырезом; *в* — с щелевым вырезом; *г* — с сегментным вырезом; *д* — кольцевые

Поперечные перегородки устанавливают и в межтрубном пространстве конденсаторов и испарителей, в которых коэффициент теплоотдачи на наружной поверхности труб на порядок выше коэффициента на их внутренней поверхности. В этом случае перегородки выполняют роль опор трубного пучка, фиксируя трубы на заданном расстоянии одна от другой, а также уменьшают вибрацию труб.

Интенсификация теплообмена поперечными перегородками может значительно снижаться из-за утечек теплоносителя в зазорах между корпусом и перегородками. Для уменьшения утечек устанавливают следующие ограничения: при наружном диаметре кожуха аппарата, не более 600 мм зазор между корпусом и перегородкой не должен превышать 1,5 мм. В остальных случаях диаметр поперечных перегородок выбирают по соответствующим нормативным документам.

Для уменьшения зазоров между корпусом и поперечными перегородками иногда используют упругие уплотняющие кольца *1*, закладываемые в паз перегородки *2* (рис. 2.41). В межтрубном пространстве теплообменников в ряде случаев устанавливают и продольные перегородки.

Толщина продольных перегородок трубного пучка, распределительных камер и крышек должна быть не менее 6 мм.

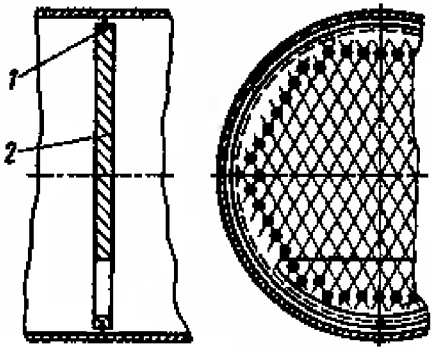


Рис. 2.41. Вариант уплотнения зазора между поперечной перегородкой и корпусом аппарата

Пространство для движения теплоносителей в теплообменнике любого типа выбирают так, чтобы улучшить теплоотдачу того потока, коэффициент теплоотдачи которого меньше. Поэтому жидкость (или газ), расход которой меньше или которая обладает большей вязкостью, рекомендуется направлять в трубное пространство. Через него пропускают также более загрязненные потоки, чтобы облегчить очистку поверхности теплообмена, теплоносители, находящиеся под избыточным давлением, а также химически активные вещества, так как в этом случае для изготовления корпуса аппарата не требуется дорогого коррозионно-стойкого материала.

Теплообмен значительно улучшается при ликвидации застойных зон в межтрубном пространстве. Особенно часто такие зоны образуются вблизи трубных решеток, поскольку штуцера ввода и вывода теплоносителя из межтрубного пространства расположены на некотором расстоянии от них. Наиболее радикальный способ исключения образования таких зон – установка распределительных камер на входе и выходе теплоносителя из межтрубного пространства.

Для интенсификации теплообмена иногда используют турбулизаторы — элементы, турбулизирующие или разрушающие пограничный слой теплоносителя на наружной поверхности труб.

Эффект теплоотдачи на наружной поверхности труб существенно повышают кольцевые канавки (рис. 2.42), интенсифицирующие теплообмен в межтрубном пространстве примерно в 2 раза турбулизацией потока в пограничном слое.

В теплообменниках с передачей теплоты от жидкости в трубном пространстве к вязкой жидкости или газу в межтрубном пространстве коэффициенты теплоотдачи с наружной стороны труб примерно на порядок меньше, чем с внутренней стороны. Естественно, что применение гладких труб в таких теплообменниках приводит к резкому увеличению их массы

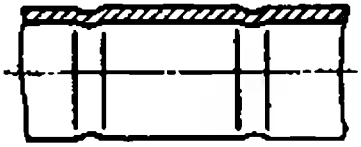


Рис. 2.42. Труба с кольцевыми канавками

и размеров. Стремление интенсифицировать теплоотдачу со стороны малоэффективного теплоносителя (газы, вязкие жидкости) привело к разработке различных конструкций оребренных труб.

Установлено, что оребрение увеличивает не только теплообменную поверхность, но и коэффициент теплоотдачи от оребренной поверхности к теплоносителю вследствие турбулизации потока ребрами.

При этом, однако, надо учитывать возрастание затрат на прокачивание теплоносителя. Применяют трубы с продольными (рис. 2.43*а*) и разрезными (рис. 2.43*б*) ребрами, с поперечными ребрами различного профиля (рис. 2.43*в*). Оребрение на трубах можно выполнить в виде спиральных ребер (рис. 2.43*г*), иголок различной толщины и др.

Эффективность ребра, которую можно характеризовать коэффициентом теплоотдачи, зависит от его формы, высоты и материала. Если требуется невысокий коэффициент теплоотдачи, необходимую эффективность могут обеспечить стальные ребра, при необходимости достижения больших коэффициентов целесообразно применение медных или алюминиевых ребер.

Эффективность ребра резко снижается, если оно не изготовлено за одно целое с трубой, не приварено или не припаяно к ней.

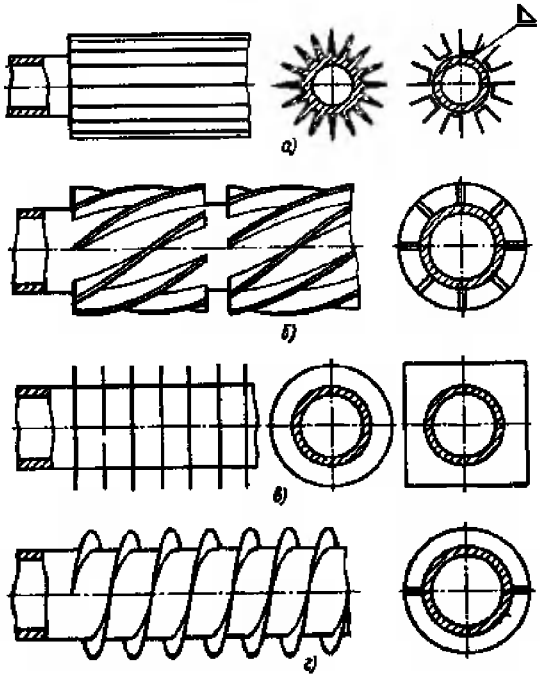


Рис. 2.43. Трубы с оребрением

Если термическое сопротивление определяется трубным пространством, используют методы воздействия на поток устройствами, разрушающими и турбулизирующими внутренний пограничный слой. Это различного рода турбулизирующие вставки (спирали, диафрагмы, диски) и насадки (кольца, шарики), помещаемые в трубу (рис. 2.44). Естественно, что при этом возрастает гидравлическое сопротивление трубы.

Турбулизирующие вставки в виде диа-

фрагмы (рис. 2.44*а*) размещают в трубе на определенном расстоянии одна от другой. При наличии таких вставок переход к турбулентному течению в трубах происходит при Re = 140 (для труб без вставок при Re = 2300), что позволяет приблизительно в 4 раза интенсифицировать теплообмен. Вставки в виде дисков (рис. 2.44*б*) с определенным шагом укрепляют на тонком стержне, вставленном в трубы. По своему воздействию на поток такие вставки близки к диафрагмам.

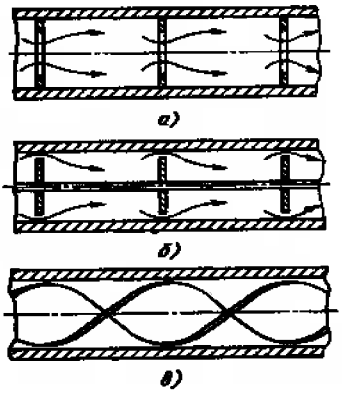


Рис. 2.44. Трубы с турбулизирующими вставками

Спиральные вставки (рис. 2.44*в*) обычно изготовляют из тонких алюминиевых или латунных лент. При низких значениях Re они позволяют повысить коэффициент теплоотдачи в 2...3 раза.

Кроме вставок и насадок теплообмен в трубах можно интенсифицировать применением шероховатых поверхностей, накаткой упомянутых кольцевых канавок, изменением поперечного сечения трубы ее сжатием. В этом случае даже при ламинарном режиме течения теплоносителя теплоотдача в трубах на 20...100 % выше, чем в гладких трубах.

Если коэффициент теплоотдачи от среды, проходящей в трубах, на порядок ниже, чем коэффициент для наружной стороны труб, весьма выгодно использование в теплообменниках труб с внутренним оребрением. Примером является конструкция, показанная на рисунке 2.45*а*.

При теплообмене в системе газ-газ рационально в качестве теплообменной поверхности использовать пучки труб с внешними и внутренними ребрами. Для обеспечения направленного потока газа между наружными ребрами труб помещены треугольные вставки (рис. 2.45*б*).

Кроме перечисленных методов, в отечественной и зарубежной практике делают попытки интенсифицировать теплопередачу и другими способами, например использованием вращающихся турбулизаторов.

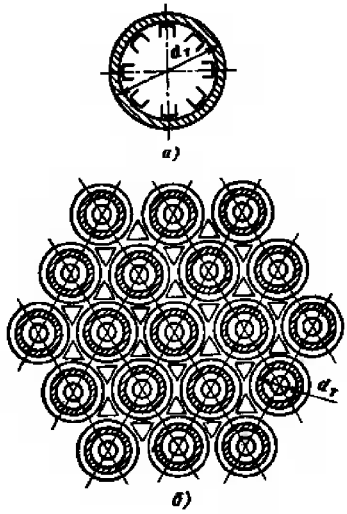


Рис. 2.45. Варианты внутреннего (а) и наружного (б) оребрения труб

2.3.3. *Аппараты воздушного охлаждения*

Широкое распространение в промышленности получили аппараты воздушного охлаждения (АВО), в которых в качестве охлаждающего агента используется поток атмосферного воздуха, нагнетаемый специально установленными вентиляторами.

Использование аппаратов этого типа позволяет осуществить значительную экономию охлаждающей воды, уменьшить количество сточных вод, исключает необходимость очистки наружной поверхности теплообменных труб. Такие аппараты используются в качестве конденсаторов и холодильников.

Сравнительно низкий коэффициент теплоотдачи со стороны потока воздуха, характерный для этих аппаратов, компенсируется значительным оребрением наружной поверхности труб, а также сравнительно высокими скоростями движения потока воздуха.

Аппараты воздушного охлаждения различного типа изготовляются по соответствующим стандартам, в которых предусмотрены большие диапазоны по величине поверхности, степени оребрения и виду конструкционного материала, используемого для их изготовления (сталь различных марок, латунь, алюминиевые сплавы, биметалл).

Аппараты воздушного охлаждения (АВО) подразделяются на следующие типы: горизонтальные АВГ, зигзагообразные АВЗ, малопоточные АВМ, для вязких продуктов АВГ-В, для высоковязких продуктов АВГ-ВВ.

На рис. 2.46 приведен аппарат горизонтального типа, в котором оребренные пучки теплообменных труб расположены горизонтально, а на рис. 2.46 — аппараты, где пучки труб расположены в виде шатра и зигзагообразно. Размещение пучков оребренных труб в виде шатра и зигзагообразное позволяет иметь большую поверхность теплообмена при той же занятой площади.

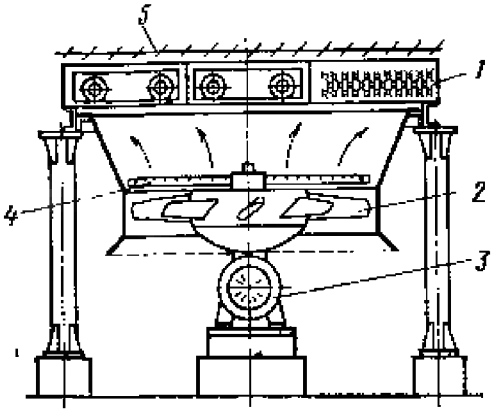


Рис. 2.46. Схема горизонтального аппарата воздушного охлаждения:
1 — секция оребренных труб; *2* — колесо вентилятора; *3* — электродвигатель; *4* — коллектор впрыска очищенной воды; *5* — жалюзи

Для повышения эффективности аппарата в его конструкции предусмотрен коллектор впрыски очищенной воды *4*, автоматически включающийся при повышенной температуре окружающей

среды в летний период работы. При низких температурах (зимой) можно отключать электродвигатель и вентилятор; при этом конденсация и охлаждение происходят естественной конвекцией.

Кроме этого интенсивность теплосъема можно регулировать, меняя расход прокачиваемого воздуха изменением угла наклона лопастей вентилятора. Для этого в аппаратах воздушного охлаждения предусмотрены механизм дистанционного поворота лопастей с ручным или пневматическим приводом и жалюзи, установленные над теплообменными секциями. Жалюзийные заслонки можно поворачивать вручную или автоматически с помощью пневмопривода.

В зимнее время возможна опасность переохлаждения конденсируемого в аппарате продукта. Во избежание этого под теплообменными секциями можно устанавливать змеевиковый подогреватель воздуха, выполненный также из оребренных труб.

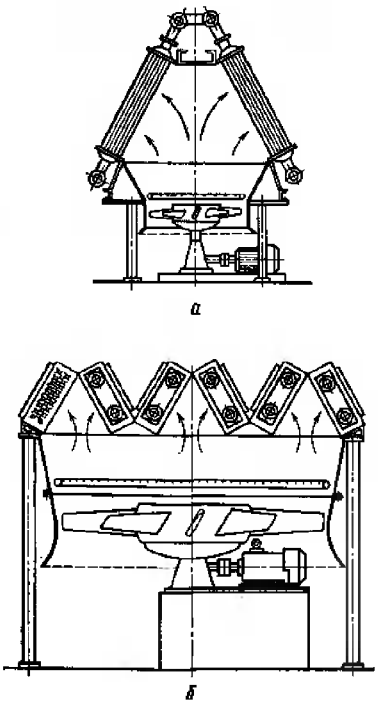


Рис. 2.47. Схемы аппаратов воздушного охлаждения АВЗ:
а — шатровый; б — зигзагообразный

Теплообменная секция аппарата воздушного охлаждения (рис. 2.48) состоит из четырех, шести или восьми рядов труб *3*, размещенных по вершинам равносторонних треугольников в двух трубных решетках *1*. Трубы закреплены развальцовкой или развальцовкой со сваркой. Секции могут быть одно- и многоходовыми. В многоходовых секциях воздушного охлаждения, где объем охлаждаемой среды уменьшается по мере его движения по трубам, последовательно по ходам уменьшается и число труб.

Для обеспечения жесткости трубного пучка секция укреплена металлическим каркасом *4*. Однако при эксплуатации гайки на шпильках *2*, соединяющих решетку с каркасом, должны быть отвинчены на расстояние, превышающее возможное температурное удлинение труб. В трубном пучке каждая труба может иметь индивидуальный прогиб. Для исключения контакта ребер верхнего ряда труб с ребрами труб нижнего ряда между соседними рядами в нескольких местах по длине трубы помещают дистанционные прокладки *5* шириной около 15 мм из алюминиевой ленты толщиной 2 мм.

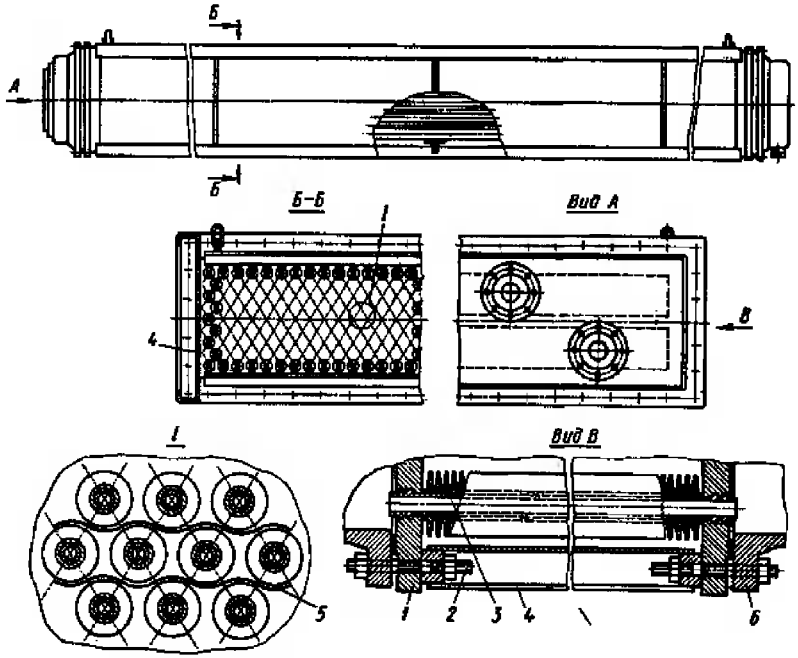


Рис. 2.48. Теплообменная секция АВО

Крышки *6* крепят к трубным решеткам теплообменных секций при высоком давлении неразъемно или на шпильках. Если секция аппарата многоходовая, крышки снабжают перегородками, которые делят трубный пучок на ходы. Съемные крышки обычно выполняют литыми из стали.

Как указано, трубы в аппаратах воздушного охлаждения имеют оребрение по наружной поверхности, поскольку коэффициент теплоотдачи на наружной поверхности труб примерно на порядок меньше коэффициента для внутренней поверхности.

В аппаратах воздушного охлаждения используют вентиляторы с диаметром колеса до 7 м. Колеса вентиляторов изготовляют сварными из алюминия или из стеклопласта, диффузор – из листовой стали толщиной 2 мм. Холодильники АВГ с трубами длиной 8 м комплектуют двумя одинаковыми вентиляторами и электродвигателями (по одному вентилятору и двигателю на каждые 4 м длины труб).

Электродвигатели привода могут быть одно- и двухскоростными. При использовании двухскоростных электродвигателей с понижением температуры окружающей среды можно работать при меньшей частоте вращения вентилятора.

2.3.4. *Теплообменные аппараты типа «труба в трубе»*

Теплообменные аппараты «труба в трубе» используют главным образом для охлаждения или нагревания в системе жидкость-жидкость, когда расходы теплоносителей невелики и последние не меняют своего агрегатного состояния. Иногда такие теплообменники применяют при высоком давлении для жидких и газообразных сред, например, в качестве конденсаторов в производстве метанола, аммиака и др. Также их используют для загрязненных коксообразующими веществами и механическими примесями теплоносителей, в которых обеспечивается хороший теплообмен за счет больших скоростей и турбулентности потоков в трубном и межтрубном пространствах. Высокие скорости и турбулентность потока уменьшают возможность отложения на стенках труб кокса или других образований.

По сравнению с кожухотрубчатыми теплообменники «труба в трубе» имеют меньшее гидравлическое сопротивление межтрубного пространства. Однако при равных теплообменных характеристиках они менее компактны и более металлоемки, чем кожухотрубчатые.

Теплообменники «труба в трубе» могут быть разборными или неразборными, одно- и многопоточными.

Однопоточный неразборный теплообменник (рис. 2.49) состоит из отдельных звеньев, в каждый из которых входят трубы наружная (или кожуховая) *1* и внутренняя (или теплообменная) *2*. Наружная труба двумя приварными кольцами связана с внутренней трубой *2* в звено. Звенья, в свою очередь, собраны в вертикальный ряд и составляют тепло-

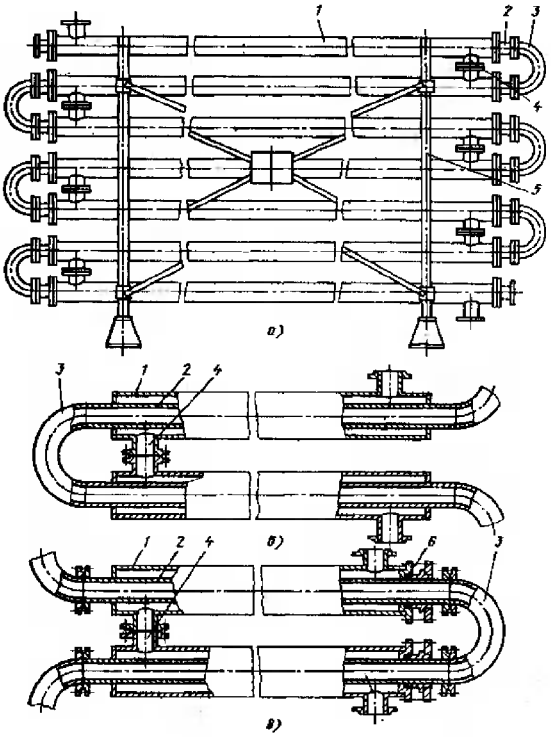


Рис. 2.49. Теплообменник типа «труба в трубе»:
а — общий вид; *б* — вариант жесткого крепления труб; *в* — вариант крепления труб с компенсирующим устройством

обменную секцию. При этом внутренние трубы соединены между собой коленами *3*, а наружные — штуцерами *4* на фланцах или сваркой. Звенья закреплены скобами на металлическом каркасе *5*.

Нетрудно видеть, что неразборные теплообменники являются конструкцией жесткого типа, поэтому при разности температур более 70 °С их не используют. При большей разности температур труб, а также при необходимости механической очистки межтрубного пространства применяют теплообменники с компенсирующим устройством на наружной трубе. В этом случае кольцевую щель между трубами с одной стороны наглухо заваривают, а с другой — уплотняют сальником *6*.

Однопоточные неразборные теплообменники изготовляют из труб длиной 3...12 м с диаметром внутренних труб 25...159 мм и наружных соответственно 48... 219 мм на условное давление для наружных труб до 6,4 МПа и для внутренних до 16 МПа.

В разборных конструкциях теплообменников обеспечивается компенсация деформаций теплообменных труб. На рис. 2.50 показана конструкция разборного многопоточного теплообменника «труба в трубе», конструктивно напоминающего кожухотрубчатый теплообменник типа ТУ.

Аппарат состоит из кожуховых труб *5*, развальцованных в двух трубных решетках: средней *4* и правой *7*. Внутри кожуховых труб размещены теплообменные трубы *6*, один конец которых жестко связан с левой трубной решеткой *2*, а другой — может перемещаться. Свободные концы теплообменных труб попарно соединены коленами *8* и закрыты камерой *9*. Для распределения потока теплоносителя по теплообменным трубам служит распределительная камера *1*, а для распределения теплоносителя в межтрубном пространстве — распределительная камера *3*. Пластинами *11* кожуховые трубы жестко связаны с опорами *10*.

Теплообменник имеет два хода по внутренним трубам и два по наружным. Узлы соединения теплообменных труб с трубной решеткой (узел I) и с коленами (узел II) уплотнены за счет прижима и деформации полушаровых ниппелей в конических гнездах.

Эти аппараты могут работать с загрязненными теплоносителями, так как внутреннюю поверхность теплообменных труб можно подвергать механической очистке. Поскольку возможность температурных удлинений кожуховых труб из-за жесткого соединения их с опорами ограниченна, перепад температур входа и выхода среды, текущей по кольцевому зазору, не должен превышать 150 °С.

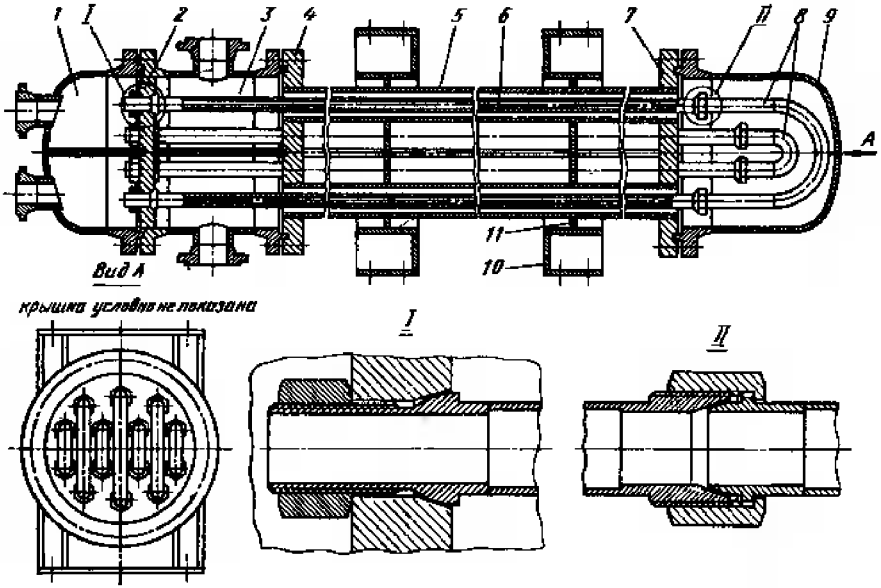


Рис. 2.50. Разборный двухпоточный теплообменник типа «труба в трубе»

2.3.5. *Погружные аппараты*

Специфической особенностью аппаратов этого типа является наличие емкости-ящика, в которую погружены теплообменные трубы. В ящике находится охлаждающая среда, например вода. Аппараты этого типа используют в качестве холодильников или конденсаторов-холодильников.

Различают змеевиковые и секционные аппараты. Принципиальное устройство однопоточного погружного конденсатора-холодильника показано на рис. 2.51. Теплообменная поверхность состоит из труб, соединенных при помощи сварки или на фланцах; переход из одной трубы в другую осуществлен при помощи двойников. Охлаждаемый поток последовательно проходит трубы, расположенные в данном горизонтальном ряду, после чего переходит в трубы следующего ряда и т.д.

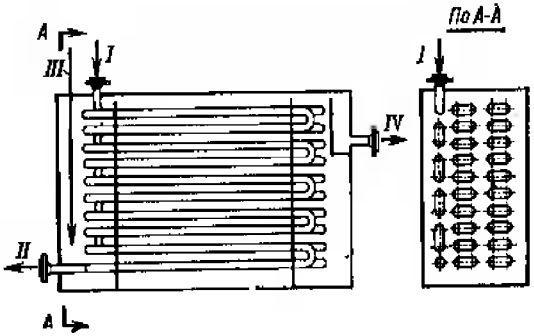


Рис. 2.51. Схема однопоточного погружного змеевикового конденсатора-холодильника:
I — пары нефтепродукта; *II* — охлажденный нефтепродукт; *III* — холодная вода; *IV* — нагретая вода

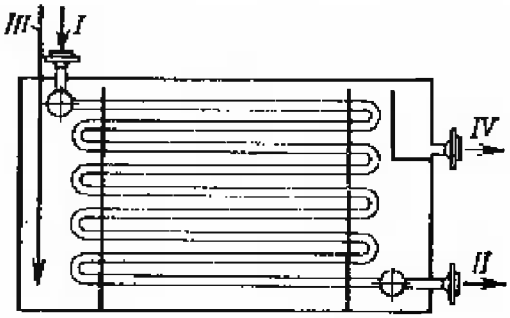


Рис. 2.52. Схема коллекторного погружного конденсатора-холодильника:
I — пары нефтепродукта; *II* — охлажденный нефтепродукт; *III* — холодная вода; *IV* — нагретая вода

При большом расходе охлаждающегося потока для уменьшения гидравлического сопротивления применяют коллекторные змеевиковые холодильники (рис. 2.52), в которых охлаждаемый поток при помощи специального коллектора разбивается на несколько параллельных потоков. Меньшее гидравлическое сопротивление коллекторного аппарата по сравнению с однопоточным достигается за счет снижения скорости потока и длины пути.

В случае использования подобного аппарата в качестве конденсатора-холодильника, когда вследствие частичной или полной конденсации объем потока резко уменьшается, можно применять коллекторные погружные аппараты с переменным числом потоков. В начале аппарата, где движутся в основном пары, объем которых значителен, число параллельных потоков может быть более высоким, чем в той части аппарата, где завершена конденсация паров и происходит охлаждение конденсата. Такое устройство полезно для повышения теплового эффекта аппарата, так как при сохранении первоначального числа потоков по всему их пути скорость движения конденсата в конечной части аппарата может оказаться небольшой, а следовательно, коэффициент теплопередачи в этой части аппарата будет низким.

Следует иметь в виду, что неправильный выбор места сокращения числа потоков по пути конденсирующейся среды может привести к повышению гидравлических сопротивлений, как это имело место на некоторых действующих установках.

К недостаткам аппаратов подобного типа относится их громоздкость и повышенный расход металла. Кроме того, в ящике свободное сечение для прохода воды велико, вследствие чего скорость движения воды мала и относительно малы коэффициенты теплоотдачи от стенок змеевика к воде.

Такие аппараты используются на ряде действующих нефтеперерабатывающих заводов и при строительстве новых установок, как правило, не применяют.

2.3.6. *Оросительные аппараты*

Аппараты этого типа применяются в качестве холодильников и конденсаторов. Они представляют собой змеевик, состоящий из соединенных двойниками труб, которые расположены горизонтальными и вертикальными рядами.

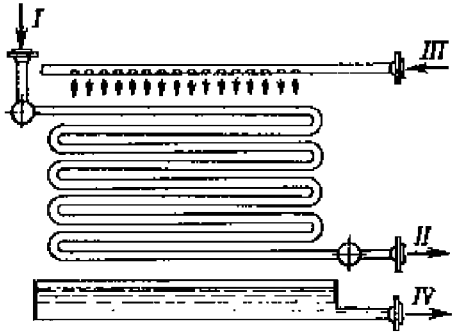


Рис. 2.53. Схема оросительного коллекторного конденсатора-холодильника:
I — охлаждаемый нефтепродукт; *II* — охлажденный нефтепродукт; *III* — холодная вода; *IV* — нагретая вода

Чаще всего это коллекторные змеевики (рис. 2.53). В верхней части аппарата имеется распределительное приспособление для орошения наружной поверхности змеевиков водой. Подобное распределительное устройство выполняется в виде либо желобов, либо специальных распылителей.

Вследствие высокого значения скрытой теплоты испарения воды даже незначительное ее испарение сопровождается отводом большого количества тепла.

Опыт работы оросительных конденсаторов и холодильников показывает, что около 50 % тепла отводится испаряющейся водой. Таким образом, в оросительном холодильнике и конденсаторе расход воды примерно в два раза меньше, чем в обычном водяном холодильнике.

К недостаткам таких аппаратов относится их громоздкость, интенсивная коррозия наружной поверхности труб вследствие воздействия кислорода воздуха и отложение накипи на поверхности труб, особенно усиливающееся при высокой температуре охлаждаемого потока, трудность эксплуатации в зимних условиях.

2.3.7. *Пластинчатые теплообменники*

Пластинчатые теплообменники представляют собой аппараты, теплообменная поверхность которых образована набором тонких штампованных пластин с гофрированной поверхностью. Их разделяют по степени доступности поверхности теплообмена для механической очистки и осмотра на разборные, полуразборные и неразборные (сварные).

Наиболее широко применяют разборные пластинчатые теплообменники, в которых пластины отделены одна от другой прокладками. Монтаж и демонтаж этих аппаратов осуществляют достаточно быстро,

очистка теплообменных поверхностей требует незначительных затрат труда. Пластины полуразборных теплообменников попарно сварены, и доступ к поверхности теплообмена возможен только со стороны хода одной из рабочих сред. Пластины неразборных теплообменников сварены в блоки, соединенные на прокладках в общий пакет.

Основные размеры и параметры наиболее распространенных в промышленности пластинчатых теплообменников определены ГОСТ 15518. Их изготовляют с поверхностью теплообмена от 2 до 600 м^2 в зависимости от типоразмера пластин; эти теплообменники используют при давлении до 1,6 МПа и температуре рабочих сред от - 30 до +180° С для теплообмена между жидкостями и парами (газами) в качестве холодильников, подогревателей и конденсаторов.

Серийно выпускаемые разборные пластинчатые теплообменники могут работать с загрязненными рабочими средами при размере твердых включений не более 4 мм.

Разборные пластинчатые теплообменники изготовляют в пяти исполнениях, в том числе на консольной раме (исполнение 1), на двухопорной раме (исполнение 2), на трехопорной раме (исполнение 3).

Разборный пластинчатый теплообменник на двухопорной раме (исполнение 2) показан на рисунке 2.54. Аппарат состоит из ряда теплообменных пластин *4*, размещенных на верхней и нижней горизонтальных штангах *3*. Концы штанг закреплены в неподвижной плите *2* и на стойке *7*. Нажимной плитой *11* и винтом *8* пластины сжимаются, образуя теплообменную секцию.

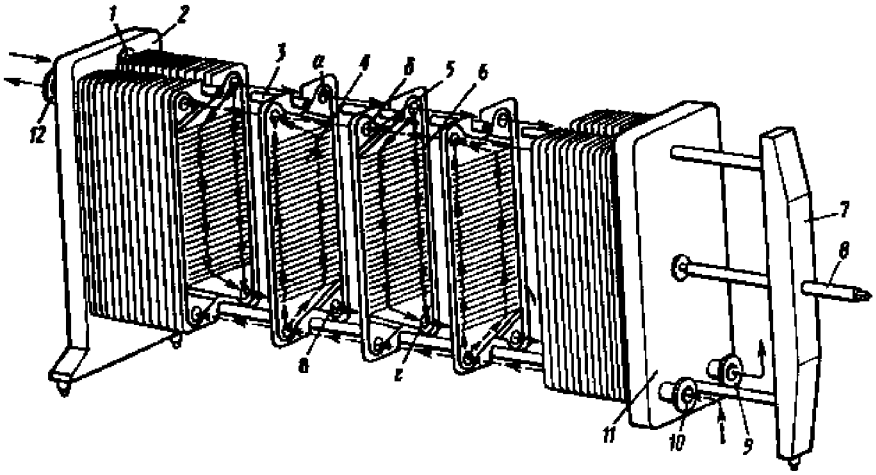


Рис. 2.54. Разборный пластинчатый теплообменник (исполнение 2):
1, *9*, *10* и *12* — штуцера; *2* — неподвижная плита; *3* — штанга; *4* — теплообменная пластина; *5* и *6* — прокладки; *7* — стойка; *8* — винт; *11* — нажимная плита; а, *б*, *в* и *г* — проходные отверстия

Теплообменные пластины имеют четыре проходных отверстия (*а*, *б*, *в*, *г*), которые образуют две изолированные одна от другой системы каналов. Для уплотнения пластин и каналов имеются резиновые прокладки. Прокладка *6* уложена в паз по контуру пластины и охватывает два отверстия на пластине, через которые происходят приток и вывод теплоносителя в канал между смежными пластинами, а прокладки *5* герметизируют два других отверстия на пластине. Для ввода теплоносителей в аппарат и их вывода предназначены штуцера *1*, *9*, *10*, *12*, расположенные на неподвижной и подвижной плитах.

Показанный на рис. 2.55 теплообменник на трехопорной раме (исполнение 3) состоит из неподвижной плиты *3*, в которой закреплены верхняя *2* и нижняя *1* горизонтальные штанги. На штангах размещены теплообменные пластины *4* и подвижные плиты *5*. Для сжатия пакета пластин предназначены стяжки *6*.

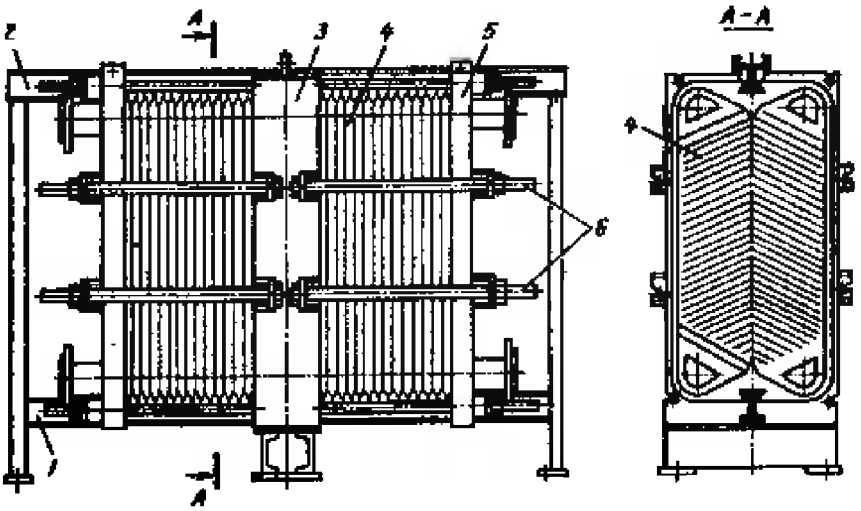


Рис. 2.55. Пластинчатый теплообменник (исполнение 3):
1 и *2* — нижняя и верхняя штанги; *3* — неподвижная плита; *4* — теплообменные пластины; *5* — подвижные плиты; *6* — стяжки

В изображенном на рис. 2.56 теплообменнике пластины скомпонованы в два симметричных пакета — каждый для одного из теплоносителей.

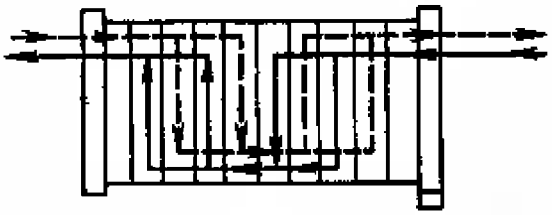


Рис. 2.56. Схема компоновки пластинчатого теплообменника в два симметричных пакета

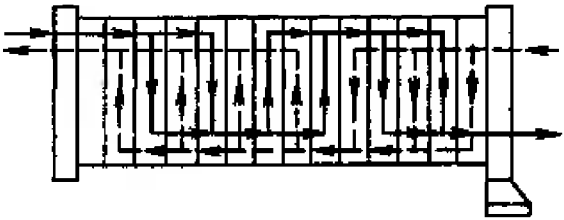


Рис. 2.57. Несимметричная схема компоновки пластин

Если расходы теплоносителей значительно различаются, то для поддержания постоянного гидравлического сопротивления каналов применяют несимметричные схемы компоновки пластин; при этом число каналов и пакетов для каждого теплоносителя неодинаково. Примером может служить схема компоновки теплообменника, показанная на рис. 2.57.

Для конденсации паров из смеси с неконденсирующимися газами используют схему компоновки (рис. 2.58*а*). Сконденсировавшаяся фаза IV выделяется из парогазовой смеси II в каналах вне первого пакета и выводится из аппарата, а несконденсировавшиеся газы I попадают в каналы *а* и *б* второго пакета, охлаждаются и выводятся из аппарата. Охлаждающая фаза III (вода) движется по каналам одного пакета. Такие конденсаторы парогазовых смесей работают с более высоким коэффициентом теплоотдачи, чем стандартные кожухотрубчатые аппараты.

При соответствующей компоновке можно получить многосекционный аппарат, в котором теплообмен между одним теплоносителем и двумя другими осуществляется в соответствующих зонах (рис. 2.58*б*).

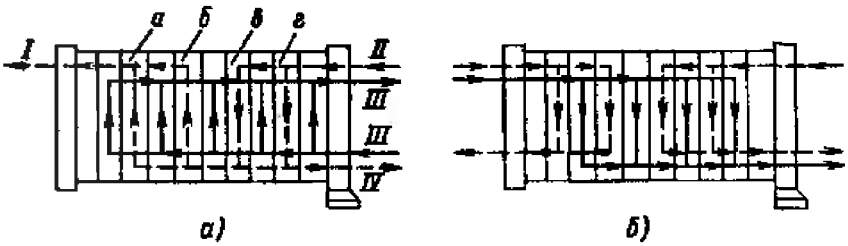


Рис. 2.58. Схемы специальных пластинчатых аппаратов:
а — конденсатор; б — теплообменник для трех теплоносителей

Теплообменные пластины различаются расположением в них отверстий для теплоносителей на пластины с диагональным (рис. 2.59*а*) и односторонним (рис. 2.59*б*) расположением отверстий. И те, и другие выполняют левыми и правыми. Благодаря чередованию в пакете левых и правых пластин образуются две изолированные системы каналов.

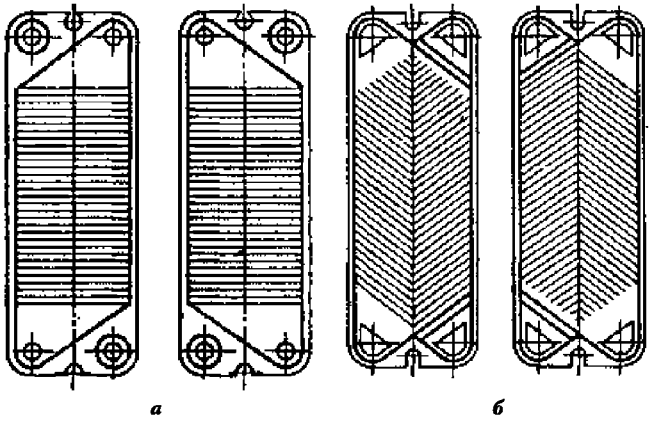


Рис. 2.59. Пластины с диагональным (а) и односторонним (б) расположением отверстий

Пластины с односторонним расположением отверстий взаимозаменяемы. При сборке правые пластины получают поворотом их относительно левых на 180°. Левые и правые пластины с диагональным расположением отличаются расположением прокладки и поэтому не являются взаимозаменяемыми.

Кроме рассмотренных теплообменных пластин в аппаратах используют граничные пластины, устанавливаемые на концах пакетов.

Серийно выпускаемые пластинчатые теплообменники комплектуют пластинами, штампованными из листового металла толщиной 1 мм. Гофры пластин обычно имеют в сечении профиль равностороннего треугольника высотой 4...7 мм и основанием длиной 14...30 мм (для вязких жидкостей до 75 мм). Гофры выполняют горизонтальными, «в елочку», под углом к горизонтали и др.

Материал пластин — оцинкованная или коррозионно-стойкая сталь, титан, алюминий, мельхиор.

В разборных теплообменниках пластины *2* (рис. 2.60) обычно крепят скобой *3* на верхней штанге *1*. Нижняя штанга не несет нагрузки от массы пластин и служит лишь для фиксации их в заданном положении. Такое закрепление пластин позволяет легко извлечь их из пакета или вставить в него без снятия подвижной плиты и остальных пластин.

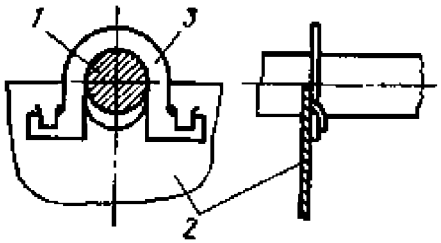


Рис. 2.60. Узел крепления пластины на верхней штанге: *1* — верхняя штанга; *2* — пластины; *3* — скоба

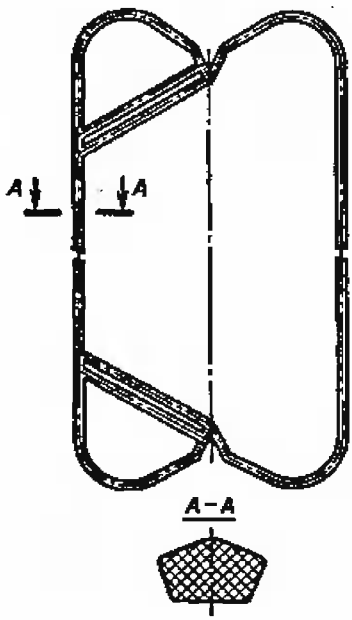


Рис. 2.61. Прокладка пластинчатого теплообменника

Прокладки пластинчатых теплообменников (рис. 2.61) изготовляют из резины формованием и укрепляют в пазу пластины на клею. Стойки и прижимные плиты пластинчатых теплообменников изготовляют из углеродистых сталей толщиной 8...12 мм.

К недостаткам пластинчатых теплообменников следует отнести невозможность их использования при давлении более 1,6 МПа.

2.3.8. Спиральные теплообменные аппараты

Спиральные теплообменники получили в промышленности сравнительно широкое распространение, что объясняется рядом важных преимуществ их по сравнению с теплообменными аппаратами других типов.

Спиральные теплообменники могут изготовляться из любого рулонного материала, подвергаемого холодной обработке и свариванию. Теплообменники компактны, их конструкция предусматривает возможность полного противотока. Площадь поперечного сечения каналов по всей длине остается неизменной, и поток не имеет резких изменений направлений, благодаря чему загрязнение поверхности спиральных теплообменников меньше, чем теплообменных аппаратов других типов, кроме того, ряд конструкций их позволяет проводить сравнительно легкую очистку в случае, не требующем для удаления осадка механического воздействия. Гидравлическое сопротивление спиральных теплообменников при одинаковой скорости движения жидкости меньше, чем у кожухотрубчатых.

Спиральные теплообменники различных конструкций нашли применение для систем жидкость–жидкость, для систем жидкость–пар

в качестве конденсаторов, нагревателей и испарителей, для охлаждения и нагревания паро-газовых смесей. Спиральные теплообменники специальной конструкции могут компоноваться с ректификационными колоннами и применяться в качестве дефлегматоров.

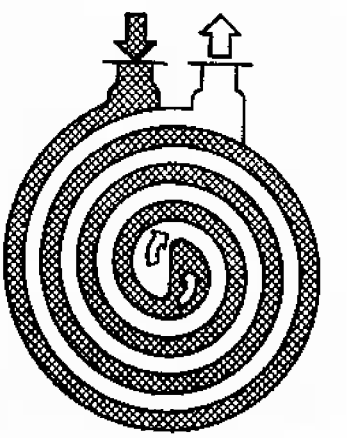


Рис. 2.62. Схема движения жидкости в спиральном теплообменнике

Одно из назначений спиральных теплообменников — нагревание и охлаждение высоковязких жидкостей. Так как вязкая жидкость проходит по одному каналу, то устраняется проблема равномерного распределения вязкой жидкости по трубам. Нами для вязких жидкостей (прядильный раствор синтетического волокна «нитрон») испытывался спиральный теплообменник со сквозными каналами для прядильного раствора и спиральным каналом, по которому поступали пар или охлаждающая вода (рис. 2.62). Спиральные теплообменники могут успешно применяться для шламов и жидкостей, содержащих волокнистые материалы. Применение специальных теплообменников для газов ограничено малым поперечным сечением канала.

Спиральные теплообменники применяются в гидролизной промышленности в качестве дефлегматоров, рекуператоров тепла в отбелочных отделениях, конденсаторов терпентиновых паров и поверхностных конденсаторов в выпарных отделениях; в химической промышленности – в качестве теплообменников при производстве серной, азотной и фосфорной кислот, в качестве конденсаторов для различных органических соединений; в коксогазовой промышленности – для охлаждения аммиачной воды, бензола и поглотительного масла, в алюминиевой промышленности — в качестве теплообменников для алюминатных растворов; в сахарной и пищевой промышленности — для нагрева и охлаждения раствора сахара и фруктовых соков.

Спиральный теплообменник представляет собой два спиральных канала, навитых из рулонного материала вокруг центральной разделительной перегородки — керна.

По видам уплотнения торцов каналы делятся на три основных типа (рис. 2.63):

— тупиковые каналы, каждый из которых заваривается с противоположной стороны при помощи вставленной ленты, как показано на рисунке 2.63*а*. Такой способ уплотнения исключает возможность

смешения теплоносителей при прорыве прокладки. После снятия крышек оба канала легко подвергаются чистке. Этот способ уплотнения каналов наиболее распространен;

— глухие каналы, в которых канал заваривается на торцах с обеих сторон, что видно на рис. 2.63*б*. Недостаток этого типа уплотнения заключается в невозможности чистки каналов;

— сквозные каналы, открытые с торцов (рис. 2.63*в, г*). Уплотнение достигается при помощи манжет U-образного сечения или листового прокладочного материала. Каналы такого типа легко поддаются чистке; основной их недостаток заключается в возможности перетока теплоносителя из одного канала в другой.

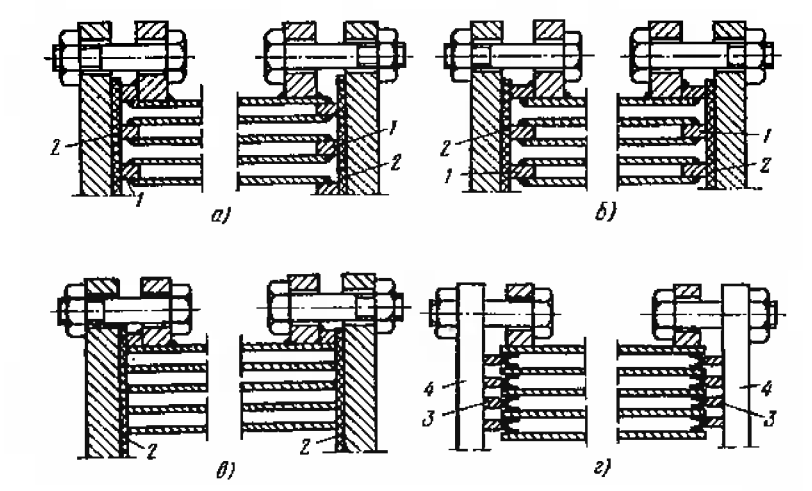


Рис. 2.63. Уплотнение торцов каналов:
а — тупиковые; *б* — глухие; *в* — сквозные, уплотненные листовой прокладкой; *г* — сквозные, уплотненные U-образной прокладкой; *1*, *2* и *3* — уплотнители; *4* — крышка

В конструкциях теплообменников встречаются и различные комбинации вышеуказанных каналов.

Для придания спиральным теплообменникам жесткости, особенно при давлении выше 0,3 МПа (3 кгс/см^2), в большинстве теплообменников к одной из лент перед навивкой приваривают штифты. Кроме создания жесткости, штифты фиксируют расстояние между спиралями.

Согласно ГОСТ 12067 навивка спиральных теплообменников производится из рулонной стали шириной от 0,2 до 1,5 м, поверхность нагрева теплообменников от 3,2 до 100 м^2, ширина канала 8 или 12 мм, давление до 1 МПа (10 кгс/см^2). Толщина стенок при давлении до 0,3 МПа — 2 мм, до 0,6 МПа — 3 мм.

Спиральные теплообменники выпускаются двух типов; тип 1 с тупиковыми каналами (с крышами) и тип 2 с глухими каналами (без крышек). Тип 1 выпускается в четырех исполнениях: горизонтальный теплообменник на лапах для жидкостей (рис. 2.64*а*); горизонтальный теплообменник на цапфах для жидкостей (рис. 2.64*б*); вертикальный теплообменник на цапфах для конденсации паров (рис. 2.64*в*); вертикальный теплообменник на цапфах для паро-газовой смеси (рис. 2.64*г*).

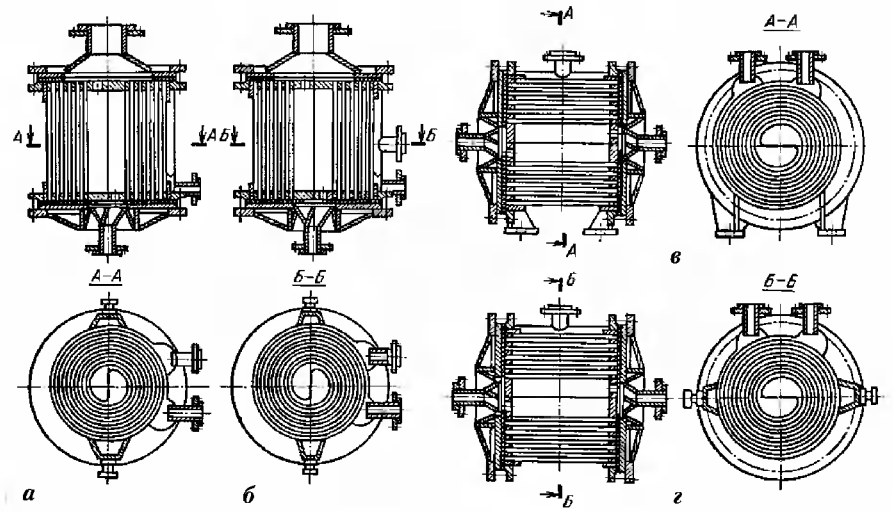


Рис. 2.64. Спиральные теплообменники с тупиковыми каналами (тип 1):
а — горизонтальные на лапах для жидкостей; *б* — горизонтальные на цапфах для жидкостей; *в* — вертикальные на цапфах для конденсации пара; *г* — вертикальные на цапфах для паро-газовых смесей

Тип 2 выпускается в трех исполнениях: горизонтальный на лапах; горизонтальный на цапфах; вертикальный на лапах (рис. 2.65).

Спиральные теплообменники изготовляют из углеродистой стали Ст3 и из легированных марок 12Х18Н10Т, 0Х18Н10Т и Х17Н12М2Т.

Для изготовления крышек может применяться двухслойная сталь марок Ст3+12Х18Н10Т и 20К + Х17Н13М2Т и др.

В качестве прокладок применяют резину, паронит, фторопласт, асбестовый картон и др.

Теплообменники спиральные для жидкости состоят из корпуса спирали с тупиковыми каналами, двух плоских крышек по торцам с прокладками, четырех штуцеров для входа и выхода теплоносителей, два из которых установлены в центральной части крышки, а два — в верхней части корпуса на коллекторах.

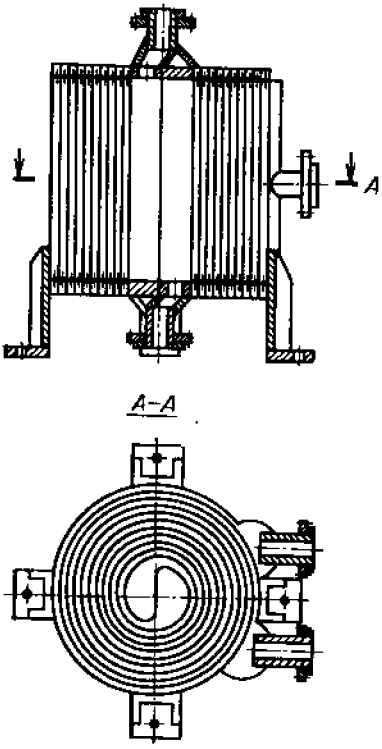


Рис. 2.65. Вертикальный теплообменник на лапах с глухими каналами (тип 2)

Корпус спирали выполняется на лапах для установки непосредственно на фундаменте в горизонтальном исполнении или на цапфах для установки в любом положении: вертикальном, горизонтальном и наклонном.

Принцип работы спиральных теплообменников для жидкостей заключается в следующем: первый теплоноситель поступает под давлением через штуцер на одной из крышек в камеру центровика, а затем по каналу спирали — в коллектор и через штуцер выходит из теплообменника. Второй теплоноситель через штуцер коллектора поступает в смежный канал спирали противотоком по отношению к первому теплоносителю и выходит через штуцер второй крышки.

Спиральные теплообменники для конденсации паров изготовляются только в вертикальном варианте и состоят из корпуса спирали с тупиковыми каналами, двух крышек (верхней — с конусом для подвода пара к каналам и нижней с прокладками для уплотнения каналов), четырех штуцеров для входа и выхода теплоносителей, два из которых установлены в крышках, а два — в боковых коллекторах, причем один из них для вывода конденсата установлен в нижней части коллектора.

Спиральные теплообменники для парогазовой смеси отличаются от теплообменников для конденсации паров только тем, что они имеют еще штуцер для выхода газов после отделения от них конденсата, который установлен в середине коллектора, на котором имеется штуцер для выхода конденсата.

Вертикальное расположение каналов конденсаторов исключает образование пробок конденсата и гидравлические удары. Пар или парогазовая смесь поступает в аппарат через штуцер большого диаметра одновременно в большинство каналов, кроме нескольких крайних наружных. Образующийся конденсат стекает по вертикальной стенке каналов, собирается в нижней части каналов теплообменника и сте-

кает по спирали в штуцер для конденсата, расположенный у нижней стороны канала. Остатки не конденсировавшегося пара или паро-газовой смеси проходят несколько наружных витков канала по спирали и после охлаждения отводятся через штуцер на коллекторе тупиковых каналов.

Гидравлическое сопротивление каналов по паровой стороне невелико вследствие достаточно большого поперечного сечения каналов, включенных на входе пара параллельно. Охлаждающая среда подается через наружный коллектор и движется по спиральному каналу к центру, откуда выводится через штуцер на нижней крышке.

Спиральные теплообменники могут выполняться для движения теплоносителей по спиральному потоку, по поперечному, пересекающему спираль потоку и по комбинированному потоку, сочетающему поперечный и спиральный поток. Конструктивное оформление таких теплообменников может быть разнообразным.

Зарубежные фирмы навивку спиральных теплообменников производят из рулонного материала шириной от 0,1 до 1,8 м и толщиной от 2 до 8 мм. Диаметр сердечника (керна) 200... 300 мм. Ширина канала от 5 до 25 мм, поверхность нагрева выпускаемых теплообменников от 0,5 до 160 м^2. Для получения больших поверхностей теплообменники могут быть соединены в блоки.

За рубежом спиральные теплообменники изготовляют из углеродистой и коррозионностойкой сталей, хастеллоя В и С, никеля и никелевых сплавов, алюминиевых сплавов и титана.

При относительно высоких давлениях в каналах часть зарубежных фирм в целях снижения веса и придания достаточной прочности производит навивку теплообменников из стали разной толщины. Внутренние витки с меньшим радиусом навиваются из более тонкого материала, а наружные витки с большим радиусом — из металла большей толщины. Полотнища разной толщины свариваются под углом, для того чтобы более жесткий шов не мешал навивке спирали.

В ряде случаев спиральные теплообменники конструируют с расчетом на применение анодной антикоррозионной защиты или защитных покрытий.

2.3.9. Пластинчато-ребристые теплообменники

Пластинчато-ребристые теплообменники (теплообменники с вторичными поверхностями) нашли широкое распространение в химической промышленности в качестве теплообменников, конденсаторов, испарителей для чистых газов и жидкостей, в том числе высоковязких.

Их применяют главным образом в крупных установках по разделению методом глубокого охлаждения воздуха, углеводородных газов, в установках для сжижения и ректификации водорода.

Широкое распространение пластинчато-ребристые теплообменники получили благодаря своей компактности, достигающей 2000 м^2 поверхности теплообмена на 1 м^3 объема теплообменника, что во много раз превышает компактность всех остальных видов теплообменников. В пластинчато-ребристых теплообменниках возможно одновременно в одном блоке проводить теплообмен между четырьмя и более теплоносителями, что достигается соответствующей конструкцией коллекторов. Особенно выгодно применять пластинчато-ребристые теплообменники в качестве реверсивных, в которых часто приходится регулировать температурные напоры рециркуляцией одного из потоков, что находит широкое применение в установках глубокого холода.

В одном и том же теплообменнике расстояние между пластинами, а также тип оребрения могут быть различны, что позволяет регулировать сопротивление при прохождении потоков через теплообменник в зависимости от расхода теплоносителей и их давления.

Масса и теплоемкость пластинчато-ребристых теплообменников намного меньше, чем остальных типов теплообменников такой же поверхности, в связи с тем что основная часть поверхности выполняется из тонких металлических листов. Малая теплоемкость теплообменника очень важна при переменном переключении их и необходимости сублимации примесей, выделяющихся на поверхности теплообмена. По данным зарубежных фирм, применение в установках глубокого холода пластинчато-ребристых теплообменников вместо регенераторов с насыпной насадкой сокращает габаритные размеры аппарата в 5 раз и его вес в 15 раз.

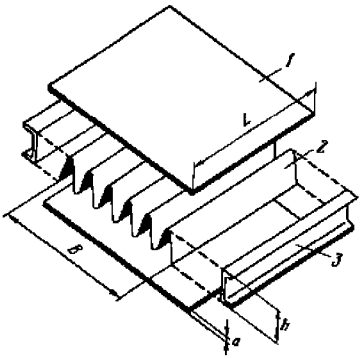


Рис. 2.66. Детали элемента пластинчато-ребристого теплообменника

Стоимость единицы поверхности теплопередачи пластинчато-ребристых теплообменников при их серийном изготовлении значительно ниже той же стоимости теплообменников других типов.

Существуют различные типы пластинчатых теплообменников с вторичными поверхностями. На рис. 2.66 показаны детали элемента пластинчато-ребристого теплообменника: между

двумя гладкими пластинами расположен гофрированный лист, пространство с двух сторон закрыто боковыми уплотнениями. Поставленные один на другой, такие элементы образуют пакет теплообменника. После сборки необходимого количества элементов в пакет при помощи специальных приспособлений производится припайка гофров к гладкой пластине в местах касания пластин. Таким образом получается оребренная теплообменная поверхность, в которой теплоноситель разбивается на большое число потоков. Схемы движения теплоносителей в пакете могут быть различные: прямоток, противоток (рис. 2.67) или перекрестный ток (рис. 2.68).

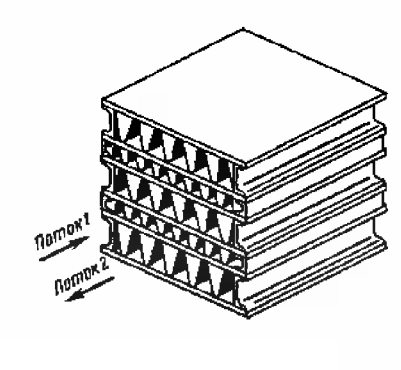


Рис. 2.67. Пакет противоточного теплообменника

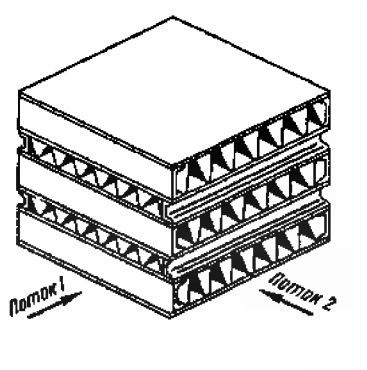


Рис. 2.68. Пакет перекрестноточного теплообменника

Дополнительные теплообменные поверхности (ребра), находящиеся между гладкими поверхностями, могут быть (рис. 2.69):

— гладкими (непрерывными): ребра изготовлены из гофрированной тонкой полосы и припаяны к обеим гладким пластинам (рис. 2.69*а*);
— волнистыми (рифлеными): ребра образуют волнистую линию вдоль всего движения теплоносителя, к этому же типу относятся пластины с зигзагообразными ребрами (рис. 2.69*б*);
— прерывистыми, смещенными одно относительно другого (рис. 2.69*в*);
— чешуйчатыми (жалюзными): на ребрах такой же формы, как и гладкие ребра, имеются прорези, расположенные поперек хода ребра; прорезь не доходит до вершин ребер; края прорези отогнуты в одну или в разные стороны и создают таким образом как бы чешую на ребре (рис. 2.69*г*));
— стерженьковыми (шиповыми): ребра изготовлены из тонкой проволоки и расположены в шахматном или коридорном порядке перпендикулярно гладким пластинам; шипы могут быть изготовлены

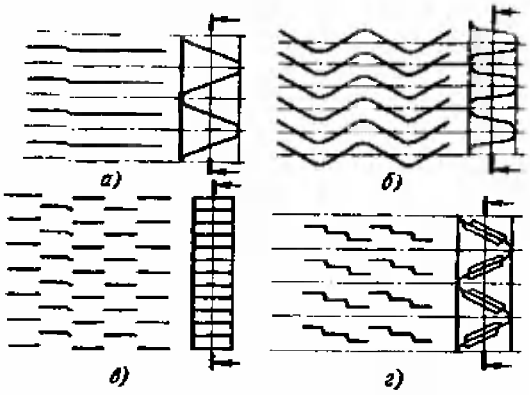


Рис. 2.69. Схемы пластинчато-ребристых поверхностей с ребрами:
а — гладкими (непрерывными); *б* — волокнистыми; *в* — прерывистыми; *г* — чешуйчатыми

как цилиндрическими, так и обтекаемой формы, когда задняя кромка шипа заостренная; однако из-за сложности изготовления насадка этого типа применяется сравнительно редко.

В зависимости от количества протекающих через теплообменник теплоносителей и их свойств расстояния между гладкими пластинами в одном и том же теплообменнике могут быть различны.

При конструировании пластинчато-ребристых теплообменников необходимо обеспечить равномерное распределение потоков внутри блока и между блоками. Это достигается применением многоходовых коллекторов, т.е. образованием параллельных каналов при помощи установки в коллекторе перегородок.

Наиболее широко применяемыми материалами для пластинчато-ребристых теплообменников являются алюминий и его сплавы. Кроме того, эти теплообменники выполняются из стали, титана, сплавов меди и других металлов.

Для изготовляемых из алюминиевых сплавов пластинчато-ребристых теплообменников расстояние между гладкими листами (высота гофра) составляет от 3 до 15 мм. Для жидкостей и конденсирующихся паров обычно используют ребра высотой от 3 до 7 мм, а более высокие ребра используются для газов. Алюминиевые листы имеют толщину от 0,7 до 1,5 мм, а толщина металла, из которого изготовляют ребра, колеблется от 0,1 до 0,4 мм и в редких случаях достигает 0,8 мм. В этих теплообменниках удельная поверхность достигает 900...1500 м^2 на 1 м^3 объема пакета. На 100 мм ширины пакета приходится от 40 до 70 ребер. В теплообменниках с гладкими ребрами толщиной 0,1 мм число ребер на 100 мм ширины пакета достигает до 120, а удельная поверхность доходит до 2500 м^2/м^3. Для кожухотрубчатых теплообменников этот параметр составляет от 40 до 150 м^2/м^3.

Максимальный объем пакета теплообменника зависит от условий пайки и обычно не превышает 1 м^3. Необходимая поверхность тепло-

обмена компонуется путем последовательного или параллельного соединения отдельных пакетов (обычно до 6...8 шт.). Наибольший суммарный объем пакетов, находящийся в эксплуатации, доходит до 5 $м^3$.

Пайка пакетов пластинчато-ребристых теплообменников обычно производится в ванне с расплавленной солью или в печах в атмосфере инертных газов. Качество пайки должно тщательно контролироваться, так как отсутствие полного контакта между пластинами и оребрением приводит к резкому уменьшению коэффициента теплоотдачи и механической прочности. Теплообменник должен быть рассчитан на перепад давлений между протекающими по теплообменнику теплоносителями.

Пластинчато-ребристые теплообменники благодаря применению высокотемпературных припоев могут применяться и для высокотемпературных установок.

Сборка пакета теплообменника производится следующим образом. Между пластинами устанавливаются отшлифованные ребра. Припой в виде фольги толщиной 0,05...0,15 мм прокладывается между пластинами и ребрами. Пакет заключают в специальный контейнер и помещают в печь для пайки. Пайка производится твердым припоем в защитной атмосфере. Для сжатия пластин и ребер в контейнере можно использовать механические прижимы.

В качестве твердых припоев применяют припои на серебряной основе, а в теплообменниках, работающих при температурах ниже 400 °С, можно применять твердые припои на медной основе.

Низкотемпературные пластинчато-ребристые теплообменники изготовляют, как правило, из алюминия и его сплавов, так как при низких температурах их механические свойства, в том числе и ударная вязкость, не ухудшаются. В качестве припоя применяют алюминий с присадкой кремния, что понижает температуру плавления алюминия. Припой на основной лист наносится с двух сторон плакировкой.

После пайки аппарат вынимают из контейнера, тщательно очищают, проверяют на прочность и плотность, а затем к аппарату приваривают коллекторы. Увеличение давления приводит к необходимости уменьшения размеров коллекторов, чтобы уменьшить напряжение на периферии коллектора до допустимой величины. Возникают также дополнительные напряжения в результате тепловых деформаций и деформаций, передающихся через соединительные трубопроводы. Поэтому при высоких давлениях необходимо или применять блоки небольшого поперечного сечения, или устанавливать несколько коллекторов малых размеров.

При хорошей пайке теплообменники могут выдерживать большую разницу температур между теплоносителями, так как при этом не возникает температурных напряжений. Кроме того, теплообменники хорошо выдерживают перемену давления. Так для установок глубокого охлаждения некоторые типы реверсивных теплообменников из алюминиевого сплава испытывались при температуре 18 °С переменным давлением от 0 до 1,05 МПа и выдерживали свыше миллиона переключений без нарушения их прочности.

Пластинчато-ребристые теплообменники хорошо выдерживают вибрацию, что позволяет широко применять их в транспортных установках.

2.3.10. Нагревающие и охлаждающие агенты

Основным источником энергии на нефтеперерабатывающих заводах является теплота, получаемая при сгораниии топлива. При этом тепло либо непосредственно используется для нагрева, либо передается при помощи промежуточных теплоносителей.

В первом случае топливо сжигают в аппарате, служащем непосредственно для нагрева, например в трубчатой печи. Во втором случае тепло сжигаемого топлива используется для нагрева теплоносителя, который далее транспортируется к месту потребления тепловой энергии.

Наиболее удобным и распространенным теплоносителем является водяной пар. Его легко транспортировать к месту потребления, а централизованное производство водяного пара в ТЭЦ или в крупной котельной позволяет наиболее эффективно использовать тепло топлива, совмещая производство водяного пара с выработкой электроэнергии (ТЭЦ). Достоинствами водяного пара как теплоносителя являются высокий коэффициент теплоотдачи при его конденсации, большие величины скрытой теплоты конденсации (испарения), возможность использования конденсата и др.

Обычно в качестве теплоносителя используется насыщенный водяной пар, так как расход перегретого водяного пара высок вследствие его малой теплоемкости, а коэффициент теплоотдачи от перегретого пара к теплообменной поверхности мал, в связи с чем требуется значительная поверхность теплообмена.

К недостаткам водяного пара как теплоносителя относится сравнительно низкая его температура при высоком давлении. Так, при абсолютном давлении P = 0,98 МПа температура конденсации пара равна 179 °С, и следовательно, использовать его можно при нагреве до температуры не выше 160...170 °С. Для нагрева до 200 °С требуется насыщенный пар давлением 2,5...3,0 МПа.

Значительного снижения давления в теплообменной аппаратуре при нагреве до высоких температур можно достигнуть, применяя конденсирующийся теплоноситель с более высокой температурой кипения.

В промышленной практике применяют такие теплоносители, как смесь дифенила и дифенилоксида, известная под названием даутерма, ртуть и др. Температура кипения даутерма при атмосферном давлении равна 257 °С, а при температуре 350 °С абсолютное давление насыщенных паров даутерма приблизительно составляет 0,6 МПа. Однако скрытая теплота его конденсации значительно ниже, чем для водяного пара и составляет 251 кДж/кг при атмосферном давлении. При нагреве до температуры выше 400 °С находит применение смесь азотнокислых и азотистокислых солей натрия и калия. Так, смесь солей, состоящая из $NaNO_2$ (40 %), $NaNO_3$ (7 %) и KNO_3 (53 %) имеет теплоту плавления 81,6 кДж/кг, температуру плавления 142 °С, теплоемкость 1,6 кДж/(кг·К) и вязкость при 260 °С, равную 4 мПа·с, а при 538 °С — 1,0 мПа·с. В частности, такой теплоноситель применялся на установке каталитического крекинга с неподвижным слоем катализатора.

На нефтеперерабатывающих заводах в качестве теплоносителя для нагрева до температуры выше 200 °С часто используются высококипящие нефтепродукты. В этом случае теплоноситель нагревают в трубчатой печи, транспортируют к месту его использования, а после охлаждения возвращают в печь для нагрева. Иногда в качестве теплоносителя применяют дымовые газы или горячий воздух, нагреваемый в топках под давлением. Недостатками такого теплоносителя являются низкий коэффициент теплоотдачи к теплообменной поверхности (обычно не выше 58 Вт/(м^2·К) и малая теплоемкость 1,05...1,26 кДж/(кг·К). Низкий коэффициент теплоотдачи может быть несколько скомпенсирован созданием более высокого температурного напора, что в случае использования дымовых газов не представляет затруднений.

В некоторых отраслях промышленности в качестве теплоносителя используют перегретую воду при температуре 350...360 °С, которая циркулирует в системе под давлением выше 20 МПа.

В некоторых контактных процессах нефтепереработки применяют твердые теплоносители, в качестве которых используют катализатор, кокс, малоактивный материал и др. Применение этих теплоносителей обычно связано с особенностями технологических процессов. Теплоносителями являются также все получаемые на нефтеперерабатывающих установках высокотемпературные потоки, тепло которых может быть использовано для нагрева сырья в регенераторах тепла.

Помимо топлива источником тепла может служить также электроэнергия. Применение электроэнергии в качестве источника тепла в нефтеперерабатывающей промышленности ограничено.

Наиболее распространенным и дешевым охлаждающим агентом является вода, используемая для охлаждения до 30...35 °С. В зависимости от дефицитности воды и затрат, связанных с ее транспортировкой, на нефтеперерабатывающих заводах организуется проточное или так называемое оборотное водоснабжение. При оборотном водоснабжении нагретая вода повторно используется после ее охлаждения путем частичного испарения в градирнях или специальных бассейнах. Иногда температура воды понижается при частичном ее испарении под вакуумом.

Воду широко применяют в качестве охлаждающего агента вследствие ее доступности и относительно высокого коэффициента теплоотдачи к поверхности.

Вместе с тем необходимо отметить, что в связи с интенсивным развитием промышленности применение воды в качестве охлаждающего агента для многих районов является ограничивающим фактором. Кроме того, использование воды промышленными предприятиями часто является источником загрязнения водоемов и требует осуществления комплекса мероприятий по очистке воды перед ее сбросом. Важнейшим элементом по охране окружающей среды является такая организация водоснабжения, при которой осуществляется замкнутый цикл, т. е. отсутствуют стоки воды в водоемы.

Следует также отметить, что использование воды в качестве охлаждающего агента связано с загрязнением наружной поверхности холодильников и конденсаторов, вследствие отложения накипи и других возможных загрязнений, содержащихся в воде. Это обстоятельство приводит к снижению коэффициента теплопередачи, а также ухудшению условий охлаждения и требует сравнительно трудоемкой периодической очистки поверхности охлаждения.

Важность и необходимость сокращения расхода воды на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах вытекает также из того, что расход воды на этих предприятиях высок и составляет от 30 до 150 $м^3$ на 1 т нефти, а затраты на сооружение системы водоснабжения и канализации составляют 9...12% стоимости всего завода.

Одним из важнейших мероприятий, позволяющих существенно снизить расход воды, является применение воздуха в качестве охлаждающего агента. В этом случае атмосферный воздух при помощи мощных вентиляторов нагнетается в аппараты воздушного охлаждения.

Затраты энергии на привод вентиляторов во многих случаях меньше затрат энергии на водяное охлаждение, в которые входят затраты как на подъем воды из водоемов, так и на перемещение воды при оборотном водоснабжении, а если учесть еще и затраты, связанные с созданием и эксплуатацией системы канализации, а также ущерб, нанесенный вследствие загрязнения водоемов, то, как это показано многими технико-экономическими расчетами, применение воздуха в качестве охлаждающего агента является важным мероприятием для всего народного хозяйства.

Достоинством воздуха как охлаждающего агента является его доступность и то, что он практически не приводит к загрязнению наружной поверхности охлаждения; к недостаткам этого агента по сравнению с водой является сравнительно низкий коэффициент теплоотдачи со стороны воздуха (до 58 Вт/(м^2·К)), который, однако, можно скомпенсировать значительным оребрением наружной поверхности аппарата. Недостатком является также сравнительно низкая теплоемкость (1,0 кДж/(кг·К)), вследствие чего массовый расход воздуха в 4 раза превышает расход воды. К недостаткам воздуха, как охлаждающего агента, следует отнести также существенные колебания начальной температуры воздуха, обусловливаемые как географическим местом расположения, так и временем года; значительные колебания температуры имеют место также в течение суток. Все это необходимо всесторонне учитывать при выборе размеров поверхности аппаратов воздушного охлаждения. Кроме того, надо организовывать систему для возможного регулирования количества нагнетаемого воздуха.

Наиболее трудные условия охлаждения при помощи воздуха имеют место при жарком климате и в летнее время. В стандартных аппаратах воздушного охлаждения предусматривается возможность частичного (на несколько градусов) снижения начальной температуры воздуха путем его увлажнения за счет впрыскивания воды с помощью форсунок.

При необходимости охлаждения до низких температур (<10...15 °С) применяют специальные хладоагенты – аммиак, пропан, этан и другие сжиженные газы. В нефтепереработке подобные охлаждающие агенты используются при депарафинизации масел, низкотемпературном сернокислотном алкилировании изобутана олефинами, при производстве некоторых высоковязких присадок и др. При испарении сжиженных газов скрытая теплота, необходимая для превращения жидкости в пар, отнимается от охлаждаемого потока. Образующиеся пары хладоагента подвергаются компрессии или абсорбции и вновь сжижаются и возвращаются в процесс.

2.4. Технологические печи

2.4.1. Назначение, принцип действия и классификация трубчатых печей

Трубчатая печь — высокотемпературное термотехнологическое устройство с рабочей камерой, огражденной от окружающей атмосферы.

Печь предназначена для нагрева углеводородного сырья теплоносителем, а также для нагрева и осуществления химических реакций за счет тепла выделенного при сжигании топлива непосредственно в этом аппарате. Трубчатые печи используются при необходимости нагрева среды (углеводородов) до температур более высоких, чем те, которых можно достичь с помощью пара, т. е. примерно свыше 230 °С. Несмотря на сравнительно большие первоначальные затраты, стоимость тепла, отданного среде при правильно спроектированной печи, дешевле, чем при всех других способах нагрева до высоких температур. В качестве топлива могут применяться продукты отходов различных процессов, в результате чего не только используется тепло, получаемое при их сжигании, но часто устраняются и затруднения, связанные с обезвреживанием этих отходов.

Трубчатые печи получили широкое распространение в нефтехимической промышленности, где их используют для высокотемпературного нагрева и реакционных превращений жидких и газообразных нефтепродуктов (пиролиза, крекинга). Нашли они применение и в химической промышленности.

Трубчатая печь относится к аппаратам непрерывного действия с наружным огневым обогревом.

Впервые трубчатые печи предложены русскими инженерами В. Г. Шуховым и С. П. Гавриловым.

Сначала печи использовались на промыслах для деэмульгирования нефтей.

Современная печь представляет собой синхронно работающий печной комплекс, т. е. упорядоченную совокупность, состоящую из непосредственно печи, средств обеспечения печного процесса, а также систем автоматизированного регулирования и управления печным процессом и средствами его обеспечения.

Несмотря на большое многообразие типов и конструкций трубчатых печей, общими и основными элементами для них являются рабочая камера (радиация, конвекция), трубчатый змеевик, огнеупорная футеровка, оборудование для сжигания топлива (горелки), дымоход, дымовая труба (рис. 2.70).

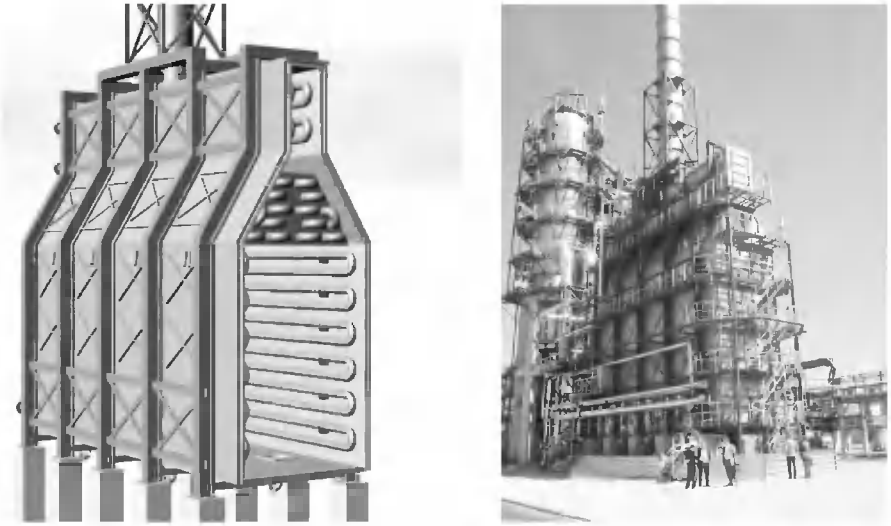


Рис. 2.70. Современная трубчатая печь

Печь работает следующим образом. Мазут или газ сжигается с помощью горелок, расположенных на стенах или поду камеры радиации. Газы сгорания из камеры радиации поступают в камеру конвекции, направляются в дымоход и по дымовой трубе уходят в атмосферу.

Продукт одним или несколькими потоками поступает в трубы конвективного змеевика, проходит трубы экранов камеры радиации и нагретый до необходимой температуры, выходит из печи.

Тепловое воздействие на исходные материалы в рабочей камере печи, является одним из основных технологических приемов, ведущих к получению заданных целевых продуктов.

Главной частью трубчатой печи является радиационная секция, которая одновременно является и камерой сгорания.

Передача тепла в радиационной секции осуществляется преимущественно излучением, вследствие высоких температур газов в этой части печи.

Тепло, переданное в этой секции конвекцией, является только небольшой частью от общего количества переданного тепла, т. к. скорость газов, движущихся вокруг труб, большей частью определяется только местной разностью удельных весов газов, и передача тепла естественной конвекцией незначительна.

Продукты сгорания топлива являются первичным и главным источником тепла, поглощаемого в радиационной секции трубчатых печей. Тепло, выделившееся при горении, поглощается трубами радиационной

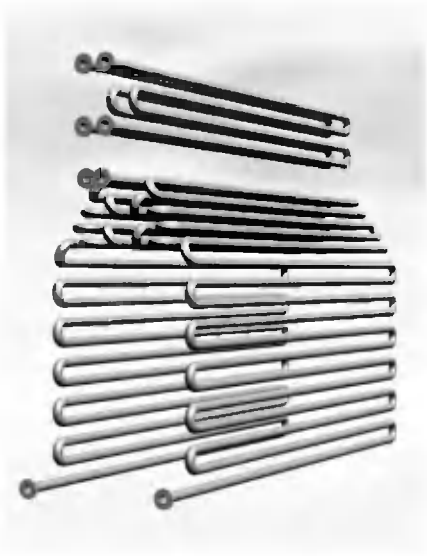


Рис. 2.71. Змеевик трубчатой печи типа ГС

секции, создающими так называемую поглощающую поверхность. Поверхность футеровки радиационной секции создает так называемую отражающую поверхность, которая (теоретически) не поглощает тепла, переданного ей газовой средой печи, а только излучением передает его на трубчатый змеевик, (рис. 2.71) 60...80% всего используемого тепла в печи передается в камере радиации, остальное — в конвективной секции.

Температура газов, выходящих из радиационной секции, обычно достаточно высока, и тепло этих газов можно использовать далее в конвективной части печи.

Камера конвекции служит для использования физического тепла продуктов сгорания, выходящих из радиационной секции обычно с температурой 700...900 °С. В камере конвекции тепло к сырью передается в основном конвекцией и частично излучением трехатомных компонентов дымовых газов.

Величина конвективной секции, как правило, подбирается с таким расчетом, чтобы температура продуктов сгорания, выходящих в боров, была почти на 150 °С выше, чем температура нагреваемых веществ при входе в печь. Поэтому тепловая нагрузка труб в конвективной секции меньше, чем в радиационной, что обусловлено низким коэффициентом теплоотдачи со стороны дымовых газов. С внешней стороны иногда эти трубы снабжаются добавочной поверхностью – поперечными или продольными ребрами, шипами и т. п.

Нагреваемое углеводородное сырье проходит последовательно сначала по змеевикам камеры конвекции, а затем направляется в змеевики камеры радиации. При таком противоточном движении сырья и продуктов сгорания топлива наиболее полно используется тепло, полученное при его сжигании.

Рассмотрим классификацию трубчатых печей.

Классификация печей — это упорядоченное разделение их в логической последовательности и соподчинении на основе признаков содержания на классы, виды, типы и фиксирование закономерных связей

между ними с целью определения точного места в классификационной системе, которое указывает на их свойства.

Она служит средством кодирования, хранения и поиска информации, содержащейся в ней, дает возможность распространенения обобщенного опыта, полученного теорией и промышленной практикой эксплуатации печей, в виде готовых блоков, комплексных типовых решений и рекомендаций для разработки оптимальных конструкций печей и условий осуществления в них термотехнологических и теплотехнических процессов.

Главными и естественными по степени существенности основаниями для классификации печей в логической последовательности являются следующие признаки :

— технологические;
— теплотехнические;
— конструктивные.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ

По технологическому назначению различают печи нагревательные и реакционно-нагревательные.

В первом случае целью является нагрев сырья до заданной температуры. Это большая группа печей, применяемых в качестве нагревателей сырья, характеризуется высокой производительностью и умеренными температурами нагрева (300...500 °С) углеводородных сред (установки АТ, АВТ, ГФУ).

Во втором случае кроме нагрева в определенных участках трубного змеевика обеспечиваются условия для протекания направленной реакции.

Эта группа печей многих нефтехимических производств одновременно с нагревом и перегревом сырья используется в качестве реакторов. Их рабочие условия отличаются параметрами высокотемпературного процесса деструкции углеводородного сырья и невысокой массовой скоростью (установки пиролиза, конверсии углеводородных газов и др.).

ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ

По способу передачи тепла нагреваемому продукту печи подразделяются:

— на конвективные;
— радиационные;
— радиационно-конвективные.

КОНВЕКТИВНЫЕ ПЕЧИ

Конвективные печи — это один из старейших типов печей. Они являются как бы переходными от нефтеперегонных установок к печам радиационно-конвективного типа.

Практически в настоящее время эти печи не применяются, так как по сравнению с печами радиационными или радиационно-конвективными они требуют больше затрат как на их строительство, так и во время эксплуатации. Исключение составляют только специальные случаи, когда необходимо нагревать чувствительные к температуре вещества сравнительно холодными дымовыми газами.

Печь состоит из двух основных частей — камеры сгорания и трубчатого пространства, которые отделены друг от друга стеной, так что трубы не подвергаются прямому воздействию пламени и большая часть тепла передается нагреваемому веществу путем конвекции.

Чтобы предотвратить прожог первых рядов труб, куда поступают сильно нагретые дымовые газы из камеры сгорания, и чтобы коэффициент теплоотдачи удерживался в пределах, приемлемых по технико-экономическим соображениям, при сжигании используется значительный избыток воздуха или 1,5...4-кратная рециркуляция остывших дымовых газов, отводимых из трубчатого пространства и нагнетаемых воздуходувкой снова в камеру сгорания.

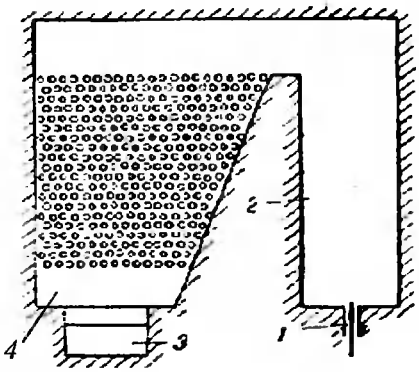


Рис. 2.72. Конвективная печь:
1 — горелки; *2* — камера сгорания; *3* — канал для отвода дымовых газов; *4* — камера конвекции

Одна из конструкций конвективной печи показана на рис. 2.72.

Дымовые газы проходят через трубчатое пространство сверху вниз. По мере падения температуры газов соответственно равномерно уменьшается поперечное сечение трубчатого пространства, при этом сохраняется постоянная объемная скорость продуктов сгорания.

РАДИАЦИОННЫЕ ПЕЧИ

В радиационной печи все трубы, через которые проходит нагреваемое вещество, помещены на стенах камеры сгорания. Поэтому у радиационных печей камера сгорания значительно больше, чем у конвективных.

Все трубы подвергаются прямому воздействию газообразной среды, которая имеет высокую температуру. Этим достигается:

а) уменьшение общей площади теплоотдачи печи, так как количество тепла, отданного единице площади труб, путем радиации при одинаковой температуре среды (особенно при высоких температурах этой среды), значительно больше, чем количество тепла, которое можно передать путем конвекции;

б) хорошая сохранность футеровки за трубчатыми змеевиками, благодаря тому что снижается ее температура, во-первых, за счет прямого закрытия части ее трубами, во-вторых, за счет отдачи тепла излучением футеровкой более холодным трубам.

Обычно нецелесообразно закрывать все стены и свод трубами, так как этим ограничивается теплоизлучение открытых поверхностей, а в результате уменьшается общее количество тепла, отдаваемого единицей площади труб.

Например, у современных типов кубовых печей отношение эффективной открытой поверхности к общей внутренней поверхности печи колеблется в пределах 0,2...0,5.

Чисто радиационные печи из-за простоты конструкции и большой тепловой нагрузки труб имеют самые низкие капитальные затраты на единицу переданного тепла. Однако они не дают возможности использовать тепло продуктов сгорания, как это имеет место у радиационно-конвективньгх печей. Поэтому радиационные печи работают с меньшей тепловой эффективностью.

Радиационные печи применяются при нагреве веществ до низких температур (приблизительно до 300 °С), при небольшом их количестве, при необходимости использования малоценных дешевых топлив и в тех случаях, когда особое значение придается низким затратам на сооружение печи.

РАДИАЦИОННО-КОНВЕКТИВНЫЕ ПЕЧИ

Радиационно-конвективная печь (рис. 2.73) имеет две отделенные друг от друга секции: радиационную и конвективную.

Большая часть используемого тепла передается в радиационной секции (обычно 60...80 % всего использованного тепла), остальное – в конвективной секции.

Конвективная секция служит для использования физического тепла продуктов сгорания, выходящих из радиационной секции обычно с температурой 700...900 °С, при экономически приемлемой температуре нагрева 350...500 °С (соответственно температуре перегонки).

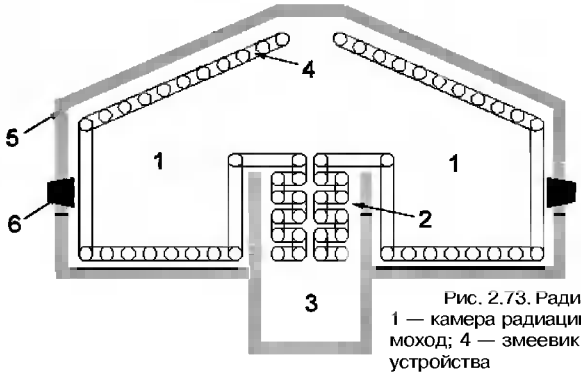


Рис. 2.73. Радиационно-конвективная печь:
1 — камера радиации; 2 — камера конвекции; 6 — дымоход; 4 — змеевик; 5 — футеровка;6 — горелочные устройства

Величина конвективной секции, как правило, подбирается с таким расчетом, чтобы температура продуктов сгорания, выходящих в боров, была почти на 150 °С выше, чем температура нагреваемых веществ при входе в печь. Поэтому тепловая нагрузка труб в конвективной секции меньше, чем в радиационной, что обусловлено низким коэффициентом теплоотдачи со стороны дымовых газов.

С внешней стороны иногда эти трубы снабжаются добавочной поверхностью — поперечными или продольными ребрами, шипами и т. п.

Почти все печи, эксплуатируемые в настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах, являются радиационно-конвекционными. В печах такого типа трубные змеевики размещены и в конвекционной и в радиантной камерах.

По конструктивному оформлению трубчатые печи классифицируются:

— ***по форме каркаса:***

а) коробчатые ширококамерные (рис. 2.74*а*), узкокамерные (рис. 2.74*б*);
б) цилиндрические(рис. 2.74*в*);
в) кольцевые;
г) секционные;

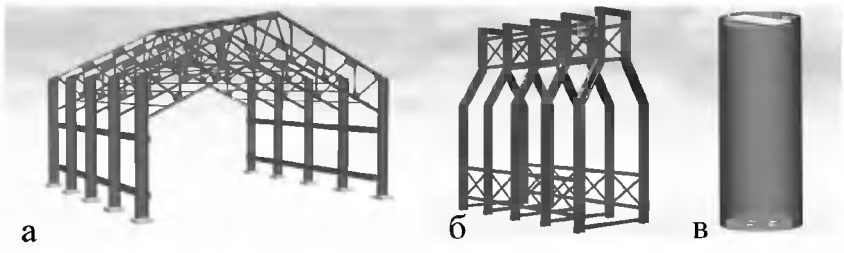


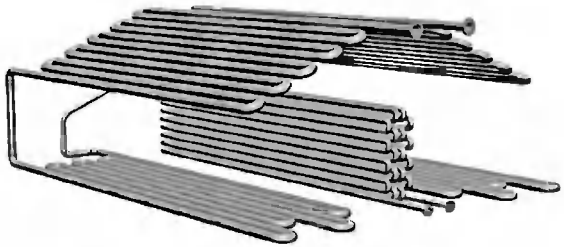
Рис. 2.74. Форма каркаса печи:
а — коробчатой ширококамерной печи; б — коробчатой узкокамерной печи; в —цилиндрической печи

— ***по числу камер радиации:***

а) однокамерные;
б) двухкамерные;
в) многокамерные;

— ***по расположению трубного змеевика:***

а) горизонтальное (рис. 2.75*а*);
б) вертикальное (рис. 2.75*б*);



а

б

Рис. 2.75. Расположение трубного змеевика:
а — горизонтальное; б — вертикальное

— ***по расположению горелок:***

а) боковое;
б) подовое;

— ***по топливной системе:***

а) на жидком топливе (Ж);
б) на газообразном топливе (Г);
в) на жидком и газообразном топливе (Ж+Г);

— ***по способу сжигания топлива:***

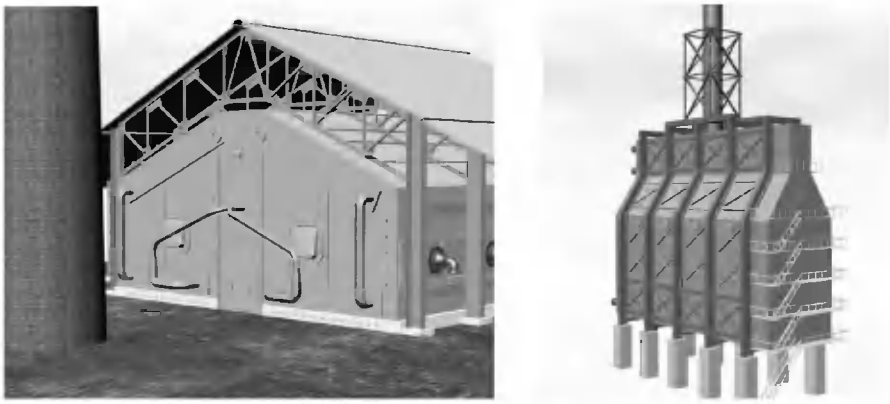
а) факельное;
б) беспламенное сжигание;

— ***по расположению дымовой трубы***:

а) вне трубчатой печи (рис. 2.76*а*);
б) над камерой конвекции (2.76*б*);

— ***по направлению движения дымовых газов:***

а) с восходящим потоком газов;
б) с нисходящим потоком газов;
г) с горизонтальным потоком газов.



а *б*

Рис. 2.76. Расположение дымовой трубы:
а — вне трубчатой печи; б — над камерой конвекции

2.4.2. Показатели работы печей

Каждая трубчатая печь характеризуется тремя основными показателями:

— производительностью,
— полезной тепловой нагрузкой,
— коэффициентом полезного действия.

Производительность печи выражается количеством сырья, нагреваемого в трубных змеевиках в единицу времени (обычно в т/сутки).

Она определяет пропускную способность печи, т. е. количество нагреваемого сырья, которое прокачивается через змеевики при установленных параметрах работы (температуре сырья на входе в печь и на выходе из нее, свойствах сырья и т. д.).

Таким образом, для каждой печи производительность является наиболее полной ее характеристикой.

Полезная тепловая нагрузка — это количество тепла, переданного в печи сырью (МВт, Гкал/ч). Она зависит от тепловой мощности и размеров печи. Тепловая нагрузка большинства эксплуатируемых печей 8...16 МВт.

Перспективными являются более мощные печи с тепловой нагрузкой 40...100 МВт и более.

Коэффициент полезного действия печи характеризует экономичность ее эксплуатации и выражается отношением количества полезно используемого тепла $Q_{пол}$ к общему количеству тепла $Q_{общ}$, которое выделяется при полном сгорании топлива.

Полезно использованным считается тепло, воспринятое всеми нагреваемыми продуктами (потоками): сырьем, перегреваемым в печи паром и в некоторых случаях воздухом, нагреваемым в рекуператорах (воздухоподогревателях).

Значение коэффициента полезного действия зависит от полноты сгорания топлива, а также от потерь тепла через обмуровку печи и с уходящими в дымовую трубу газами.

Трубчатые печи, эксплуатируемые в настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах, имеют КПД в пределах 0,65...0,87.

Повышение коэффициента полезного действия печи за счет более полного использования тепла дымовых газов возможно до значения, определяемого их минимальной температурой. Как правило, температура дымовых газов, покидающих конвекционную камеру, должна быть выше начальной температуры нагреваемого сырья не менее чем на 120...180 °С.

Эксплуатационные свойства каждой печи наряду с перечисленными показателями характеризуются:

— теплонапряженностью поверхности нагрева;
— тепловым напряжением топочного объема;
— гидравлическим режимом в трубном змеевике при установившейся работе.

От комплекса этих показателей зависят эффективность работы трубчатых печей и срок их службы.

2.4.3. Оборудование трубчатых печей и особенности его эксплуатации

ТРУБЧАТЫЙ ЗМЕЕВИК

Трубчатый змеевик является наиболее ответственной частью печи. Его собирают из дорогостоящих горячекатаных бесшовных печных труб.

Применяют бесшовные катаные трубы из углеродистой стали марок 10 и 20 (при температуре до 450°С) и из легированных сталей 15Х5М и 15Х5ВФ (при температуре до 550 °С). При более высоких температурах нагрева сырья используют трубы из жаропрочных сталей. Трубы из углеродистой стали можно применять только в неагрессивных средах.

Трубы могут соединяться в змеевики двумя способами:

а) ретурбендами — соединение производится посредством развальцовки концов труб в гнездах;

б) калачами или двойниками – соединение производится посредством сварки (рис. 2.77).

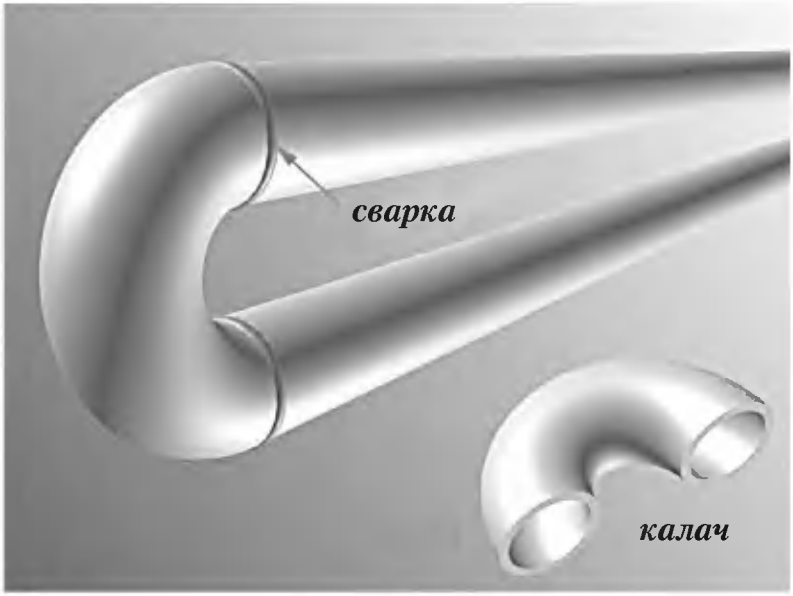


Рис. 2.77. Печной двойник

Змеевик печи может иметь и комбинированное исполнение: в конвекционной камере или на начальном ее участке — сварной, а на всех остальных участках, испытывающих большую теплонапряженность – на ретурбендах.

Когда по условиям эксплуатации нет необходимости в систематическом вскрытии торцов труб (для чистки или ревизии), предпочтение следует отдавать сварному змеевику, как наиболее простому, компактному, дешевому и надежному в работе.

Ретурбенды представляют собой стальные литые или кованые короба, соединяющие трубы в змеевик. Направление потока в них изменяется на прямо противоположное.

Существуют угловые ретурбенды, в которых направление движения потока изменяется под прямым углом. Их применяют при переходе змеевика из одной камеры в другую или с одного экрана на другой.

Конструкция всех ретурбендов такова, что в случае необходимости может быть открыт доступ к внутренней поверхности печных труб. Для этого из гнезд его извлекают конусные пробки, закрывающие короб и прижимаемые к нему траверсными болтами.

Литой ретурбенд предназначен для соединения двух труб. Он называется однопоточным в отличие от двухпоточных, в которых соединяются четыре трубы. У литых ретурбендов траверсы вставляются в проушины корпуса. У кованых ретурбендов траверсы при затяжке траверсного (нажимного) болта упираются в специальный подковообразный выступ корпуса. Литые ретурбенды более надежны, компактны и экономичны, чем кованые, поэтому им отдается предпочтение.

В цилиндрических гнездах ретурбенда под трубы протачивают по одной или две канавки глубиной 1,5...2 мм для надежности развальцовочного соединения. При развальцовке концы труб должны быть отбуртованы. Для того чтобы развальцовка была надежной, гнезда ретурбендов под трубу должны быть тверже материала трубы. Коробка и все детали ретурбенда подвергаются термообработке.

Расчет ретурбендов производят на усилия, вызываемые давлением в коробе, и на распорные усилия от пробок, прижимаемых к корпусным гнездам. Осевое усилие, возникающее в болте, определяют по моменту, создаваемому рабочим (при ручной затяжке) или гайковертом в момент завершения затяжки.

Печные трубы работают в трудных условиях; они подвержены двустороннему воздействию высоких температур: изнутри — от нагреваемого сырья и снаружи – от дымовых газов и излучающих поверхностей.

Внутренние поверхности труб подвержены коррозионному и эрозионному износам. Наибольшая коррозия наблюдается при переработке сернистых нефтей, а также нефтей, содержащих хлористые соли.

Эрозионный износ обусловлен содержанием в нагреваемом сырье механических включений и большими скоростями движения среды по трубам. Особенно интенсивно изнашиваются концы труб.

Наружные поверхности труб в процессе эксплуатации подвергаются износу из-за коррозии дымовыми газами, окалинообразования и прогаров.

Коррозии дымовыми газами подвержены главным образом поверхности труб первых рядов змеевика конвекционных камер, если температура сырья на входе в печь ниже 50 °С, т. е. ниже наиболее вероятной температуры точки росы. При этом дымовые газы, которые непосредственно соприкасаются с поверхностями труб, охлаждаются, водяной пар в них конденсируется и, поглощая из газов сернистый ангидрид, образует агрессивную сернистую кислоту.

Окалинообразование является следствием окисления металла труб, начинающегося с их наружных поверхностей.

Под прогарами печных труб принято понимать разрывы их на некоторых участках. Всякому прогару предшествует образование на трубе отдулин — местных увеличений диаметра вследствие ползучести металла при высоких температурах и давлениях внутри трубы.

Причины износа труб различны и зависят от гидравлической и теплотехнической характеристик режима эксплуатации и технологических особенностей процесса, учитывающих качество сырья. Величина износа при этом зависит от качества изготовления и металла труб.

Свойства печных труб должны соответствовать всем эксплуатационным требованиям. Завод-изготовитель снабжает каждую партию труб сертификатом, в котором содержатся необходимые данные для оценки качества металла. Наружная и внутренняя поверхности труб должны быть гладкими, без повреждений. Глубина рисок на поверхностях труб не должна превышать 1 мм, а по концам — 0,5 мм.

Отклонения от нормальных размеров труб должны быть в пределах, допускаемых: по наружному диаметру от 0,5 до 2,25 %; по толщине стенки ±12,5 %.

В настоящее время применяют печные трубы диаметром 57...219 мм, длиной до 18м, толщиной стенки до 15 мм. Диаметр труб определяется по допустимой скорости сырья на входе в печь.

На установках АТ, АВТ, ВТ, где тепловой режим эксплуатации печей стабильный и температура нагрева сырья сравнительно невысока, с учетом коррозионных свойств нефти применяют печные трубы из углеродистых сталей Сталь 10 и Сталь 20, либо из низколегированных сталей марок 15Х5М и 15Х5ВФ. Эти трубы обладают достаточной теплоустойчивостью и не подвергаются интенсивной коррозии. Однако на установках термического и каталитического крекинга и других установках, где протекают процессы, характеризующиеся более высокими температурами нагрева и наличием коррозионных агентов, срок службы печных труб из низколегированных сталей мал (1...3 года). Особенно быстро выходят из строя участки трубчатого змеевика радиантной секции, где откладываются кокс и различные осадки, а также образуется большое количество сероводорода. Для таких печей ВНИИнефтемашем рекомендованы стали 12Х8ВФ и Х9М. По теплоустойчивости при температурах 550 и 600 °С сталь 12Х8ВФ не уступает известным маркам сталей 15Х5М и 15Х5ВФ, а по коррозионной стойкости в горячих сероводородных средах превосходит их в 2...3 раза.

Для процессов риформинга, гидроочистки и подобных им высокотемпературных процессов, в которых сырье нагревается до 600 °С, применяют печные трубы из сталей 12Х18Н9Т и 12Х18Н10Т либо

безникелевую сталь 1Х12В2МФ. Последняя обладает более высокими прочностными свойствами, достаточной пластичностью и ударной вязкостью.

Использование печных труб из стали 1Х12В2МФ вместо труб из стали 15Х5М позволяет увеличить срок службы змеевиков и сократить простой печей при ремонтах. Трубы из сталей 15Х5М, 15Х5ВФ и 12Х8ВФ поставляются в отожженном состоянии (конец трубы имеет твердость не выше НВ 170 для развальцовки ее в ретурбенде при сборке змеевика).

Если эти трубы подвергнуть термообработке — улучшению (стали 15Х5МУ, 15Х5ВФУ, 12Х8ВФУ), то прочность металла повышается на 20...30% и возрастает срок их службы.

Исследованиями ВНИИнефтемаша показано, что для установок каталитического риформинга целесообразно применять печные трубы из стали 12Х18Н10ТС, которая отличается от стали 12Х18Н10Т несколько повышенным минимальным соотношением титана и углерода в состоянии стабилизирующего отжига. Сталь 12Х18Н10ТС менее склонна к межкристаллитной коррозии при высоких температурах процессов каталитического риформинга и гидроочистки. Для конвекционной секции печей этих установок используются печные трубы из стали 12Х8ВФ.

Перспективна в качестве материала для печных труб сталь Х9М. Наличие в ней 9% хрома и до 1% молибдена обеспечивает высокую жаропрочность, которая на 20...25% выше, чем стали 15Х5М, при равной пластичности.

Для радиантных секций печи на установках гидрогенизационного обессеривания дизельного топлива наиболее стойкими против общей коррозии являются трубы из стали 12Х18Н10Т. При необходимости экономии никельсодержащих сталей можно использовать трубы из сталей 12Х8ВФ, Х9М и 1Х12В2МФ. Следует иметь в виду, что применение этих сталей может неблагоприятно сказаться на производительности и эффективности работы установки, так как были случаи выноса продуктов коррозии металла труб из змеевика на катализатор, что снижало его активность. Практика подтвердила, что змеевики из стали 15Х5М работают на установках гидрогенизационного обессеривания свыше шести лет, при этом скорость коррозии достигает 0,8 мм/год. Однако при такой скорости коррозии образуется значительное количество продуктов, снижающих активность катализатора и требуется более частая его регенерация. Целесообразность применения более дорогой стали 12Х18Н10Т или более дешевых сталей (12Х8ВФ и Х9М) можно определить технико-экономическим анализом.

Алитирование хромистых сталей позволяет значительно расширить область их применения при повышенных температурах в агрессивных средах, содержащих сероводород. Коррозионная стойкость алитированных 3%-х хромистых сталей в чистом сероводороде при 500... 550 °С выше коррозионной стойкости стали 12Х18Н10Т. Для изготовления трубчатых змеевиков печей, а также для коммуникационных трубопроводов и пучков трубчатых теплообменников в США и некоторых других странах на установках гидроочистки нефтепродуктов используют в промышленном или опытном масштабе алитированные трубы из стали 15Х5М взамен труб из дорогой стали типа 18-8. Опыт подтверждает целесообразность такой замены материала.

Наиболее уязвимы для коррозионного разрушения в этих условиях сварные швы. Поэтому при конструировании печных змеевиков стремятся к уменьшению числа сварных соединений, выполняемых после алитирования. Основную сварку змеевиков обычно проводят до алитирования, а монтажные швы выполняют аустенитными электродами из стали типа 18-8.

ДЕФЕКТЫ ТРУБЧАТЫХ ЗМЕЕВИКОВ ПЕЧЕЙ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ УСТАНОВОК

В практике эксплуатации печей нефтеперерабатывающих заводов встречаются следующие дефекты трубчатых змеевиков:

— износ труб (особенно на концах) по внутренней поверхности;
— хрупкое разрушение труб;
— местные деформации труб с образованием отдулин вследствие локальных перегревов;
— наружное обгорание труб (высокотемпературная коррозия);
— образование сквозных свищей и прогаров в трубах;
— наружная коррозия труб змеевика и дымовых труб печи продуктами сгорания топлива (низкотемпературная коррозия).

Износ печных труб по внутренней поверхности наиболее часто возникает в змеевиках печей установок АТ, АВТ, ВТ (первичная переработка нефти), а также установок термокрекинга, гидроочистки, риформинга и других установок (вторичная переработка углеводородного сырья). По заводским данным, количество замененных печных труб вследствие износа внутренней поверхности составляет около 25...40% от общего числа замененных труб в течение года.

Интенсивность износа внутренней поверхности трубчатого змеевика в основном зависит от агрессивности перерабатываемого сырья.

Кроме того, большое значение имеют температура нагрева и давление сырья, скорость движения потоков, а также коррозионная стойкость материала печных труб.

При содержании в сырье хлоридов, сернистых соединений и серы нагрев его до высоких температур приводит к распаду указанных компонентов и образованию агрессивной среды.

Хрупкое разрушение печных труб

В результате воздействия агрессивных сред и длительного пребывания печных труб при высоких температурах и давлении микроструктура стали претерпевает значительные изменения, что часто сопровождается снижением характеристик прочности и пластичности, т. е. возникает свойство «тепловой хрупкости».

Различают тепловую хрупкость первого и второго рода. Тепловая хрупкость первого рода заключается в обратимом снижении ударной вязкости стали, которая может быть восстановлена термообработкой. Тепловая хрупкость второго рода характеризуется необратимым процессом, т. е. сталь не может получить первоначальные ударную вязкость и пластичность при термообработке, поскольку в материале образуются микротрещины. Естественно, что изменения свойств стали, обусловливающие ее тепловую хрупкость, крайне нежелательны и опасны, так как могут привести к авариям во время эксплуатации печей.

Хрупкое разрушение печных труб возможно на установках каталитического риформинга. Перерабатываемое углеводородное сырье и водород при 530...600 °С и избыточном давлении 2...5 МПа, воздействуя на печные трубы, вызывают поверхностное науглероживание. Глубина науглероживания труб из стали 15Х5М в этих условиях достигает 3,5...5,0 мм за 7...8 лет эксплуатации. Кроме того, при длительной работе в установленном режиме в сталях происходят структурные изменения. Эти изменения, приводящие к снижению механических характеристик прочности и пластичности, получили название «водородной хрупкости» или водородной коррозии.

Основными технологическими мерами, предупреждающими наступление «охрупчивания» металла труб, являются:

— своевременное удаление осадков с поверхности труб очисткой или промывкой водой;
— постепенное охлаждение печей при остановке их на ремонт.

Местная деформация печных труб и образование отдулин

На промышленных установках каталитического и термического крекинга, АВТ, АТ и других установках в период эксплуатации в трубчатых змеевиках откладываются кокс и различные соли. Отложение

их в печах прямой переработки нефти становится особенно заметным при содержании в ней солей более 0,4 мг/см^3.

Кокс и соли в печах каталитического крекинга и термокрекинга откладываются очень быстро при внезапных нарушениях нормальных рабочих условий технологического процесса, в частности при резких колебаниях температурного режима и изменениях качества перерабатываемого сырья (особенно при повышении содержания в нем смол). Отложившийся в печных трубах слой кокса и солей является плохим проводником тепла, поэтому интенсивность передачи тепла сырью снижается.

Для поддержания технологического режима обслуживающий персонал обычно усиливает шуровку топки. При большом тепловом напряжении топочного пространства и плохой передаче тепла сырью наблюдается местный перегрев стенок труб, которые начинают подвергаться пластической деформации: при высоком внутреннем давлении сырья в наиболее слабых местах труб происходит раздувание стенок.

Отдулины обычно возникают с тех сторон печных труб, которые обращены к факелам горелок, т. е. являются следствием локальных перегревов стенок. В местах отдулин стенки труб становятся тоньше, и, если в этот момент не остановить печь на ремонт, отдулина приводит к прогару трубы и пожару в печи.

Отдулины могут появляться в стенках печных труб, которые изготовлены из сталей, допускающих до разрушения значительную пластическую деформацию. Это углеродистые сталь 10, сталь 20, а также среднелегированные сталь 15Х5М и сталь 15Х5ВФ.

На рис. 2.78 показана одна из труб печи термического крекинга с отдулинами, вызвавшими прогар трубы. На снимке видны многослойные отложения кокса, большие в той стороне, которая была обращена в сторону факела.

Рис. 2.78. Отдулины на печной трубе

При эксплуатации печей наличие отложений кокса и солей внутри труб можно определить по росту давления на загрузочных насосах, а также по темным пятнам на трубах, при этом поверхность труб напоминает по виду поверхность с потрескавшейся масляной краской. В данном месте трубы возможно образование отдулины.

Высокотемпературная газовая коррозия наружной поверхности печных труб

Наружное обгорание труб происходит при увеличении теплового напряжения и прежде всего при нарушении работы горелок. Когда факел расположен вблизи поверхности печных труб, возможны их местный перегрев и образование слоя окалины с сеткой продольных трещин. Такие дефекты печных труб наблюдались на установках АВТ, термокрекинга, селективной очистки масел и др.

Во избежание обгорания труб обслуживающий персонал должен соблюдать правила эксплуатации горелок, не допускать опасного приближения факела к трубчатому змеевику. Наружное обгорание металла (сталь 15Х5М) наблюдается при паровоздушном способе удаления кокса из печных труб, особенно при недопустимом их перегреве (свыше 680 °С). Поэтому необходим строгий контроль температуры нагрева стенок труб. Практика работы нефтеперерабатывающих заводов показала, что при выжигах кокса наблюдались случаи значительного превышения предельно допускаемой температуры стенок труб, что снижало прочность трубчатых змеевиков и их работоспособность. Указанное снижение длительной прочности стали объясняется сфероидизацией карбидной фазы и обеднением молибденом твердого раствора из-за перехода его в карбиды.

При высоких температурах в топке печи может происходить газовая коррозия. Как уже отмечалось, при высоких температурах топочных газов даже незначительные количества компонентов золы топлива (V_2O_5 и Na_2O) являются очень агрессивными агентами.

Существует точка зрения, что металл окисляется пятиоксидом ванадия, при этом оксидная пленка разрушается и обнажается поверхность металла, который в дальнейшем также ускоренно разрушается. Кроме того, на оголенный металл может усиленно воздействовать серный ангидрид, который образуется в результате окисления сернистого газа, чему ванадий способствует как катализатор.

Стойкость сталей, из которых изготовлены печные трубы, к коррозии в газовых средах при высоких температурах зависит от их состава и состава газов, температуры и длительности ее воздействия, скорости нагрева и охлаждения, наличия напряжений. Присутствие в сталях некоторых легирующих элементов, полезных в отношении жаропрочности (V, Mo, W), оказывает отрицательное влияние на окалиностойкость металла, причем общая стойкость его к окислению также снижается.

При наличии в газовой среде печей сероводорода, диоксида и триоксида серы, водяных паров, аэрозолей V_2O_5 и других компонентов,

защитные пленки на жаропрочных сталях разрушаются, что понижает их эксплуатационную стойкость и, следовательно, стойкость печных труб. Действие SO_2 на сталь заметно при температурах металла, превышающих 400 °С, и быстро возрастает с увеличением температуры.

В случае частых перерывов в работе печей газовая коррозия при высоких температурах также ускоряется, так как, охлаждаясь, металл частично обнажается и становится доступным для агрессивных сред.

Сквозные свищи и прогары в печных трубах

Обычно прогары труб являются следствием возникновения отдулин по указанной выше причине. Несвоевременное их обнаружение и удаление изношенных труб, как правило, приводит к пожарам в печи. Образование сквозных свищей и последующих прогаров в печных трубах возможно и под влиянием других факторов: дефектов изготовления и низкого качества металла труб, механических повреждений, износа труб выше допустимого, неправильной их эксплуатации, особенно при паровоздушном способе удаления кокса.

Например, известно, что при недостаточном количестве молибдена хромистые стали приобретают большую хрупкость. Так, в трубах из стали, содержащей 4...6 % хрома (без молибдена), после некоторого срока службы при повышенных температурах металл в холодном состоянии терял вязкость и трубы становились настолько хрупкими, что при чистке бойками образовывались большие сквозные продольные трещины.

Перегрев, приводящий к прогарам труб при выжиге кокса, несомненно, также отражается на общем состоянии металла, например, снижает жаропрочность труб. Возможно, поэтому произошел разрыв в печи установки термического крекинга на одном из нефтеперерабатывающих заводов.

Толщина стенок разорвавшейся трубы (рис. 2.79) составляла 7 мм. Замер трубы в месте разрыва показал, что в период разрыва она удлинилась на 22 мм по поперечному сечению. Лабораторный анализ подтвердил, что состав металла трубы отвечал составу стали 15Х5М (только содержание молибдена было несколько занижено и составляло 0,22 % вместо 0,4...0.6 %).

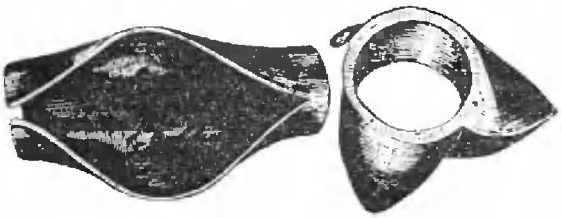


Рис. 2.79. Участок разорванной печной трубы

Прогары печных труб во время эксплуатации вызывают пожары, что служит причиной возникновения дефектов на

других участках: сильный перегрев и последующее быстрое охлаждение труб приводит к закалке на воздухе соседних труб из стали 15Х5М и значительному повышению их хрупкости. Поэтому очень важно, как при паровоздушном способе очистки, так и в случаях аварийного разрыва труб, проверять их твердость, что удобно делать прибором Польди.

Низкотемпературная коррозия змеевиков и дымовых труб печей продуктами сгорания топлива

При сжигании сернистого топлива в топочных газах появляется значительное количество серного ангидрида, сероводорода, диоксида углерода, водяных паров, кислорода и других компонентов, вызывающих интенсивную низкотемпературную коррозию трубчатого змеевика и дымовой трубы. Особенной агрессивностью коррозионного воздействия отличается серный ангидрид. Его образование зависит от используемого для сжигания топлива избытка воздуха. В случае неправильной эксплуатации горелок или при нарушении герметичности топки увеличивается поступление воздуха в печь, что приводит к возрастанию коэффициента избытка воздуха до очень высоких значений (1,5...2,0) и усилению коррозии. Активность влияния серного ангидрида на металл значительно увеличивается при каталитическом действии пятиоксида ванадия в присутствии водяного пара, подаваемого на распыление топлива и образуемого при его сжигании.

Оксиды и сернистые соединения железа вместе с пылью от огнеупорной кладки и золой осаждаются на наружной поверхности труб конвекционной секции. В период остановки печей конденсат водяных паров растворяет серный ангидрид, и образуется серная кислота, которая разрушает металл.

Большое количество сернистых соединений, растворяясь в конденсате, оседает на внутренней поверхности дымовой трубы, что вызывает интенсивную коррозию, особенно в местах сварки ее обечаек и колец жесткости.

Для замедления коррозии по указанным выше причинам нужно принимать следующие меры: использовать топливо с меньшим содержанием сернистых соединений, добиваться хорошего распыления и полного сжигания топлива при малых избытках воздуха, применять по возможности для распыления топлива воздух вместо пара; не допускать нарушения герметичности топки и подсоса атмосферного воздуха, систематически очищать наружную поверхность труб и боровов от отложений сернистых соединений, использовать антикоррозионные защитные покрытия для дымовых труб.

Для подавления ванадиевой коррозии в качестве присадки к мазуту применяют перолин, представляющий собой смесь жидкого дистиллированного горючего с мельчайшим порошком кремния, который находится в жидкости в дисперсном состоянии.

Разрушение печных труб вследствие воздействия на сталь азота

Впервые разрушения печных труб от действия азота на сталь были обнаружены на установках, где создались условия для диссоциации аммиака на водород и азот. Этот процесс протекает при температурах выше 400 °С, а при температурах более 600 °С молекулярный азот диссоциирует с образованием активного атомного азота, который диффундирует вглубь стали и вызывает разупрочнение ее структуры. С этим явлением пришлось столкнуться при изучении работы ядерных реакторов, где отвод тепла осуществляется током чистого азота. Особенно активно реагируют с ним нержавеющие стали, содержащие хром, алюминий, титан и другие легирующие элементы.

На рис. 2.80 показан участок центробежнолитой трубы, проработавшей в печи риформинга всего 2600 часов.При аварии в нижней части трубы образовалось большое рваное отверстие, причем значительный кусок трубы был вырван.

В месте разрыва обнаружено много сквозных трещин.

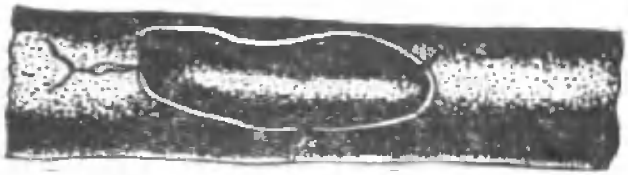


Рис. 2.80. Разорванный участок трубы змеевика печи риформинга

ОГНЕУПОРАЯ ФУТЕРОВКА И ТЕПЛОВАЯ ИЗОЛЯЦИЯ

Футеровка печей (рис. 2.81) — это конструкция из огнеупорных, кислотоупорных, теплоизоляционных и облицовочных материалов и изделий, ограждающая рабочую камеру, в которой протекают печные процессы, от взаимодействия с окружающей средой.

Футеровка предохраняет металлоконструкции печи, а также обслуживающий ее персонал от воздействия высоких температур и печной среды. Она обеспечивает необходимую газоплотность в рабочей камере печей, т.е. полную герметизацию при работе под высоким давлением, либо достаточную газоплотность при давлениях, близких к атмосферному.

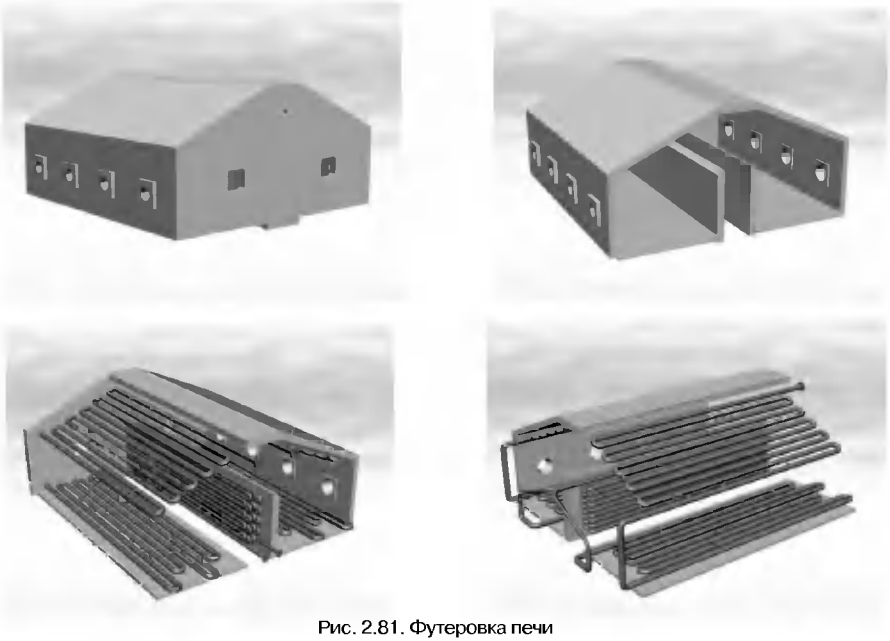


Рис. 2.81. Футеровка печи

Футеровка – один из основных конструктивных элементов печей, который дает возможность осуществления высокотемпературных термотехнологических и теплотехнических процессов в печной среде при наличии механических нагрузок с сохранением в течение длительного времени геометрической формы рабочей камеры, механической и строительной прочности.

Во многих печах футеровку выполняют из фасонных шамотных кирпичей с огнеупорностью:

1730 °С — класс А;

1670 °С — класс Б;

1580 °С — класс В.

Большое разнообразие огнеупорных кирпичей (до 80 типоразмеров) очень усложняет сборку обмуровки. Поэтому в современных печах все чаще применяют блочные обмуровки из жаростойкого бетона и железобетона.

Для печей с металлическим каркасом применяют блоки массой 500 кг и более, монтируемые с использованием кранов, и мелкие блоки массой 50 кг, которые укладывают вручную.

В мировой практике строительства трубчатых печей четко наметилась тенденция перехода от тяжелой кирпичной огнеупорной обмуровки к облегченным жароупорным и теплоизоляционным блокам.

Конструктивно блок комбинируется из сборных теплоизоляционных плит, защищаемых с огневой стороны слоем жаростойкого бетона. Значительное уменьшение массы обмуровки способствует распространению новых конструкций печей с облегченным каркасом.

Огнеупорная обмуровка должна удовлетворять следующим требованиям:

— обеспечивать длительную работоспособность печей в течение 6...8 лет;
— создавать условия высокой теплоотдачи в радиантных секциях печи с тем, чтобы уменьшить теплопотери в окружающую среду, обеспечивать нормальные санитарно-гигиенические условия работы обслуживающего персонала;
— исключать присосы воздуха в топку, камеру конвекции, газоходы и боров печи;
— обладать достаточной термостойкостью и прочностью, чтобы выдерживать значительные колебания температуры в топке;
— иметь минимальную массу и хорошую ремонтоспособность, обеспечивающую минимальные затраты на ремонт;
— стоимость материалов и их монтаж должны быть экономически оправданы.

ВНИПИтеплопроектом разработаны составы, методы приготовления и укладки различных марок легкого жаростойкого бетона, используемого для футеровки печей облегченных конструкций в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Применение этой футеровки допускается в отсутствие агрессивной среды и истирающих частиц в топочных газах при температуре в топке печи не более 1200 °С.

Вследствие невысокой механической прочности легкий жаростойкий бетон используют в качестве самонесущей конструкции, не воспринимающей дополнительных нагрузок. В печах могут быть применены однослойные и многослойные панели. Толщина слоя футеровки одной панели не превышает 250 мм. Размеры и форма панели определяются конструкцией печи, расположением в ней горелок и с учетом способов транспортирования, производства монтажных и ремонтных работ. Для усиления крупные панели имеют металлическое основание. Возможны варианты футеровки печи нанесением легкого жаростойкого бетона на ее металлический кожух.

Предельные размеры железобетонных панелей: без жесткой арматуры 1,0×1,0 м, с каркасом из уголков 1,5×2,0 м, с металлическим основанием не более 2,5...3,0 м.

При возведении футеровки для уменьшения величины раскрытия усадочных трещин предусматриваются усадочные швы шириной 3 мм и глубиной 20 мм; расстояние между швами 600...800 мм. Чтобы предотвратить выпадение раствора из швов панелей предложены различные конструктивные решения: сужение шва в сторону более нагретой поверхности либо устройство пазов в торцевой части панели. Ширина шва между панелями 20...40 мм.

Элементы технологического оборудования, проходящие через футеровку (штуцера, патрубки), крепят к кожуху печи или к металлическому основанию панели.

Для соединения отдельных слоев многослойных панелей применяют керамические и металлические анкеры, которые крепят к основанию панелей. Анкеры размещают с шагом не более 350...500 мм и приваривают к металлическому основанию электросваркой.

Сборка жаростойкой футеровки печи из панелей должна выполняться так, чтобы все нагрузки, включая нагрузку от массы панелей и температурных усилий, воспринимались металлоконструкцией каркаса и кожуха. Для уменьшения величины раскрытия трещин на более нагретой поверхности панелей последние армируют металлическими сетками из проволоки диаметром 3...4 мм, шагом 100×100 мм или 150×150 мм, которые защищают слоем бетона 20...30 мм. Панели с сеткой при монтаже устанавливают на двухслойные консольные пояса из жаростойкого бетона, которые являются несущими элементами футеровки, передающими усилия от веса панелей на кожух агрегата.

Футеровка может быть неподвесной, когда она выполняется в виде стены (для ровных стен ниже 1,5 м и стен вертикальных цилиндрических печей), и подвесной, когда блоки, имеющие выступы, поддерживаются в вертикальном направлении стержнями, а в горизонтальном направлении — балками, прикрепленными к каркасу печи.

СТЕНЫ

Стены, как и вся обмуровка, предназначены для герметизации топки и камер трубчатой печи, а также образования поверхности для размещения экранов радиантных труб и отражения лучистой энергии. Стены должны быть прочными в условиях высоких температур, герметичными и обладающими незначительной теплопроводностью.

В печах старых конструкций стены трехслойные: внутренний слой, подверженный действию огня и раскаленных дымовых газов, выложен из огнеупорного кирпича, средний – из изоляционного кирпича

или плит, наружный — из обыкновенного кирпича повышенной прочности. Хотя толщина этих стен значительна (до 0,7 м), особой долговечностью они не отличаются: сравнительно быстро расслаиваются и разрушаются.

Более просты по конструкции и гораздо надежнее в эксплуатации стены, выложенные только из огнеупорного кирпича на растворе, составленном из огнеупорной глины и шамотного порошка. Для герметизации стены снаружи штукатурят или обшивают металлическими листами.

В зависимости от теплонапряженности топочной камеры огнеупорную кладку выполняют из шамотного кирпича марок А, Б и В, который имеет следующую огнеупорность: кирпич марки А – не ниже 1730 °С, марки Б-1670 °С, марки В-1580 °С.

Исходя из того, что почти все старые печи работают в форсированных режимах, предпочтительно применение кирпича марки А. Кирпич марок Б и В в жестких условиях эксплуатации с течением времени оплавляется, в результате толщина стен уменьшается, а под печи покрывается твердыми наростами сплавившегося шамота. В дальнейшем, при ремонтах, эти наросты удаляют с большими трудностями. Особенно недопустимо оплавление стен при наличии подовых трубных экранов.

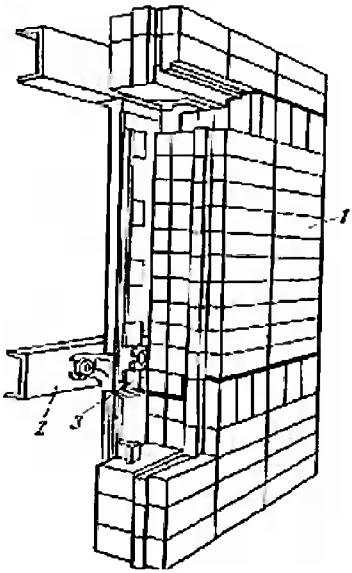


Рис. 2.82. Блочная конструкция стен трубчатых печей:
1 — элемент блочной футеровки (блочный кирпич); *2* — несущие горизонтальные швеллеры; *3* — кронштейны для блоков

Стены современных печей имеют блочную конструкцию (рис. 2.82) и собираются из огнеупорного кирпича разнообразной формы. Например, обмуровку двухскатных печей выполняют из блоков более 80 фасонов и размеров. Геометрическая форма огнеупорных блоков позволяет собирать их на балках и стержнях, прикрепленных к каркасу печи. Сопряженные поверхности соседних блоков снабжены выступами и соответствующими им впадинами, которые образуют замки-лабиринты. Грани блоков, обращенные внутрь печи, гладкие и обеспечивают образование внутренней гладкой поверхности стены печи. Такая обмуровка производится без растворов и имеет большие эксплуатационные преимущества перед монолитной футеровкой, опирающейся на самостоятельный фундамент.

Благодаря отсутствию раствора каждый блок-кирпич легко воспринимает тепловые деформации и компенсирует их в пределах зазоров в замках. Этому же способствует разгруженность кладки от собственного веса. Нагрузку от кладки почти целиком воспринимает металлический каркас печи. Замки-лабиринты в соединениях кирпичей обеспечивают надежную герметизацию кладки, что очень важно для снижения тепловых потерь через стены и уменьшения количества подсасываемого в топку воздуха. Объем блочной кладки невелик вследствие малой толщины стен (до 250 мм).

Вертикальные стены печей беспламенного горения с излучающими стенами топок полностью или на отдельных участках составлены из керамических панелей. Панели могут чередоваться с кладкой из простых блоков. Керамические панели представляют собой конструктивный элемент горелок, прикрепляемых к каркасу печи. Уплотнения между отдельными горелками, а также между горелками и кладкой осуществляются асбестовой прокладкой или асбестовым шнуром.

В технике кладки печей следует отметить тенденцию к применению в качестве материала для обмуровки жаростойкого бетона. Железобетонные стены печи отличаются простотой конструкции и низкой стоимостью. Однако жаропрочность таких стен и их способность переносить резкие колебания температур пока еще полностью не изучены.

В эксплуатации находятся печи из крупноблочного жаростойкого бетона, стены которых являются несущими. Это исключает необходимость в металлическом каркасе. В конструкциях некоторых печей, имеющих бетонную и блочную обмуровку, а также обычную обмуровку на растворе, предусмотрены воздушные каналы в стенах для охлаждения их естественной вентиляцией.

Долговечность кладки обеспечивается наряду с прочими условиями качеством заполнения температурных швов. Диаметр укладываемого в шов асбестового шнура должен быть больше ширины шва не менее чем на 5 мм. Ширину температурных швов устанавливают из расчета 5...6 мм на 1 пог. м шамотной кладки.

Для повышения стойкости обмуровки к высоким температурам иногда применяют огнеупорные обмазки, которые наносят на ее внутреннюю поверхность. В качестве такой обмазки применяют раствор концентрата сульфитспиртовой барды. Применяют также обмазку, состоящую из шамотного порошка, глины и жидкого стекла. Однако технология нанесения обмазок сложна, поэтому широкого практического применения они не имеют.

В наиболее тяжелых температурных условиях работают перевальные стены, поэтому конструктивно они должны быть более прочными и долговечными. Их толщина обычно больше толщины контурных стен.

Под печи выкладывают из трех слоев: нижний слой из простого кирпича стелится на бетонную постель плашмя, без раствора; второй слой – из простого кирпича на цементно-глиняном растворе; третий слой (самый верхний) — из огнеупорного кирпича, положенного на ребро, с шамотно-глиняным раствором.

ПОДВЕСНЫЕ СВОДЫ

Основными требованиями, предъявляемыми к подвесным сводам, являются долговечность и герметичность.

Долговечность сводов зависит от качества кирпича и надежности подвесок, которые необходимо предохранять от воздействия открытого пламени и высоких температур дымовых газов.

На рис. 2.83 приведена конструкция свода, составленного из попарно стыкованных кирпичей, подвешиваемых на крючьях к каркасу печи.

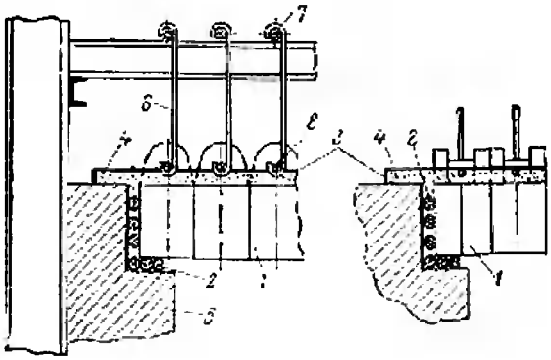


Рис. 2.83. Крепление кирпичей на своде печи: *1* — подвесной кирпич; *2* — изоляционный шнур; *3* — штукатурка; *4* — изоляция; *5* — обмуровка стен; *6* — подвесной крючок; *7* — удерживающие прутья; *8* — палец

Система заделки швов обеспечивает надежную герметичность свода и предохраняет штыри и крючья от прогорания. Наибольшей герметичностью и долговечностью отличаются широко применяемые в настоящее время подвесные своды, собранные из фасонных огнеупорных блоков на замках, зубчиках или со множеством лабиринтных сопряжений. На рис. 2.84 показана конструкция такого свода. Фасонные кирпичные блоки нанизывают на чугунные подвески, которые на болтах

прикреплены к балкам, связывающим нижние пояса ферм. Собранный из фасонных блоков подвесной свод для заделки зазоров в стыках заливают сверху раствором шамота с огнеупорной глиной и изолируют.

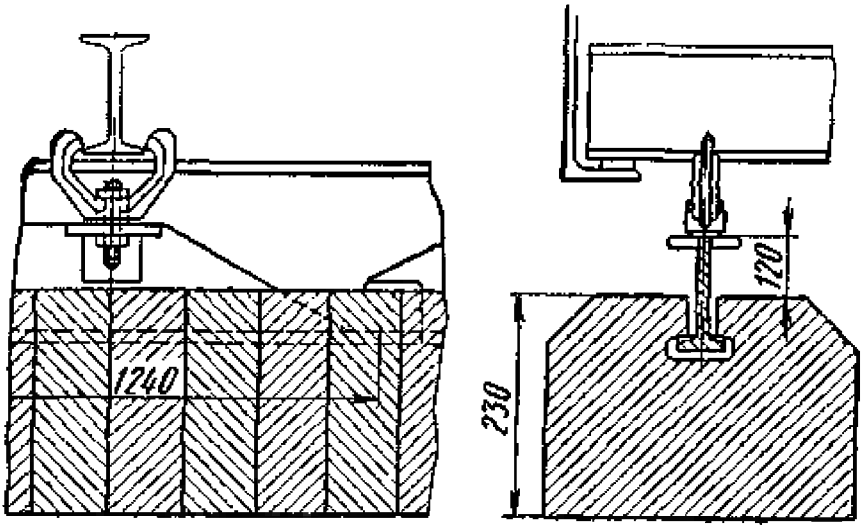


Рис. 2.84. Конструкция свода печи

ФУНДАМЕНТ

Фундамент проектируют с усилением под несущими стойками каркаса печи и сооружают из монолитного или сборного железобетона. Площадь опорной плиты рассчитывают с учетом нормативного допускаемого напряжения сжатия бетона.

Правильность расположения фундамента и его осей, а также высотных опорных отметок регламентирована нормами предельных отклонений от проектных размеров: отклонение осей фундамента и размещения отверстий для фундаментных болтов ±10 мм; минимальный зазор для подливки между опорной плитой рамы и опорными плоскостями фундамента 25...30 мм. Для защиты бетона от разрушения грунтовыми водами предусматривают при возведении фундаментов дренажные приспособления и гидроизоляцию. Фундаменты конструктивно изолируют от воздействия высоких температур устройством каналов для циркуляции воздуха, так как цемент бетона при 300...400 °С теряет кристаллическую воду, поэтому его прочность снижается.

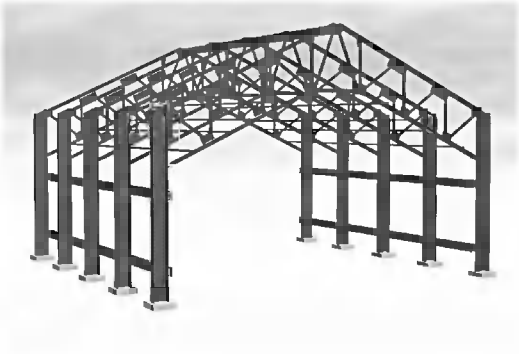


Рис. 2.85. Металлический каркас

Каркас является основным несущим узлом, воспринимающим нагрузки от веса огнеупорной обмуровки, трубчатых змеевиков, гарнитуры, системы для сжигания топлива (рис. 2.85). Во многих типах печей на каркасе монтируют дымовые трубы и вспомогательные устройства.

Каркас представляет собой сборную конструкцию из отдельных рам или ферм, изготовленных из углеродистого стального проката.

Конфигурация каркаса соответствует форме трубчатой печи. Опорные стойки каждой фермы или рамы при помощи шарнирных узлов и плит крепятся к фундаменту анкерными болтами. Узлы рам крупных печей с большими пролетами ферм имеют шарнирные соединения для компенсации линейного удлинения балок, возникающего при нагреве. В малых печах шарнирные узлы рам отсутствуют, а удлинения балок компенсируются их упругой деформацией (рис. 2.86*а*).

Фермы каркаса соединены между собой горизонтальными балками и прогонами для кровли. По нижнему поясу балок закреплены трубные подвески для продуктовых змеевиков, подвески и кронштейны для обмуровочных кирпичей (рис. 2.86*б*).

Механическому расчету подлежит средняя ферма печи, как наиболее нагруженная.

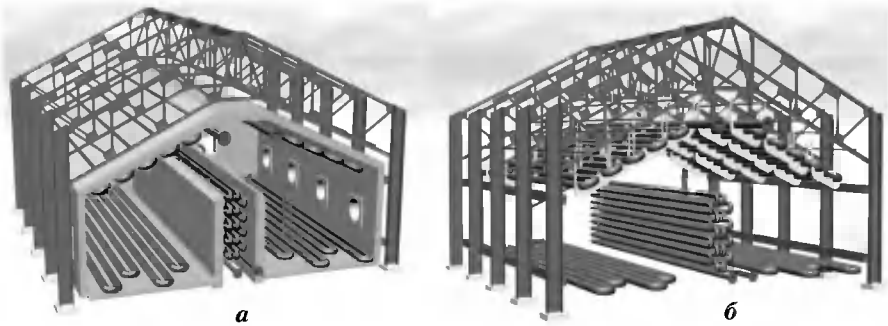


Рис. 2.86. Каркас печи

В качестве топлива для трубчатых печей нефтеперерабатывающих заводов используют жидкое нефтяное топливо (в основном мазут или другие продукты нефтепереработки) и нефтяной или природный газ.

Вид применяемого топлива определяет конструкцию и особенности оборудования для его сжигания.

Для сжигания топлива применяют горелки, работающие на жидком топливе, газообразном и комбинированные.

Конструкция горелок для трубчатых печей должна отвечать следующим требованиям:

— обеспечить стабильное равномерное распределение тепловой энергии по зонам печи и заданный температурный профиль по длине трубчатого змеевика;
— обеспечить полное сжигание топлива любого состава;
— горение должно быть устойчивым во всем диапазоне изменения расхода газа, т.е. происходить без отрыва пламени от выходной части горелки или проскока его в смеситель;
— иметь большую единичную теплопроизводительность, позволяющую размещать в топке ограниченное число горелок;
— отличаться простотой изготовления, сборки, монтажа в печь и возможностью ремонта без останова печи;
— обеспечивать эффективный и экономичный расход топлива, работать с минимальным избытком воздуха ($\acute{\alpha}$ = 1,05...1,1);
— быть конструктивно несложной и удобной для технического обслуживания;
— обеспечить безопасность эксплуатации и ремонта, а также сохранение чистоты окружающей среды, предотвращать загрязнение ее вредными выбросами с дымовыми газами;
— работать без значительного шумового давления с соблюдением установленных санитарных норм;
— обладать возможностью включения в систему автоматического управления тепловым процессом печи.

Комбинированные (газомазутные) горелки парового и воздушного распыливания

Комбинированными (газомазутными) горелками оборудовано большинство современных трубчатых печей, применяемых для нагрева жидких и газообразных сред. Эти горелки удобны в эксплуатации, так как переход от сжигания одного вида топлива к другому эксплуатационно несложен и осуществляется в короткий промежуток времени.

Горелки типа ГП

Горелки типа ГП (рис. 2.87) парового распыливания предназначены для сжигания газообразного или жидкого топлива (или того и другого одновременно) в горизонтальном или вертикальном положении при распылении водяным паром или сжатым компрессорным воздухом.

Рис. 2.87. Горелка типа ГП

Горелки (рис. 2.88) состоят из трех основных узлов:

– жидкостного;
– газового;
– воздушного.

Газовый узел представляет собой торообразный коллектор с рассредоточенными по окружности отверстиями большего и меньшего размеров – диаметром 10 и 4 мм.

Газопровод соединен с коллектором резьбовым соединением.

Жидкостной узел состоит из двух частей – узла подачи жидкого топлива с регулирующим вентилем и узла ввода пара для распыливания. Жидкостной узел расположен по оси горелки и на выходе его имеется распыливающее сопло.

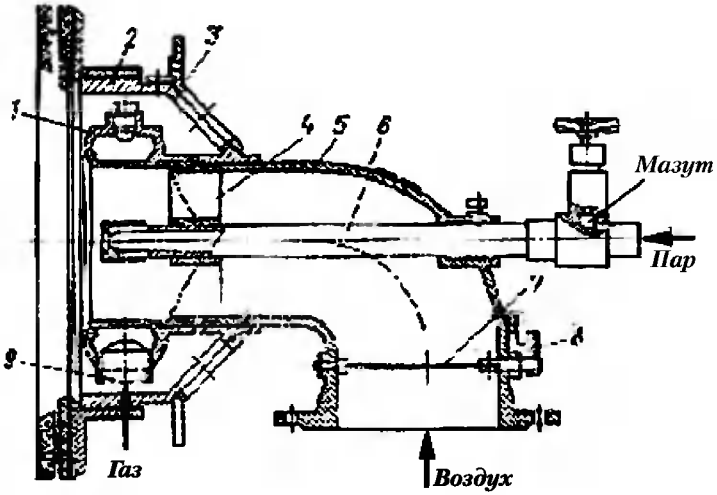


Рис. 2.88. Горелка типа ГП:
1 — газовый коллектор; 2 — корпус; 3 — реактор; 4 — воздушный завихритель; 6 — форсунка; 7 — шибер; 8 — сектор; 9 — газоподводящая труба

Воздушный узел состоит из двух частей корпуса с окнами, перекрываемыми регистром, через который проходит атмосферный воздух, и патрубка с фланцами для подачи воздуха от вентилятора.

Горелка работает следующим образом.

На жидком топливе — по наружной трубе вводится мазут, а водяной пар подается по внутренней, их расход регулируют запорной арматурой. Подогретая парожидкостная эмульсия направляется к соплу. Затем мелкодисперсная паромазутная эмульсия, образованная внутри узла, направляется двумя потоками к завихрителю горелки: один (внешний) направляется через отверстие распределителя, а другой (внутренний) – через рефлектор. Из горелки эмульсия распыляется в воздушные потоки, инжектируемые через воздушный узел. Образование топливо-воздушной смеси и ее воспламенение начинается в амбразуре камеры сгорания.

На газообразном топливе горелка работает следующим образом.

Топливный газ через отверстие газового коллектора распределяется в центральный закрученный и периферийный прямоточный воздушные потоки, инжектируемые в горелку через воздуховод и окна корпуса. Газовоздушная смесь воспламеняется и сгорает в амбразуре.Расход атмосферного воздуха регулируют шибером и регистром.

Конструкцией горелки предусмотрена возможность подачи в нее воздуха от вентилятора через воздуховод. Необходимость подачи воздуха в горелку может быть вызвана двумя причинами: недостаточным разряжением в топке, при котором не обеспечивается подсос необходимого количества воздуха, и использованием подогретого воздуха для сжигания топлива.

Техническая характеристика ГП-1

Тепловая мощность, Гкал/ч	1,7...2,1
Производительность:	
при работе на жидком топливе (Q = 39 800 кДж/кг), кг/ч	180...216
при работе на газе (Q = 34 500 кДж/м^3), кг/ч	210...250
Давление перед горелкой:	
мазута и пара, кгс/см^2 (МПа)	4,7 (0,47); 3,8 (0,38)
газа, кгс/м^2 (кПа)	510 (5,1); 150 (1,5)
Давление в камере сгорания, кгс/м^2 (Па)	3 (30)
Температура перед горелкой, °С:	
мазута	120...120
газа	до 250
Удельный расход пара на распыливание топлива, кг пара/кг топлива	0,17...0,2

Коэффициент избытка воздуха:	
при работе на мазуте	1,1
при работе на газе	1,07...1,08
Диапазон рабочего регулирования:	
по расходу газа, $м^3/ч$	52...208 , 52...250
по расходу мазута, кг/ч	44...180, 45...216
Коэффициент рабочего регулирования	4,1...4,8
Длина факела, м	5,5
Общий уровень звукового давления, дБ	83...83
Масса, кг	73

Горелки типа ГП работают устойчиво при совместном сжигании жидкого и газообразного топлива (в любых соотношениях). При этом обеспечивается номинальная тепловая мощность горелки. На графиках приведены характеристики работы горелок.

Горелки типа ФГМ

Применяемые на нефтехимических заводах форсунки не полностью удовлетворяют требованиям изложенным выше. Получившие ранее широкое распространение паровые комбинированные форсунки типа ГНФ, хотя и надежны в работе, поскольку имеют большие отверстия для выхода парожидкостной смеси, но малоэкономичны.

Рис. 2.89. Горелки типа ФГМ

ГНФ ВНИИнефтемашем взамен комбинированных форсунок созданы комбинированные газомазутные факельные горелки ФГМ (рис. 2.89). Они имеют высокие технико-экономические показатели работы, т.к. для распыления топлива можно использовать подогретый в воздухоподогревателях воздух невысокого давления – до 0,3 МПа. Горелки типа ФГМ работают бесшумно и, в отличие от форсунок ГНФ с паровым распыливанием, дают более короткое пламя.

Горелки предназначены для сжигания жидкого или газообразного топлива и могут работать на обоих топливах одновременно.

На рис. 2.90 показана универсальная газомазутная форсунка ФГМ-4 конструкции ВНИИнефтемаша. Она приспособлена для работы на низконапорном воздухе (200...300 мм вод.ст.).

Форсунка снабжена специальным завихрителем *1* (кожух с лопатками), сообщающим потоку воздуха вращательное движение. Воздушный распыл топлива регулируется заслонкой *3*, которая открывается рукояткой *4*, создавая кольцевой зазор между завихрителем и корпусом форсунки. Подача жидкого топлива регулируется вентилем *6* в парожидкостной камере *5*. Часть форсунки для сжигания газа состоит из газового кольцевого коллектора *9*, в который ввернуты наконечники *10*. Воздух для горения газа поступает через расположенные на корпусе форсунки окна *7*, прикрытые регистром *8*.

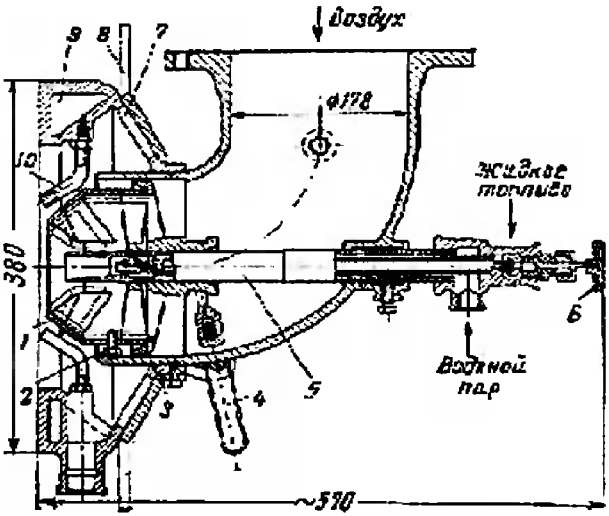


Рис. 2.90. Горелки типа ФГМ: *1* — завихритель; *2* — крепление завихрителя; *3* — воздушная заслонка; 4 — рукоятка заслонки; *5* — парожидкостная камера; *6* — топливный вентиль; *7* — воздушные окна; *9* — кольцевой газовый коллектор; *10* — наконечники газового коллектора

Для обеспечения бесперебойной работы горелок требуется соблюдение определенных условий. В топливной схеме должна быть предусмотрена фильтрация мазута, поступающего на горение, а также фильтрация газа, если в нем имеются механические примеси.

Схема обвязки горелок по мазуту должна быть рециркуляционной, позволяющей перепускать мазут через паромазутную головку или помимо нее в обратную линию печи.

Газовые горелки

В старых конструкциях трубчатых печей при больших обьемах топочных камер топливо сжигалось в длинном факеле, которому свойственно хаотическое распределение тепла, что приводит к местным перегревам трубчатого змеевика. Поэтому пришедшим им на смену узкокамерным печам понадобилась иная система сжигания топлива. С целью выравнивания теплонапряженности поверхности трубчатого

змеевика во ВНИИнефтемаше разработанны панельные горелки беспламенного сжигания топлива типа ГБПш.

Беспламенные панельные горелки типа ГБПш

Предназначены для сжигания в трубчатых печах газообразного топлива, не содержащего конденсата и механических примесей (рис. 2.91).

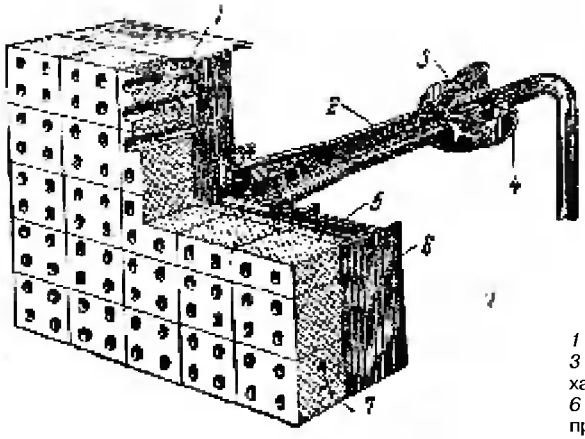


Рис. 2.91. Беспламенная панельная горелка типа ГБПш: *1* — стальная труба; *2* — эжектор; *3* — сопло; *4* — регулятор воздуха; *5* — изоляционная прослойка; *6* — корпус; *7* — керамические призмы

На рис. 2.92 приведена конструкция одной из беспламенных панельных горелок, составляющих излучающие стенки топок соответствующих печей. В сварную распределительную камеру *1* вмонтированы трубки *5*, свободные концы которых входят в керамические призмы *6*. Между призмами и стенкой камеры имеется изоляционный слой из диатомовой крошки.

Газовоздушная смесь подается в камеру по трубке инжектора *2*. Газ поступает к соплу *3* из газопровода *8*. Подача воздуха регулируется заслонкой *4* путем увеличения зазора между ее торцом и трубкой инжектора.

Выйдя из сопла со скоростью 200...400 м/с, струя газа подсасывает необходимое количество атмосферного воздуха. Газовоздушная смесь через инжектор поступает в распределительную камеру, а оттуда по трубкам *5* в керамические туннели.

Панель горелки собирается из керамических призм *6*, зазор между призмами составляет 1...3 мм. В каждой призме имеется один, два, четыре или девять туннелей; длина туннеля зависит от его диаметра. В туннелях происходит нагрев газовоздушной смеси до температуры воспламенения и ее горение. Этому способствует высокая температура стенок туннелей, которая зависит от условий эксплуатации печи (производительности горелок и температуры стен трубных экранов).

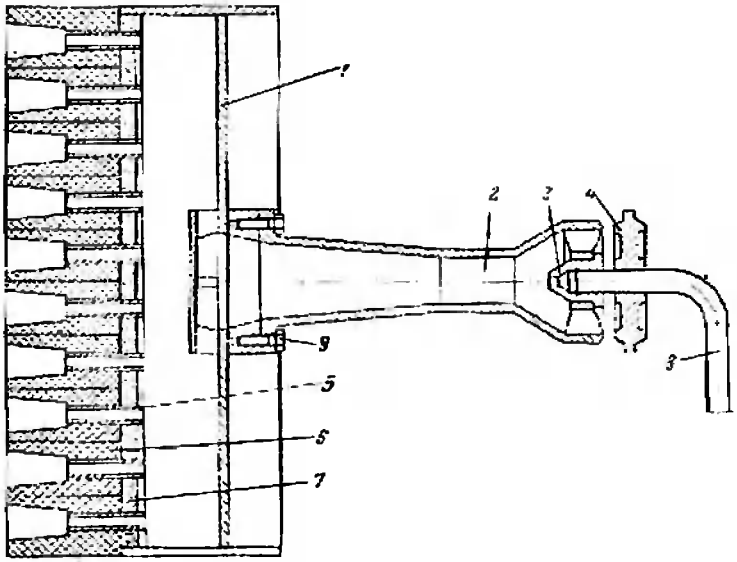


Рис. 2.92. Беспламенная панельная горелка типа ГБПш:
1 — сварная распределительная камера; *2* — инжекторная труба; *3* — газовое сопло; *4* — воздушная регулирующая заслонка; *5* — трубки панельные; *6* — керамическая призма; *7* — изоляционный слой; *8* — газопроводная труба; *9* — крепление инжекторной трубы

Нормальная работа беспламенных панельных горелок с ровным фронтом горения и излучения обеспечивается при равенстве скоростей распространения пламени и истечения газовоздушной смеси. В трубках скорость смеси больше, чем в туннелях, а в туннелях скорость не должна быть меньше скорости распространения пламени. Следовательно, по существу смесь начинает гореть только после выхода ее из трубок в туннели. Однако практически возможно резкое снижение скорости смеси в трубках вследствие засорения сопел, инжекторов, самих трубок или значительного падения давления топливного газа. Исходя из этих соображений, следует избегать больших объемов распределительных камер, чтобы при проскоке пламени в них не происходили сильные хлопки.

Конструкция панельных горелок позволяет обеспечить равномерные нагрев и лучеиспускание на большой площади, что в конечном счете приводит к малым размерам печей при их высокой эффективности за счет значительной средней теплонапряженности поверхности нагрева (до 80 тыс. ккал/м^{2}ч).

Кроме того, при необходимости горение можно регулировать так, чтобы каждый участок трубного экрана получал тепловое излучение в требуемом количестве; в печах с обычными горелками и форсунками это труднодостижимо.

Дымовая труба

Дымовая труба (рис. 2.93) — это устройство, предназначенное для:

— создания необходимого разрежения в рабочей и топочной камерах печей;
— привода газовой печной среды в движение;
— последующего отвода газовой печной среды в атмосферу.

Дымовые трубы обеспечивают тягу, необходимую для работы трубчатых печей.

Дымовая труба является ответственным инженерным сооружением, работающим в чрезвычайно тяжелых условиях высоких ветровых нагрузок, температуры и агрессивного воздействия дымовых газов.

Трубы имеют основные конструктивные элементы: фундамент, цоколь, ствол, оголовок, зольное перекрытие, бункер, вводы боровов, антикоррозионную защиту, теплоизоляцию, футеровку, ходовую лестницу, молниезащиту, светофорные площадки.

Рис. 2.93. Дымовая труба

Диаметр дымовой трубы должен быть таким, чтобы скорость движения газов в ней не превышала допустимого значения (4...6 м/с). Требуемая тяга в газовом тракте печи обусловлена разностью плотностей атмосферного воздуха и дымовых газов. Естественная тяга, создаваемая дымовой трубой, зависит от высоты трубы, температуры дымовых газов и температуры атмосферного воздуха. Разрежение в топке печи, создаваемое дымовой трубой, обычно составляет 15...20 мм вод. ст.

Современные печные комплексы оснащаются следующими трубами:

— кирпичными с максимальной высотой 150 м и допустимой температурой проходящей печной среды до 800 °С;
— железобетонными трубами с максимальной высотой 200 м и допустимой температурой газовой среды до 200 °С;

— металлическими футерованными трубами с максимальной высотой 60 м и допустимой температурой газовой среды до 800 °С.

Железобетонные трубы из обычного бетона при наличии футеровки и тепловой изоляции не должны нагреваться более 500 °С. Проектирование кирпичных и железобетонных труб осуществляется институтом ВНИПИТеплопроект.

Для выброса агрессивной печной среды из печей чаще всего применяются металлические трубы (нержавеющая сталь), собранные из отдельных царг высотой до 150 м, установленных на специальных опорных конструкциях, позволяющих заменить любую часть ствола трубы в случае выхода ее из строя.

Большая часть эксплуатируемых в настоящее время дымовых труб изготовлена из стали Ст3. Металлические трубы конической формы в соответствии с нормалями имеют высоту 30, 35 и 40 м при диаметре на выходе до 2000 мм и у основания — до 3200 мм. К фундаменту они крепятся фундаментными болтами (до 16 штук).

Частота колебаний дымовых труб в ветровом потоке совпадает с частотой их собственных колебаний. При определенных скоростях ветра трубы попадают в резонанс, что увеличивает амплитуды их колебаний и приводит к значительным динамическим напряжениям.

Нижнюю часть дымовых труб изнутри футеруют огнеупорным кирпичом. Высота футеровки зависит от температуры дымовых газов и обычно составляет не менее 10...15 м. Футеровка способствует затуханию колебаний стальных труб, поэтому ее нужно производить тщательно, с заполнением зазоров между ней и кожухом шлаком или инфузорной землей. При хорошо профутерованных по всей высоте трубах необходимость в расчалках отпадает; их следует ставить только на период монтажных работ.

Условия эксплуатации дымовых труб определяются возможной коррозией их тонких стенок дымовыми газами, а в случае прогаров печных труб или воспламенения сажи — перегревами до высоких температур. В настоящее время повсеместно вводятся в эксплуатацию теплостойкие железобетонные трубы. Во избежание возможного загорания сажи, накапливающейся на стенках труб, их периодически продувают острым паром.

Агрессивные дымовые газы, например, образуются при сжигании топлив, содержащих серу (мазут, угли и т. д.). При этом сера, содержащаяся в топливе, окисляется до сернистого ангидрида и частично переходит в серный андигидрид, при соединении которого с водяным паром, содержащимся в отводимых газах, образуются пары серной кислоты, которые,

конденсируясь на поверхности стен газоходов и футеровки вызывают коррозию материалов – разрушение цементного камня в кладке.

Сернокислотная коррозия вызывает дефекты, характеризующиеся следующими признаками:

— разрушением защитного слоя в плитах покрытия;
— оголением арматуры;
— коррозией арматуры;
— коррозией стен;
— появлением неплотностей в стенах (трещин) и местах примыкания газоходов к трубе;
— коррозией крышек во взрывных клапанах и смотровых люках с образованием сквозных отверстий;
— выпучиванием кладки с наклоном верха стен;
— обрушением плит перекрытия;
— разрушением уплотнений в температурных швах;
— обводнением подземных газоходов грунтовыми водами вследствие разрушения гидроизоляции.

В процессе эксплуатации труб установок промышленных предприятий и тепловых электростанций необходимо систематически наблюдать за состоянием газоходов и дымовых труб.

При обследовании определяется прочность затяжки стяжных колец, наличие вертикальных и горизонтальных трещин, состояние молниеприемников и токоотводов, оголовка, металлоконструкций светофорных площадок и ходовой лестницы, состояние футеровки и кладки ствола трубы.

Дефекты дымовой трубы установки Л24/7

Высота дымовой трубы установки Л24/7 (рис. 2.94) составляет 60 м. Внутренний диаметр цокольной части 3,7 м. Внутренний диаметр устья 1,5 м. Построена в 1966 г. Введена в действие в 1968 г. Ствол трубы кирпичный, конической формы, выполнен из кирпича марки М100 сложного раствора марки М50.

Рис. 2.94. Дефекты дымовой трубы установки Л24/7

Толщина стенки ствола в цокольной части 750 мм, в устье 250 мм.

Ствол трубы стоит на фундаменте, выполненном из жароупорного бетона М250.

Ствол трубы скреплен 56 стяжными кольцами с двухшарнирными стыковыми замками.

Труба оборудована:

- наружными и внутренними ходовыми скобами;
- светофорными площадками на высоте 40 и 55 м;
- системой молниезащиты;
- футеровка трубы состоит из 8 барабанов.

Выявленные дефекты показаны на рисунках 2.95...2.101.

Рис. 2.95. Выветривание раствора кирпичной кладки

Рис. 2.96. Вертикальные трещины с раскрытием шва

Рис. 2.97. Выкрашивание кирпича

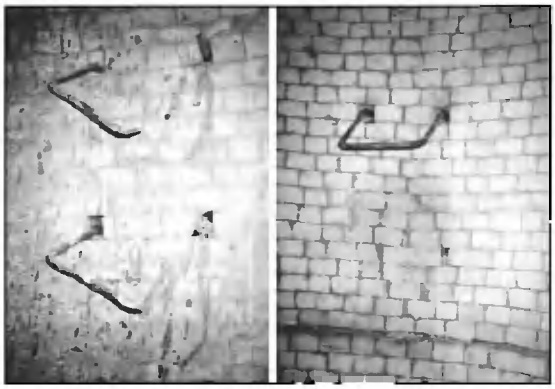


Рис. 2.98. Разрушение ходовых скоб внутри трубы

Рис. 2.99. Золовые отложения

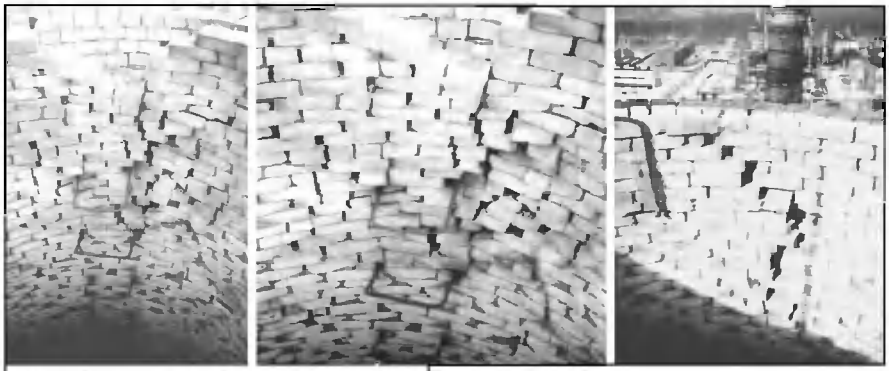


Рис. 2.100. Разрушение футеровки

Рис. 2.101. Отход футеровки от ствола

ДЫМОХОДЫ

Дымоходы (борова) соединяют выход из конвекционной камеры с дымовой трубой.

Борова — это футерованные каналы для транспортирования отходящей из печей газовой печной среды до выбросных труб. Конструкции боровов типизированы, и они выбираются в зависимости от количества газовой печной среды, ее температуры и химического состава. При температуре отходящих газов до 500 °С борова футеруются глиняным кирпичом марки 75, а при более высоких температурах – шамотным кирпичом класса В или Б на шамотном растворе с несущей конструкцией из глиняного кирпича.

В них предусматривают люки-лазы для осмотра и чистки при ремонтах. Все каналы дымоходов снабжают системой паротушения.

Для регулирования тяги на дымоходах или в самом низу дымовой трубы устанавливают шиберы.

Шиберы — плоские заслонки, частично прикрывающие сечение тракта, по которому проходят дымовые газы, предназначенные для достаточно плотного отключения печей от тяговой установки, а также для достижения легкого и чувствительного регулирования количества газовой печной среды, выходящей из печи, и их давления. При пожаре шибером прикрывают боров, что резко снижает тягу и интенсивность горения и предотвращает попадание пламени в дымовую трубу.

Шибер ставится при выходе отходящих газов из камеры печи и представляет собой чугунную, керамическую заслонку, опущенную в боров и подвешенную на тросе, перекинутом через блок с противовесом или непосредственно на барабан ручной или электрической лебедки.

Шибера в боровах для зоны с температурой дымовых газов до 600 °С выполняются из чугуна. Для зоны с температурой выше 600 °С шибера для предотвращения коробления выполняются водоохлаждаемыми или керамическими.

ГАРНИТУРА

К гарнитуре печей относятся детали, предназначенные для удержания труб от провисания, для сборки блоков футеровки стен и подвесных сводов, а также гляделки, предохранительные окна и площадки.

Детали для удержания труб от провисания

Детали для удержания труб от провисания отличаются многообразием форм и конструкций, которые зависят от расположения экранов, длины и веса труб, температурных режимов и т. д.

Число рядов этих деталей зависит от веса и длины каждой трубы и условий, в которых она работает. При расчетах учитывают нагрузки от собственного веса трубы и веса трубы с продуктом. Обычно длину расчетного участка принимают до 4,5 м.

Трубные решетки

Трубные решетки (рис. 2.102) применяют для удержания труб конвекционных камер. Их крепят к специально выполненному для этой цели участку фундамента печи.

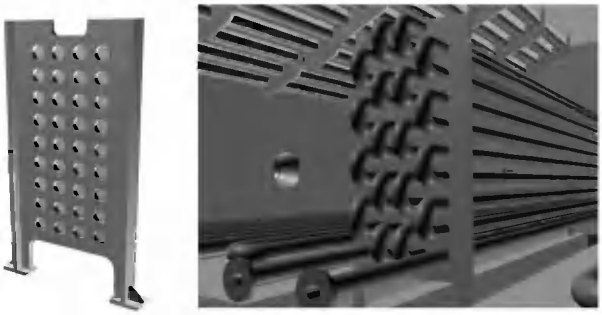


Рис. 2.102. Трубные решетки

Решетки конвекционных труб однокамерных печей можно с одной стороны крепить к металлоконструкциям, а с противоположной стороны заделывать в кладку перевальных стен. В местах заделки оставляют достаточные зазоры, чтобы при тепловых деформациях решетки не разрушали кладку.

Для конвекционных труб обычно достаточно надежны решетки из чугуна марки СЧ21-40, и лишь для нескольких верхних рядов, где температура среды высока, целесообразно применять решетки из жароупорной стали или ее заменителей.

Для высоких конвекционных камер решетки составляют из нескольких частей, соединенных болтами из нержавеющей стали. Нижние участки отверстий решеток снабжены приливами, увеличивающими площади опирания труб.

Подвески

Подвески (рис. 2.103) используются для крепления труб потолочного экрана. Их прикрепляют к элементам каркаса.

Трубные подвески могут быть закрытыми и открытыми. Закрытые подвески прочнее, но для смены их в случае прогара требуется демонтаж печных труб.

Учитывая их высокую температуру в радиантной камере, подвески и кронштейны изготовляют из высоколегированных жаропрочных ста-

лей. Для литых изделий, например, применяют сталь ЭИ316 (ЭИ319), обладающую жаростойкостью при температурах до 1000 °С в атмосфере сернистых топочных газов. Применяют также хромомарганцевоникелевые и хромомарганцевокремнистые стали.

По сравнению с печными трубами подвески находятся в более тяжелых рабочих условиях, так как они не охлаждаются потоками нефтепродуктов и нагреваются иногда до 1100 °С. В топочных газах часто содержатся большие количества сернистого газа, водяных паров, оксида углерода, водорода и других агрессивных агентов, вызывающих коррозию металла подвесок.Так, ударная вязкость стали 20Х23Н13, из которой сделаны подвески, эксплуатировавшиеся в печах АВТ, в течение полугода снизилось более чем втрое.

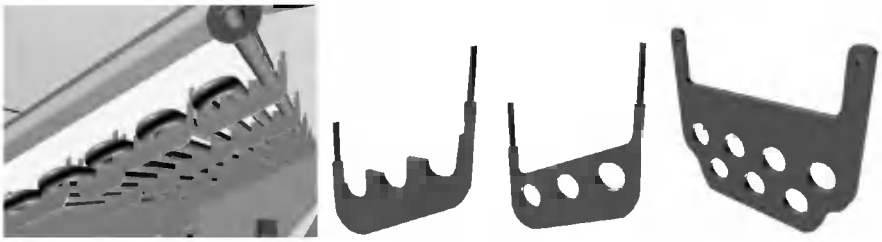


Рис. 2.103. Подвески

Исходя из условий работы подвесок, к их литью предъявляют следующие основные требования:

— подвески не должны иметь раковин, короблений, острых углов и резких переходов от одного сечения к другому;
— отверстия боковых креплений и отверстия труб должны тщательно зачищаться от литейного шлака и быть скруглены.

Кронштейны

Кронштейны (рис. 2.104) используют для крепления труб бокового экрана. Кронштейны крепятся к элементам каркаса.

Рис. 2.104. Кронштейны

Детали для удержания блоков футеровки стен и подвесных сводов

Для сборки и удержания блоков футеровки стен и подвесных сводов применяют подвески, крючья и кронштейны различных конструкций; некоторые из них показаны на (рис. 2.105).

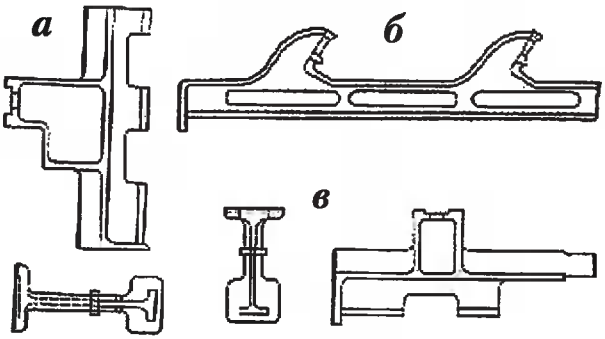


Рис. 2.105. Детали для удержания блоков футеровки стен и подвесных сводов:
а — на вертикальных участках;
б — на наклонных участках;
в — на горизонтальных участках

При правильном монтаже подвески и кронштейны находятся вне зоны высоких температур, поэтому их отливают из чугуна марки СЧ 21-40 или из жаростойкого чугуна ЖЧХ-1,5. Кирпичи последовательно нанизывают на тавровую полку подвесок и кронштейнов, которые соединяются с соответствующими элементами каркаса печи на болтах.

Гляделки (смотровые окна)

Рис. 2.106. Гляделки (смотровые окна)

Гляделки, или смотровые окна, предназначены для наблюдения в процессе работы за состоянием печных труб и работой форсунок (размером и яркостью пламени) (рис. 2.106).

Их изготовляют из чугуна СЧ 21-40 и крепят на болтах снаружи кладки к металлоконструкции печи. Для большей обзорности на участке установки гляделок в стенах печи выполняют отверстие, расширяющееся внутрь печи.

Предохранительные (взрывные) окна

Предохранительные окна отличаются от гляделок большими размерами (рис. 2.107). Они предназначены для ослабления силы хлопка (взрыва) в топке печи в случае нарушения нормального режима, при ремонтах ими пользуются как лазами, через которые обслуживающий персонал проникает внутрь печи.

Крышки гляделок и предохранительных окон в рабочем состоянии должны плотно прилегать к корпусу под действием собственного веса. Для этого поверхности их сопряжения наклонены к вертикали. Крышки предохранительных окон изнутри покрывают изоляцией для предохранения от больших деформаций и потерь тепла.

Рис. 2.107. Предохранительные окна

Площадки

Каждая печь должна иметь доступные места, с которых обслуживаются горелки, заглушки труб для чистки, а также смотровые окна. Если в печи чистка труб производится механически, необходимо обеспечить место для обслуживания.

2.4.4. Особенности конструкций печей для различных технологических процессов

Предприятия нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности оснащены различными трубчатыми печами, предназначенными для огневого нагрева, испарения и перегрева жидких и газообразных сред, а также для проведения высокотемпературных термотехнологических и химических процессов.

Почти все печи, эксплуатируемые в настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах, являются радиантно-конвекционными, т. е. трубные змеевики размещены и в конвекционной и в радиантной камерах.

Типы, параметры и основные размеры проектируемых в настоящее время трубчатых печей предусмотрены соответствующей нормалью.

Каталог ЦИНТИхимнефтемаш, составленный на основании этой нормали, предусматривает трубчатые печи поверхностью нагрева 15...2200 м^2 типа:

Б — беспламенного горения;

З — с зональной регулировкой теплоотдачи;

В — с верхним отводом дымовых газов и вертикальными трубами змеевика;

Г — узкокамерные, с верхним отводом дымовых газов;

Ц — цилиндрические;

Р — многокамерные.

В зависимости от конструкции и способа сжигания топлива, печи типа Б, З, Г и Ц выпускают двух исполнений, соответственно ББ1 и ББ2, ЗР и ЗД, ГН и ГС, ЦС и ЦД.

В этих обозначениях вторая буква характеризует способ сжигания топлива:

Р — беспламенное с резервным жидким топливом;

Д — настильное с дифференциальным подводом воздуха;

Н — настильное и обьемно-настильное;

С — пламенное со свободным факелом.

Выбор типа печи, конструктивные решения по отдельным узлам, материальное оформление, система сжигания топлива, оснащение приборами контроля и автоматического управления и другие вопросы прорабатываются на стадии проектирования печей с учетом свойств углеводородных сред и рабочих условий эксплуатации.

ПЕЧИ С НАКЛОННЫМ СВОДОМ (ШАТРОВЫЕ)

На установках АВТ, термокрекинга, каталитического крекинга, в масляном производстве и других производствах продолжают эксплуатироваться морально устаревшие конструкции печей шатрового типа.

Их широкому распространению способствовали простота устройства, легкость обслуживания и удобство проведения ремонтных работ. Тепловая мощность шатровых печей от 7...8 до 45...60 МВт.

Печи имеют одну или чаще две радиационные секции со сводом, наклоненным от центра к внешней стене, в которой горизонтально установлены горелки. Трубы в радиационной секции уложены на поду и на своде.

Двухкамерная (двухскатная) печь с наклонным сводом

Печь (рис. 2.108) состоит из двухпоточных камер и одной общей конвекционной камеры с нижним отводом дымовых газов, имеет две радиационные секции со сводом, наклоненным от центра к внешней стене.

Печь работает следующим образом. Мазут или газ сжигается с помощью горелок, расположенных на стенах камеры радиации. Газы сгорания из камеры радиации поступают в камеру конвекции, направляются в дымоход и по дымовой трубе уходят в атмосферу (рис. 2.109).

Продукт одним или несколькими потоками поступает в трубы конвективного змеевика (рис. 2.110), проходит трубы экранов камеры радиации и, нагретый до необходимой температуры, выходит из печи.

Применение печей с двумя радиационными секциями выгодно особенно в тех случаях, когда необходимо нагревать два самостоятельных потока до требуемой температуры.

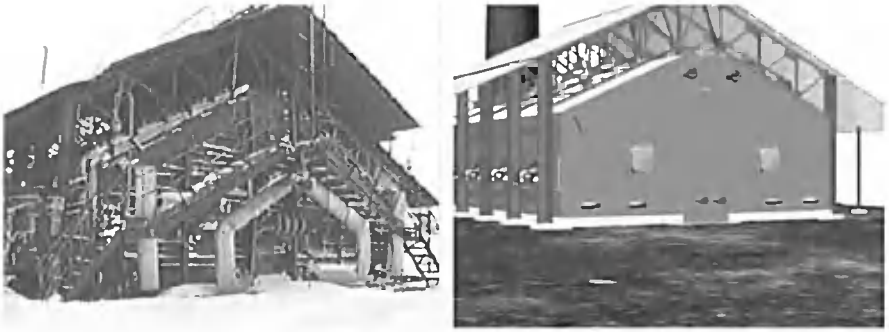


Рис. 2.108. Двухкамерная (двухскатная) печь с наклонным сводом

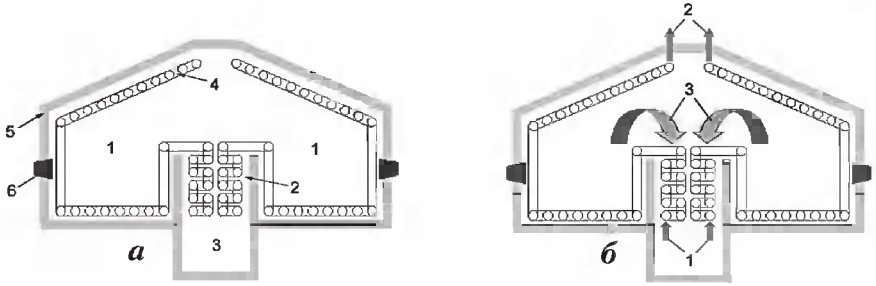


Рис. 2.109. Схема работы печи:
а) конструкция шатровой печи: 1 — камера радиации; 2 — камера конвекции; 3 — дымоход; 4 — змеевик; 5 — футеровка; 6 — горелочные устройства; б) схема потоков в печи: 1 — вход продукта; 2 — выход продукта; 3 — движение дымовых газов

Конструкция двухскатных двухкамерных печей имеет существенные недостатки:

1. Габаритные размеры печей очень велики. Так типовая печь тепловой мощностью 18 МВт имеет размеры 20×15×8 м. Большие размеры печи обусловлены сравнительно низкими теплотехническими показателями:

а) теплонапряженность топки 60...95кВт/м^3;

в) теплонапряженность радиантных труб не выше 35кВт/м^2.

2. Одностороннее облучение длинными факелами создает неравномерность нагрева труб по окружности и длине трубчатого змеевика.
3. При форсировании режима горения возможны случаи прогара труб.
4. КПД печей невысок (0,5...0,7).

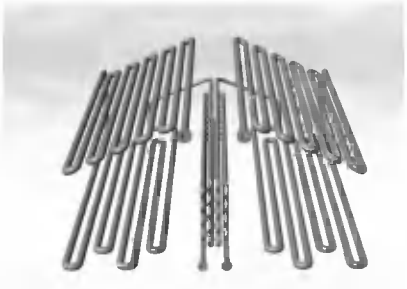


Рис. 2.110. Трубы змеевика

Из-за высоких удельных затрат металла и огнеупоров и низкой эффективности эксплуатации строительство двухскатных печей прекращено, взамен их сооружаются более эффективные трубчатые печи.

Однокамерная (односкатная) печь с наклонным сводом

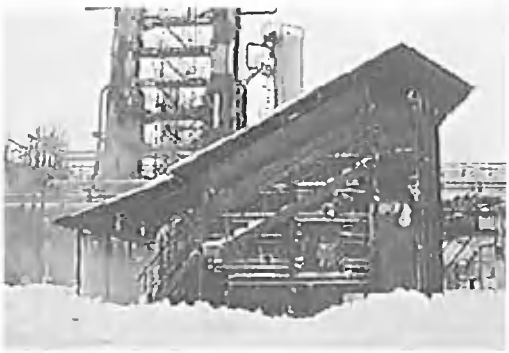


Рис. 2.111. Однокамерная (односкатная) печь с наклонным сводом

Внутренний объем однокамерной (односкатной) печи (рис. 2.111) разделен полуперегородко – перевальной стеной на две части, называемые радиантной и конвекционной камерами (рис. 2.112).

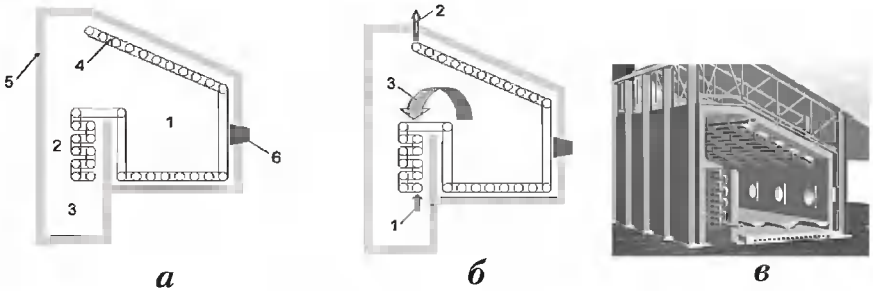


Рис. 2.112. Конструкция однокамерной печи с наклонным сводом:
а) — устройство печи: 1 — камера радиации; 2 — камера конвекции; 3 — дымоход; 4 — змеевик (радиантные трубы); 5 — футеровка; б) — схема потоков: 1 и 2 — вход и выход нагреваемого продукта; 3 — дымовые газы; в) — общий вид печи

В этих камерах размещены трубные змеевики, через поверхности которых осуществляется теплопередача.

Жидкое и газообразное топливо сжигается с помощью горелок, расположенных в радиантной камере.

Продукты сгорания (дымовые газы), переваливаясь через перевальную стену, проходят конвекционную камеру и уходят в дымовую трубу.

Нагреваемый поток сначала проходит по трубам змеевиков конвекционной камеры, затем – радиантной камеры, то есть в противотоке с дымовыми газами.

Тип ЦС

На установках гидроочистки, платформинга, деасфальтизации и других нашли применение цилиндрические печи типа ЦС (рис. 2.113).

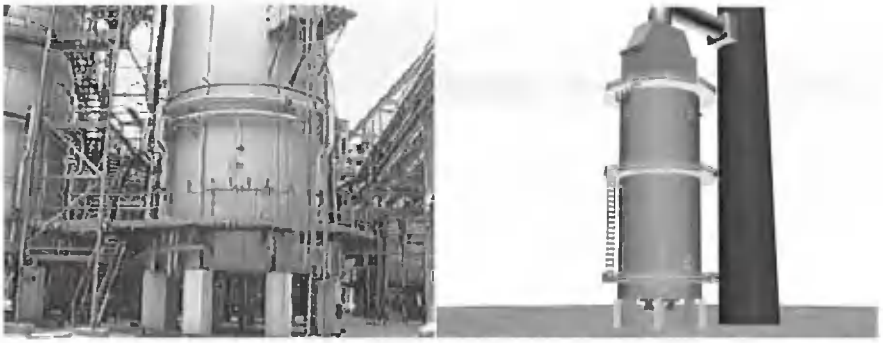


Рис.2.113. Вертикальные цилиндрические печи тип ЦС

В этих печах предусмотрено факельное сжигание жидкого и газообразного топлива в комбинированных горелках, расположенных в поду печи (рис. 2.114).

Рис. 2.114. Расположение горелок

Высота факела в среднем составляет ⅔ высоты трубчатого змеевика, расположенного вертикально. Расстояние от факела до экрана радиантных труб во избежание их перегрева составляет не менее 1 м.

Цилиндрическая камера радиации установлена на столбчатом фундаменте высотой более 2 м для обслуживания горелок, создающих свободный вертикальный факел.

Радиационная секция этого типа печи – вертикальная, имеющая форму цилиндра, заключена в стальной кожух. Прямо над радиационной секцией расположена конвективная и далее сьемная стальная дымовая труба (рис. 2.115). Если на установке расположен блок печей, то дымовые газы выводят через отдельно стоящую трубу, соединенную с печами газоходами. При этом нагрузки на печь значительно сокращаются.

Радиационная секция представляет собой стальной цилиндр, выложенный изнутри изоляционным материалом, иногда огнеупорной футеровкой, если продукты нагреваются до высокой температуры.

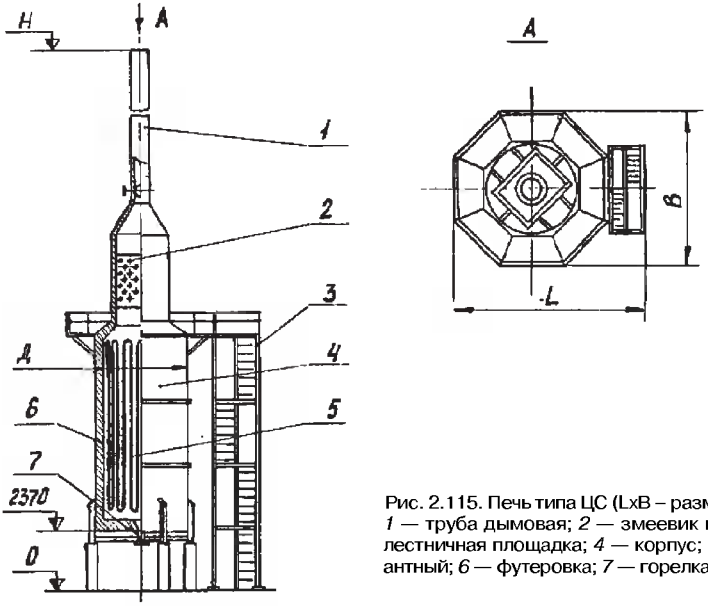


Рис. 2.115. Печь типа ЦС (LxB – размеры печи в плане): *1* — труба дымовая; *2* — змеевик конвективный; *3* — лестничная площадка; *4* — корпус; *5* — змеевик радиантный; *6* — футеровка; *7* — горелка

Все потоки у этого типа печей размещены симметрично, а следовательно, и равномерно обогреваются.

В силу того что вся футеровка по контуру защищается и охлаждается трубчатым змеевиком, она может быть выполнена из менее огнеупорного материала и быть более тонкой, что обеспечит малое поглощение тепла печью и сравнительно легкое регулирование теплового режима.

Трубы (рис. 2.116) размещаются на поду и своде печи с таким расчетом, чтобы при нагреве они не могли деформироваться, и только большие трубы укрепляются посередине.

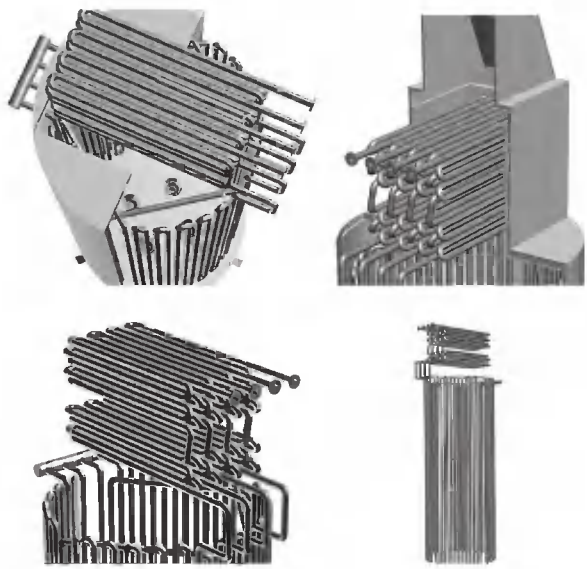


Рис. 2.116. Схема размещения труб печи типа ЦС

Тип ЦД

Печь ЦД представляет собой конструкцию цилиндрического типа, внутри которой расположен рассекатель-распределитель в виде пирамиды с вогнутыми гранями.

Грани представляют собой настильные стены для факелов горелок, установленных в поду печи; стены выкладываются из прямого шамотного кирпича марки ША и ШБ, верхний ярус из шамотного легковеса ШДБ-1,0 или ШЛБ1,3.

В кладку заделываются металлические анкеры из проволоки, расположенные по вертикальным стенам каркаса-рассекателя.

Рассекатель-распределитель создает несколько зон теплообмена в камере радиации, что позволяет регулировать теплонапряженность поверхности трубчатого змеевика по его длине.

Металлический каркас рассекателя-распределителя футерован шамотным кирпичом. Внутренняя полость его разбита на отдельные воздуховоды, при этом расход воздуха, проходящего по ним, можно регулировать шиберами. В кладке граней рассекателя на двух ярусах по высоте граней сделаны каналы прямоугольного сечения для подвода вторичного воздуха из воздуховодов к настильному факелу каждой грани.

Трубчатые змеевики камеры радиации – настенные и подвесные. Подвесные змеевики подвешиваются тягами к конусному переходнику корпуса печи. Основным экраном камеры радиации являются настенные змеевики.

Печь снабжена камерой конвекции либо шахтного типа с горизонтально расположенными трубчатыми змеевиками, либо кольцевого типа с вертикально размещенными змеевиками.

Змеевики камеры конвекции обслуживаются через проемы в каркасе, которые закрываются сьемными крышками.

Отличительная особенность конструкции цилиндрических печей – более равномерное распределение тепловых потоков по длине трубчатых змеевиков, что позволяет повысить среднедопускаемое теплонапряжение поверхности радиантных труб на 20...30 % и уменьшить возможность отложения кокса на внутренней поверхности труб.

Преимущества вертикальных цилиндрических печей:

- возможны простые конструктивные решения при создании практически любого числа сырьевых потоков. Потоки, направленные в отдельные трубчатые змеевики, могут пройти по змеевикам одинаковой конфигурации и находиться в одинаковых рабочих условиях;
- узлы трубных опор, работающие только на растяжение (изгибающие напряжения отсутствуют), размещены вдали от горелок, в зо-

нах низких температур. Для их изготовления применяют недорогие материалы, что значительно снижает затраты на сооружение и эксплуатацию печей;

- вертикально подвешенные змеевики свободно расширяются и сжимаются с изменением температуры в печи, поэтому в отличие от печей с горизонтальными трубчатыми змеевиками здесь не наблюдаются прогиб труб между опорами и трение в опорах;
- основной поток тепла радиации воспринимается в первую очередь трубчатыми змеевиками, поэтому слой огнеупорной футеровки не должен иметь большую толщину;
- вследствие пониженных температур футеровки и тепловой изоляции стенки уменьшаются тепловые потери, они составляют не более 2% от общего количества тепла, полученного от сжигания топлива, в то время как в других печах они достигают 5%.
- печью аккумулируется сравнительно небольшое количество тепла, что позволяет легко производить зонное регулирование и быстро устанавливать оптимальный технологический режим при максимальном выходе целевых продуктов. Малая тепловая инерционность дает возможность оперативно останавливать печь в случае аварии или перед ремонтом;
- благоприятные температурные условия эксплуатации огнеупорной футеровки и изоляции способствуют сохранности материальной части конструкции и герметичности корпуса печи, поэтому не возникает дополнительных подсосов воздуха. Это обеспечивает эффективное сжигание топлива с расчетным коэффициентом избытка воздуха и высокую температуру в камере радиации.

ВЕРТИКАЛЬНЫЕ ПЛОСКИЕ ПЕЧИ

Тип ГС

На установках АВТ сооружены высокопроизводительные печи конструкции ВНИПИнефть вертикально-факельного типа теплопроизводительностью 21-42МВт (рис. 2.117).

Сырьевые змеевики в радиантной камере расположены горизонтально. Топливная система укомплектована комбинированными горизонтальными горелками для сжигания мазута и топливного газа (рис. 2.118).

Горелки размещены в поду топки в шахматном порядке. При горении топлива образуется стена вертикальных факелов, излучающих тепло сырьевым змеевикам, расположенным на кронштейнах у стен топки из огнеупорной кладки.

Рис. 2.117. Вертикальные плоские печи тип ГС

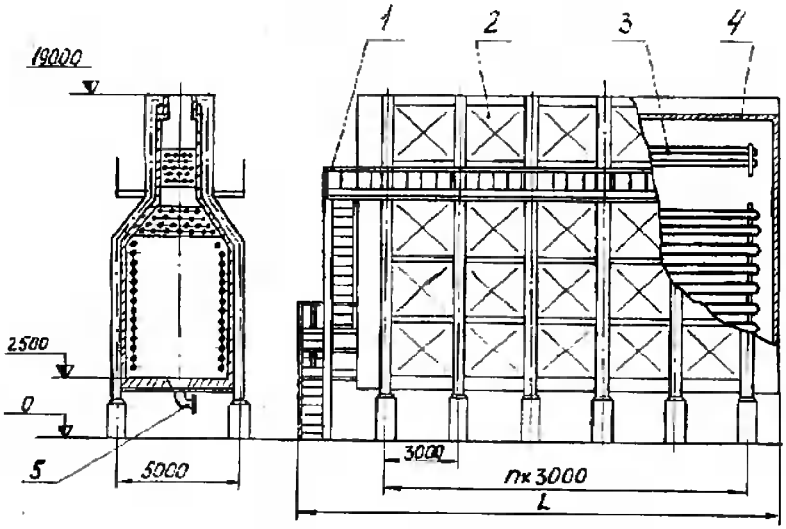


Рис. 2.118. Печь типа ГС:
1 — лестничная площадка; *2* — корпус;*3* — змеевик; *4* — футеровка; 5 — горелка

Дымовые газы отводятся вверх в камеру конвекции. Камера конвекции находится над камерой радиации.

Печи ГС обслуживаются с одной стороны. Каркас печей изготовлен из металлических рам. Для наблюдения за состоянием змеевиков в радиантных камерах и для розжига горелок имеются смотровые окна. На торцевых и боковых стенах печей расположены выхлопные окна.

Эти печи рекомендуется применять при нагреве сырья до 500 °С, используя в качестве топлива газ или мазут в различных соотношениях.

Коробчатые печи с горизонтальным расположением змеевиков, расположенные на установке гидрокрекинга, показаны на рис. 2.119.

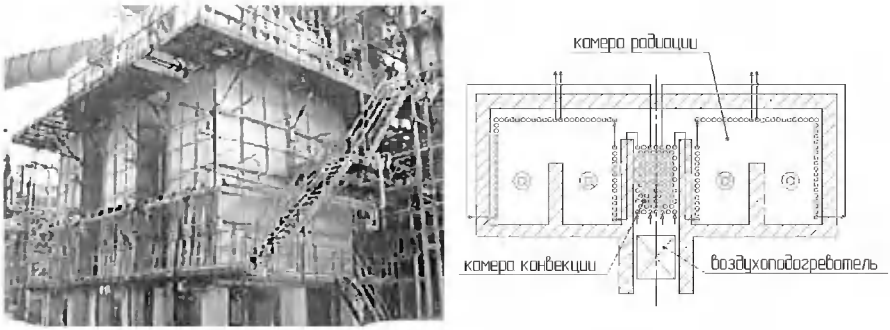


Рис. 2.119. Коробчатые печи с горизонтальным расположением змеевиков

Рис. 2.120. Коробчатая печь АВТ-4

Коробчатые печи с горизонтальным расположением змеевиков, расположенные на установке АВТ-4 показаны на рис. 2.120.

Для этих печей характерна высокая эффективность использования топлива, благодаря чему их КПД превышает 90 %. Система утилизации дымовых газов представляет собой целый комплекс технологического оборудования, стоимость которой составляет около 30 % стоимости всей печи.

Тип ГН

Это разновидность печей (рис. 2.121) с восходящим потоком газов с обьемно-настильным пламенем.

В печах типа ГН горелки размещены с двух сторон под углом 45°.

Настильная стена делит камеру радиации на две с независимым температурным режимом: камера конвекции находится над камерой радиации.

Из наклонных горелок *1* факел направляется на расположенную посредине печи вертикальную стенку *2* из жароупорного материала. По этой стенке факел как бы стелется, что способствует равномерному излучению тепловой энергии на трубы боковых *3* и потолочных *4* экранов. Двигаясь вверх, топочные газы отдают тепло трубам конвекционной камеры *5* и направляются далее в дымовую трубу.

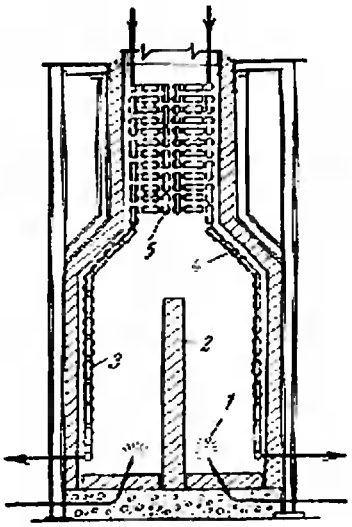


Рис. 2.121. Схема печи с объемно-настильным пламенем: *1* — горелку; *2* — вертикальная стенка; *3* — боковой экран; *4* — потолочный экран; *5* — конвекционная камера

Существует два варианта футеровки печей типа ГН: легкий огнеупорный вермикулитокерамзитобетон на глиноземистом цементе (объемная масса 950 кг/м^2) и шамотный кирпич.

Преимущества вертикальных плоских печей:

— благодаря равномерной тепловой нагрузке по всей длине печи можно нагревать продукты до высоких температур, не опасаясь прогара труб;
— хорошее регулирование температуры во всех секциях (это особенно важно для нагрева при эндотермических реакциях);
— компактная конструкция при малых капитальных затратах и малая требуемая площадь для их сооружения по сравнению с кубовыми печами.

Вертикальные плоские печи используются для мощности от 15 до 40 МВт, например при каталитическом риформинге бензинов, при крекинге углеводородов, для нагрева продуктов с высокой точкой застывания (асфальтов, тяжелых масел, неорганических солей и т.п.) и для нагрева жидких металлов до 930 °С.

МНОГОКАМЕРНЫЕ ПЕЧИ

Тип Р

Многокамерные печи типа Р (рис. 2.122) применяют для нагрева газосырьевой смеси в процессах каталитического риформинга и гидроочистки.

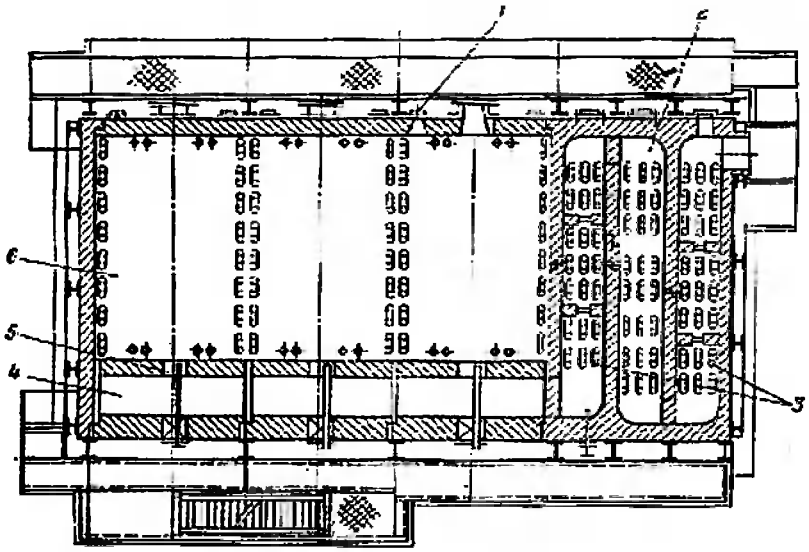


Рис. 2.122. Многокамерная печь типа Р:
1 — смотровое окно; *2* — камера конвекции; *3* — змеевики; *4* — канал топочных газов; *5* — окно для отвода продуктов сгорания; *6* — камера радиации

Такая печь состоит из камеры конвекции и нескольких камер радиации. Трубчатые змеевики в камерах расположены вертикально и могут быть двухпоточными и многопоточными. Соседние камеры радиации разделены боковыми экранами из двухрядных змеевиков. В некоторых случаях между трубами соседних экранов могут быть установлены огнеупорные разделительные стены. Во фронтальных стенах камер смонтированы комбинированные горелки типа ФГМ, факелы от которых направлены горизонтально к противоположным стенам, где имеется канал для отвода продуктов сгорания топлива в камеру конвекции. Последняя разделена промежуточными стенами на три хода для более эффективного удаления продуктов сгорания топлива. Змеевики камеры конвекции выполнены из гладких и оребренных труб.

Конструкция каркаса и футеровки многокамерных печей такая же, как и в вертикальных секционных печах. Каркас состоит из отдельных рам, футеровка — из огнеупорного кирпича или сборных панелей легкого огнеупорного перлитобетона (рис. 2.123).

При среднедопускаемом теплонапряжении радиантных труб 40 кВт/м^2 тепловая мощность печей достигает 46 МВт.

В США применяют многокамерные печи двухстороннего облучения. Эти печи из группы настильных, горелки в них расположены в поде или на потолке печи. Печи компактны и рассчитаны на температуру в топочной камере примерно 815 °С.

Печи беспламенного горения

Более совершенными и экономичными являются трубчатые печи с излучающими стенками из беспламенных панельных горелок и двухсторонним облучением труб змеевика .

Они работают на газообразном топливе, которое сжигается в горелках, выполненных в виде керамических призм (призмы являются одновременно сборными элементами стен печи). При сжигании газа в туннелях керамические плитки накаливаются и интенсивно излучают тепло на поверхность радиантных труб, расположенных в шахматном порядке на расстоянии 600...1000 мм от плиток.

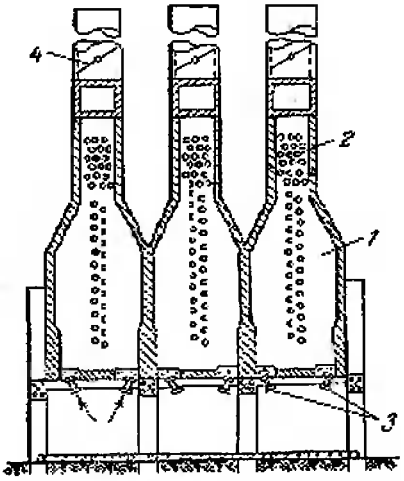


Рис. 2.123. Схема многокамерной печи двухстороннего облучения:
1 — радиантная камера; *2* — конвекционная камера; *3* — горелки; *4* — дымовые трубы

Монтируя панельные горелки на противоположных сторонах печи, можно облучать трубы с двух сторон. Поэтому такие печи названы печами двухстороннего облучения.

В отличие от ранее описанных печей, работающих на жидком топливе, печи с излучающими стенками помимо высоких теплотехнических показателей обладают меньшими габаритами, для их производства требуется меньше металла и огнеупорного кирпича. Их выпускают тепловой мощностью 7...24 МВт. Змеевики собирают из труб диаметром 102...152 мм, длиной 6...24 м. Печи оборудуют горелками, отличающимися размерами эжектора, сопла, а также числом туннелей (100 и 169 соответственно). Количество металла на 1 МВт для печей с излучающими стенками колеблется от 11,6 до 8,1 т против 16,8 т для двухскатных печей.

Для монтажа блоков беспламенных горелок в боковых стенках предусмотрены проемы. Устойчивость перевальных стен обеспечивается трубными решетками. Нагревательный змеевик длиной 10,3 м, диаметром 152 мм и толщиной стенки 8 мм занимает под, перевальные стены, свод и конвекционную камеру.

Тепловая мощность печи 17,5 МВт, теплонапряженность радиантных труб до 60 кВт/м^2.

Подвески потолочных труб крепят непосредственно к ребрам, решетки радиантных труб закреплены на фундаменте.

Под печи охлаждается воздухом, проходящим по воздушным каналам в бетонных блоках. Применение жароупорного бетона исключает необходимость сооружения каркаса, кладки и кронштейнов для подвески кирпичей свода.

Стоимость печи значительно ниже, чем обычной печи беспламенного горения.

КУБОВЫЕ ПЕЧИ

Кубовые печи (рис. 2.124), еще сохранившиеся в первоначальном своем виде на многих наших заводах, являются старейшим типом радиационно-конвективных печей.

Они имеют некоторые недостатки: относительно малые тепловые нагрузки на 1 м^3 печи, высокие затраты на их сооружение, а также неравномерную тепловую нагрузку отдельных труб, в результате чего происходит перегрев и прогорание труб, находящихся вблизи пламени, в то время как трубы более удаленные (в углах) остаются неиспользованными.

Эти недостатки практически устранены в современных типах радиационно-конвективных печей. Однако и в настоящее время строят кубовые печи для специальных технологических целей.

Например, печь, представленная на рисунке, предназначена для сжигания очень тяжелых остаточных мазутов (с удельным весом свыше 1,03 г/см^3) и асфальтов с высокой температурой застывания (до 150 °С), т.е. веществ с большим содержанием остатков.

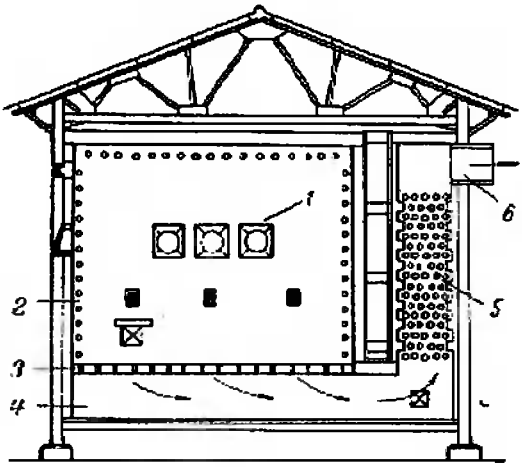


Рис. 2.124. Кубовая печь:
1 — горелки; *2* — радиационная секция; *3* — под с отверстием; *4* — осадительная камера; *5* —конвективная секция; 6 — выход дымовых газов

В радиационной секции печей такого типа трубами покрыты только свод и стены, параллельные расположению пламени. На двух остальных стенах в верхней половине размещены горелки. Под радиационной секции выложен огнеупорным и не поддадимся коррозии кирпичом.

Кирпичи укладываются на балках таким образом, чтобы через щели между ними могли проходить продукты сгорания. Выбором определенной ширины щелей между кирпичами можно направить потоки продуктов сгорания так, чтобы они не соприкасались с нижними рядами труб на стене у осадительной камеры в борове, в результате чего не будет происходить их прогара.

Такое устройство печи имеет два преимущества:

- под и обе стены печи с горелками создают горячую излучающую поверхность, и в радиационной секции создается высокая температура, достаточная для полного испарения и сжигания капелек топлива;
- тяжелые остаточные масла и мазуты содержат до 8 % вес. серы, а также соединения ванадия, которые при сжигании дают сильно корродирующие окислы. При высоких температурах эти окислы воздействуют на легированную хромированную сталь. Продукты сгорания выходят через всю площадь пода равномерно и практически не соприкасаются с трубами.

После прохождения через щели пода продукты сгорания попадают в осадительную камеру, где вследствие изменения направления движения и скорости осаждается зола (около 0,1 % от веса топлива). Величина этой осадительной камеры подбирается с таким расчетом, чтобы обеспечить эксплуатацию печи в течение минимум 6 месяцев.

В конвективную секцию, где продукты сгорания соприкасаются с металлическими частями, они приходят уже с более низкой температурой, так что оставшиеся корродирующие элементы, содержащиеся в них, имеют пониженную активность, и большинство твердых частиц из них уже осаждено.

В конвективной секции обычно размещается оборудование для обрызгивания труб водой, которое при остановке печи используется для удаления части осадка, растворимого в воде. Большинство осадков устраняется струей горячего слабощелочного раствора. Подача и отвод воды должны быть устроены так, чтобы вода не соприкасалась с огнеупорной футеровкой.

Кубовые печи самых различных мощностей применялись главным образом для нагрева продукта при дистилляции нефти.

Техническая характеристика кубовой печи.

Тепловая нагрузка труб в радиационной секции (в зависимости от типа нагреваемого вещества, технологического процесса, выходной температуры и отношения эффективной поглощающей поверхности ко всей поверхности), 21...48 кВт/м^2.

Тепловая нагрузка труб в конвективной секции 7...12 кВт/м^2.

Тепловая нагрузка топочного пространства печи 24...52 кВт/м^3.

Температура продуктов сгорания при выходе из радиационной секции 700...800 °С.

Отношение эффективной поглощающей; поверхности к общей поверхности печи 0,2...0,5.

2.5. Резервуары и емкостное оборудование

Резервуарами называются стационарные или передвижные сосуды разнообразной формы и размеров. Резервуары являются наиболее ответственными сооружениями, в них хранятся в больших количествах жидкие углеводороды.

В зависимости от материала, из которого они изготавливаются, резервуары делятся на металлические и неметаллические. Металлические сооружают преимущественно из стали, иногда из алюминия. К неметаллическим относятся железобетонные и пластмассовые резервуары.

Резервуары бывают по форме: вертикальные цилиндрические, горизонтальные цилиндрические, прямоугольные, каплевидные и др.

По схеме установки резервуары делятся на наземные, у которых днище находится на уровне или выше планировочной отметки прилегающей площадки и подземные, когда наивысший уровень жидкости в резервуаре находится ниже наинизшей планировочной отметки прилегающей площадки (в пределах 3 м) не менее чем на 0,2 м.

В зависимости от назначения хранимого продукта различают сырьевые, промежуточные и товарные резервуарные парки. Сырьевые и товарные парки сооружают обособленно, вдали от технологических установок, промышленных и бытовых зданий. Парк резервуаров для промежуточных продуктов размещают вблизи тех установок, в которых эти продукты используются. Сырую нефть хранят в крупных подземных или полуподземных железобетонных резервуарах с внутренней металлической облицовкой и без нее. В таких же резервуарах хранят готовые светлые нефтепродукты. Применение подземных железобетонных резервуаров позволяет экономить металл, сокращать потери сырья вследствие испарения легких фракций под действием солнечных лучей, а также обеспечивает противопожарные и маскировочные свойства. Металлические емкости, как правило, расположены над землей, что упрощает их эксплуатацию. Число и объем устанавливаемых емкостей определяют с учетом суточной производительности завода по сырью и по каждому продукту, числа одновременно хранимых нефтепродуктов, а также нормы продолжительности хранения сырья и нефтепродуктов. Необходимый объем сырьевых резервуаров устанавливают из

расчета пяти-семисуточного запаса сырья; резервуаров промежуточных продуктов — из расчета 16...48-часового запаса; резервуаров товарного парка — из расчета 15...20-суточного запаса готовой продукции.

Конструкция емкостей определяется множеством факторов, однако основными являются химические и физические свойства, а также давление и температура находящихся в них жидкостей и газов. Сжиженные газы (пропан, бутан и др.) и легкие фракции бензина хранят в горизонтальных или вертикальных цилиндрических пустотелых емкостях, устанавливаемых на фундаментах или постаментах (рис. 2.125). В таких же емкостях, часто называемых монжусами, хранят химически активные вещества; в этом случае поверхности покрывают антикоррозионным облицовочным слоем.

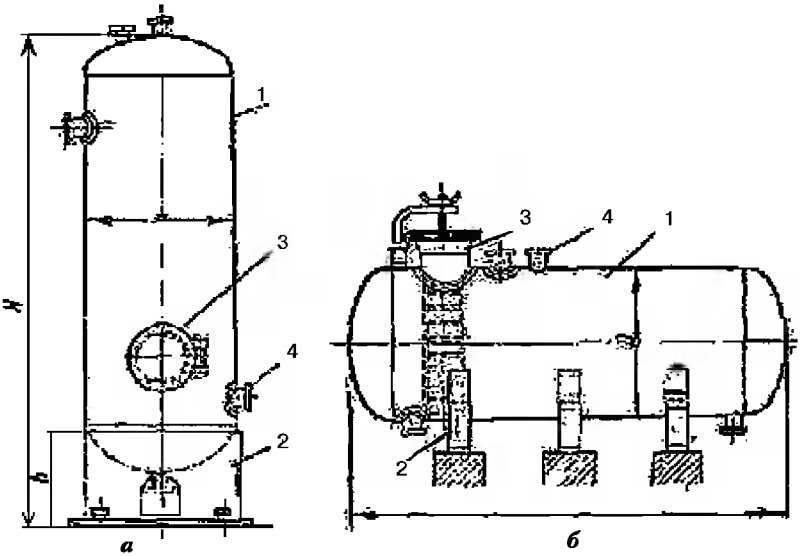


Рис. 2.125. Аппараты для хранения сжиженных газов легких фракций бензина: а — вертикальный; б — горизонтальный; 1 — корпус; 2 — опора; 3 — люк; 4 — штуцера

Горизонтальные емкости диаметром более 1,4 м снабжают стремянкой для обслуживания, устанавливаемой внутри у люка. Они должны быть оборудованы также измерительными, регулирующими и предохранительными устройствами, предотвращающими превышение давления, температуры и высоты заполнения выше допустимых значений.

Соответствующие лестницы и площадки обеспечивают свободный доступ обслуживающего персонала к арматуре, контрольно-измерительным приборам, предохранительным устройствам от нагрева, в случае необходимости создают теневую защиту.

Газонефтехранилища, включающие резервуары различных конструкций, позволяют компенсировать неравномерность добычи, производства и потребления углеводородного сырья, повышают надежность и ритмичность их доставки потребителям различными видами транспорта, служат для создания гарантийных запасов и специальных резервов для удовлетворения потребностей во всех видах топлива. Резервуары широко применяют на нефтебазах, насосных станциях и наливных пунктах магистральных трубопроводов, нефтепродуктопроводов, нефтепромыслах и нефтеперерабатывающих заводах, сельском хозяйстве и промышленных предприятиях различных отраслей народного хозяйства. В отдельных случаях на их сооружение приходится до 60 % суммарных капитальных затрат объекта.

Ежегодный прирост вместимости резервуаров, при которой обеспечивается бесперебойное функционирование системы обеспечения нефтью и нефтепродуктами, должен составлять 0,3...0,4 $м^3$ на тонну годового прироста добычи нефти.

Рациональные методы хранения и типы резервуаров позволяют сохранить качество нефти и нефтепродуктов и предотвратить потери и порчу при их хранении. Резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов классифицируются в зависимости от условий установки резервуаров по отношению к планировочной отметке площадки их расположения (подземные и наземные), от видов материала из которого изготавливаются резервуары, от формы конструктивного решения резервуаров и их технологических параметров.

Различают две большие группы резервуаров: металлические и неметаллические. К первым относятся как наземные, так и подземные резервуары. По форме металлические резервуары могут быть цилиндрическими вертикальными и горизонтальными, сфероидальными и специальных форм. В свою очередь вертикальные цилиндрические резервуары различаются в зависимости от внутреннего давления и вакуума в газовом пространстве, от формы крыши — конической и сферической, от конструкции крыши — плавающие крыши, подъемные крыши, дышащие крыши, безмоментные.

Горизонтальные, цилиндрические резервуары могут иметь сферические, конические и плоские днища.

Сфероидальные резервуары изготавливаются в виде шаровидных и каплевидных резервуаров, а также резервуаров полусфероидального типа.

Наиболее распространенными являются резервуары от 3 до 10 000 $м^3$. которые строятся по типовым проектам.

Область применения резервуаров в зависимости от сорта хранимой нефти или нефтепродуктов устанавливается главным образом в зависимости от условий взаимодействия хранимой жидкости с материалом из которой сооружается хранилище. При этом учитывается необходимость минимального расхода металла на их сооружение.

Выбор оптимальных типов резервуаров по технологическим и конструктивным характеристикам был и остается основным вопросом, от правильного разрешения которого зависит уменьшение расхода материалов, снижение трудоемкости и стоимости их изготовления, сокращение потерь нефтепродуктов от испарения и повышение общей надежности и экономичности хранилищ.

Классифицировать потери нефти и нефтепродуктов при хранении можно как количественные и количественно-качественные, когда количественные потери сопровождаются ухудшением качества нефти и нефтепродуктов.

Количественные потери происходят в результате:

- утечек через неплотности оборудования, сварных швов, фланцевых соединений и др.;
- разливов и разбрызгивания;
- неполного слива нефтеналивных судов, железнодорожных и автомобильных цистерн;
- переливов резервуаров, цистерн и др.;
- аварий.

Всех указанных потерь можно избежать, осуществляя профилактические ремонты, внимательно относясь к работе и систематически повышая квалификацию персонала нефтебазы.

Количественно-качественные потери происходят от испарения нефти и нефтепродуктов от малых и больших «дыханий», смешения и др.

Потери от больших «дыханий» происходят в результате вытеснения паровоздушной смеси при заполнении и сливе резервуара. Потери от больших «дыханий» при заполнении резервуара бензином в летнее время примерно составляют 0,55 кг/м^3, а в зимнее время — 0,35 кг/м^3. Потери от больших «дыханий» при сливе из резервуара нефтепродуктов составляют 0,1 кг/м^3 выкачиваемого продукта.

Потери от малых «дыханий» происходят в результате вытеснения паровоздушной смеси при повышении давления в газовом пространстве выше давления открытия дыхательного клапана в результате суточных изменений температуры и давления атмосферного воздуха.

Так как в процессе испарения теряются наиболее легкие фракции, то качество хранимого продукта ухудшается за счет изменения фракци-

онного состава, повышения температуры начала кипения, понижения октанового числа, пусковых свойств и др.

Потери от малых «дыханий» в резервуарах зависят от объема газового пространства и расчетного избыточного давления. Чем меньше объем газового пространства и больше расчетное избыточное давление резервуара, тем будут меньше потери от малых «дыханий». Потери от малых «дыханий» могут быть значительно уменьшены, если отводить вытесняемую из резервуара паровоздушную смесь по трубопроводу в специальный газосборник — резервуар с дышащей крышей или газгольдер.

Для уменьшения потерь от малых и больших «дыханий» необходимо: хранить легкоиспаряющиеся нефтепродукты в резервуарах с плавающей крышей или понтоном; повысить расчетное газовое давление в газовом пространстве; иметь рабочий объем дышащей крыши или газгольдера в долях суммарного объема газового пространства всех присоединенных резервуаров для средней климатической зоны — от 0,24 до 0,27; северной зоны — от 0,18 до 0,22; доводить заполнение в резервуарах со стационарной крышей до верхнего максимального предела; хранить нефтепродукты в резервуарах больших объемов, для которых удельные потери будут меньшими; использовать обвязку резервуаров с одинаковым нефтепродуктом в одной группе резервуаров; установить диск отражатель под дыхательным клапаном внутри резервуара, с помощью которого изменяется направление входящего воздуха с вертикального на горизонтальное; улавливать пары нефтепродуктов и конденсировать их при помощи искусственного холода и сорбции (процесс сорбции основан на поглощении паров или газов поверхностью жидких или твердых сорбентов); окрашивать резервуары в светлые тона, что дает хороший эффект и не требует больших затрат. Одновременная покраска внешней и внутренней поверхности крыши резервуара уменьшает потери от испарения на 30...35 %. Белая окраска обладает не только наибольшей отражающей способностью, но и длительной сохранностью, которая достигает 3...4 лет, а алюминиевая только 1,5...2 года.

На вертикальные сварные резервуары в 1951 г. был введен Государственный стандарт, по которому разработали конструкции вертикальных стальных резервуаров объемом от 100 до 5000 м^3. Госстрой СССР утвердил эти конструкции как типовые проекты. В настоящее время действуют типовые проекты на стальные вертикальные цилиндрические резервуары для нефти и нефтепродуктов объемом 100, 200, 300, 400, 700, 1 000, 2 000, 3 000, 5 000, 10 000, 15 000, 20 000 и 30 000 м^3 следующего назначения: вертикальные цилиндрические резервуары со

стационарной крышей, предназначенные для хранения нефти и нефтепродуктов под внутренним избыточным давлением в газовом пространстве 1960 Па; вертикальные цилиндрические резервуары с понтоном, предназначенные для хранения нефти и бензинов без избыточного давления; резервуары, предназначенные для местности с расчетной температурой окружающей среды до 208 К и для сейсмических районов.

Основные расчетные положения при проектировании:

- относительная плотность нефтепродукта 0,9...1;
- внутреннее избыточное давление в газовом пространстве 1960 Па;
- вакуум 245 Па (аварийный 392 Па);
- нагрузка от теплоизоляции на крыше 341 Па;
- снеговая нагрузка 1960 Па;
- ветровая нагрузка 980 Па;
- расчетная температура наружного воздуха до –40 °С;
- максимальная температура продукта +80 °С;
- сейсмичность района до 9 баллов.

Для избежания разрушения покрытия в сейсмических районах максимальное наполнение резервуаров объемом 20 000 м^3 не должно превышать 17 м, а резервуаров объемом 30 000 м^3 — 16,5 м.

Днище и цилиндрическую стенку изготавливают на заводах металлоконструкций в виде полотнищ, которые транспортируют к месту монтажа свернутыми в рулон. При изготовлении полотнищ все соединения выполняют встык двухсторонней автоматической сваркой под слоем флюса. Кромки листов, собираемых встык, должны быть обработаны прострожкой или обрезаны на гильотинных ножницах с допуском ±1 мм (рис. 2.126).

Стальная проволока, флюсы и присадочные материалы должны обеспечивать равнопрочность сварного шва встык основному металлу. Сварные швы, выполняемые вручную, в том числе и монтажные стыки. Должны выполняться электродами типа Э42Л ГОСТ 9467. Толщину сварных швов принимают по наименьшей толщине свариваемых элементов.

К типовым резервуарам, работающих в газовом пространстве под избыточным давлением 1960 Па входят резервуары объемом 100...400 м^3 без опор, с коническим покрытием, опирающимся на стенку резервуара; объемом 2000 и 3000 м^3 с коническим покрытием, опирающимся на центральную стойку — опору и стенку резервуара; объемом 1 000... 30 000 м^3 со сферическим покрытием, опирающимся на стенку резервуара.

Конструкции резервуаров объемом 100, 200, 300 и 400 м^3, имеют плоское днище, вертикальную цилиндрическую стенку, щитовое покрытие с ограждением и кольцевую лестницу, расположенную по окружности стенки резервуара.

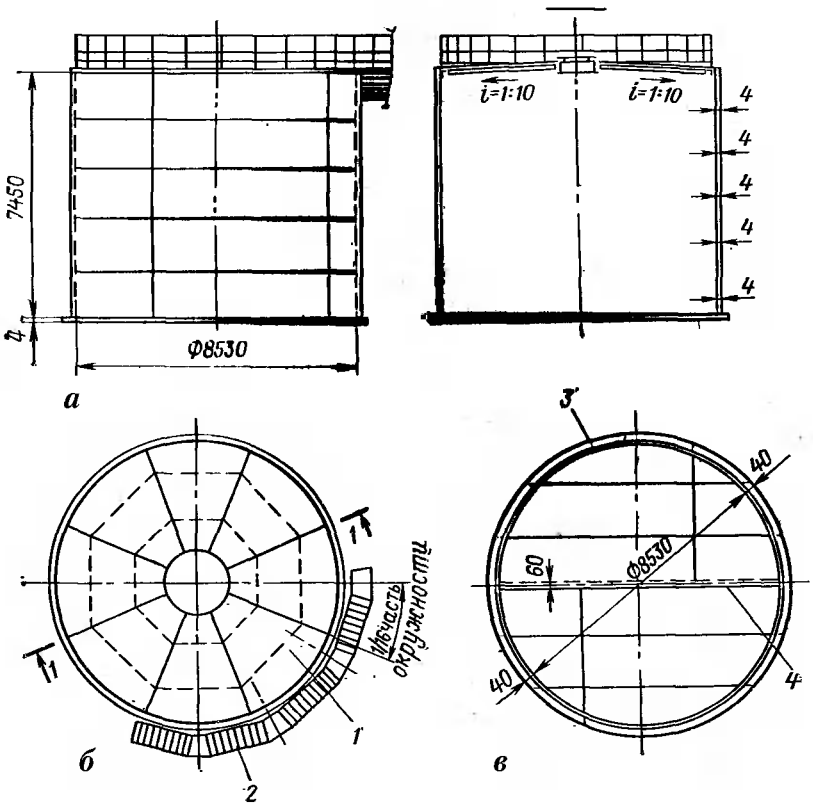


Рис. 2.126. Резервуар объемом 400 м³:
а — фасад; б — кровля; в — днище; 1 — начальный щит; 2 — кольцевая лестница; 3 — стенка резервуара; 4 — монтажный стык днища

Полотнище днища изготавливают из двух половин, которые соединяют на песчаном основании путем нахлестки и сварки. Минимальная величина нахлестки монтажного стыка днища должна составлять 30 мм. Полотнище стенки резервуара изготавливают с припуском 140 мм для образования нахлесточного монтажного стыка. Для изготовления днища и стенки резервуаров объемом 100...400 м³ используют листовую сталь размером 4×1 500×5 000 и 4×1 500×6 000 мм.

Монтажный шов стенки резервуара с понтоном предусмотрено сваривать встык с контролем шва по всей его длине. Если резервуар без понтона, то монтажный шов стенки резервуара можно выполнять путем нахлестки и сварки. Расстояние между смежными стыками должно быть не менее 500 мм.

Покрытие резервуара сборное, распорной конструкции состоит из плоских щитов, укладываемых с уклоном (i = 1:10) на центральное

кольцо и стенку резервуара. Между собой щиты соединяются путем нахлестки и сварки. Величина нахлестки в монтажных стыках покрытия не менее 20 мм.

Щиты покрытия состоят из жесткого каркаса, изготовленного из двутавра, швеллера и угловой стали. Каркас щитов покрыт листовой сталью толщиной 2,5 мм. Для резервуаров объемом 100 и 200 м^3 покрытие состоит из двух щитов в виде полукруга, а для резервуаров объемом 300 и 400 м^3 — соответственно из шести и восьми щитов в виде секторов.

Конструкции резервуаров объемом 2000 и 3000 м^3 отличаются от других конструкций наличием центральной стойки (рис. 2.127) и центрального щита. В данных конструкциях щиты покрытия опираются на стенку резервуара и центральный щит, установленный на стойку. На крыше резервуара имеются площадки и ограждения для обслуживания оборудования. Для подъема на крышу установлена стационарная шахтная лестница.

Полотнища днища диаметром 15 230 и 19 080 мм соответственно изготавливают из листовой стали размером 4×1500×6000, а окрайки — 7×1500×6000 мм. Для транспортировки днища используют центральную стойку в качестве барабана для наворачивания двух половинок днища. Минимальная величина нахлестки двух половинок днища 30 мм.

Развертка полотнищ стенки соответственно имеет длину 47 920 и 59 900 мм с припуском 210 и 250 мм для образования монтажного стыка. Ширина полотнищ стенки равна высоте резервуаров 11 920 мм. Полотнища стенки изготавливают из листовой стали размером 1500×6000 мм. Толщина полотнищ стенки

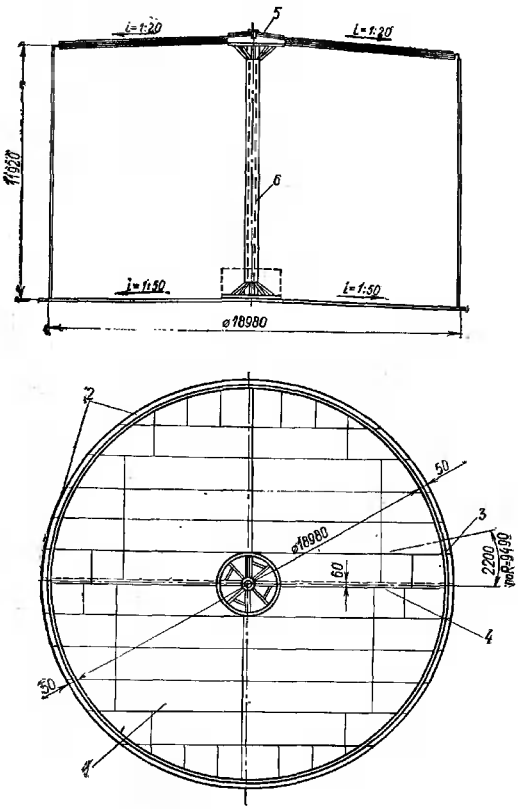


Рис. 2.127. Резервуар объемом 3000 м^3 с центральной стойкой:
1 — днище; 2 — стенка; 3 — окрайки днища; 4 — монтажный шов; 5 — центральный щит; 6 — центральная стойка

по поясам зависит от снеговой и ветровой нагрузок. Полотнища стенок таких резервуаров изготавливают цельными. В качестве барабана для наворачивания и транспортировки их используют шахтную лестницу. Рулон полотнищ стенки имеет длину 12 м и диаметр (согласно требованиям железнодорожного габарита) 3...3,25 м.

Толщина полотнищ стенки резервуаров объемом 2000 и 3000 м^3 по поясам при различных снеговых и ветровых нагрузках приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 — **Зависимость толщины стенок по поясам от ветровой и снеговой нагрузки**

Номер пояса и масса стенки (объем резервуара)	**Снеговая нагрузка, Па**		
	до 980		**от 980 до 1960**
	Ветровая нагрузка, Па		
	до 343	**от 343 до 980**	**более 980**
V = 2000 м^3			
Первый	6	6	6
Со второго по восьмой	5	6	6
Масса стенки, кг	23 310	27 173	27 173
V = 3000 м^3			
Первый	7	7	7
Со второго по восьмой	6	6	6
Масса стенки, кг	31 140	34 680	34 680

Покрытие резервуаров объемом 2000 и 3000 м^3 состоит из сегментных плоских щитов и центрального круглого щита, который укреплен на вершине центральной стойки. Центральная стойка изготовлена из стальной трубы диаметром 426 мм и высотой 12 000 мм.

У основания стойки имеется опора в виде двух колец диаметром 2660 и 430 мм, соединенных между собой восемью радиально расположенными уголками. Кольцевая опора крепится у основания центральной стойки распорками на сварке. Такая же конструкция опорного кольца закреплена на вершине центральной стойки. Между верхним и нижним опорными кольцами установлены на равных расстояниях три съемных кольца.

Все опорные кольца имеют одинаковый диаметр. Для предотвращения подъема стойки от избыточного давления в газовом пространстве ее пригружают бетоном соответственно массой 5,9 и 12,6 т.

Центральный круглый щит покрытия представляет собой жесткий кольцевой каркас диаметром 2390 мм с шестью распорками из угловой стали (рис. 2.128). В центре щита установлен патрубок из трубы размером 159×4 мм с фланцем. Кольцевой каркас покрыт листовой сталью толщиной 2,5 мм. Диаметр центрального щита с выступающей частью кровли равен 2800 мм. Центральный щит при монтаже резервуара устанавливают на вершину стойки.

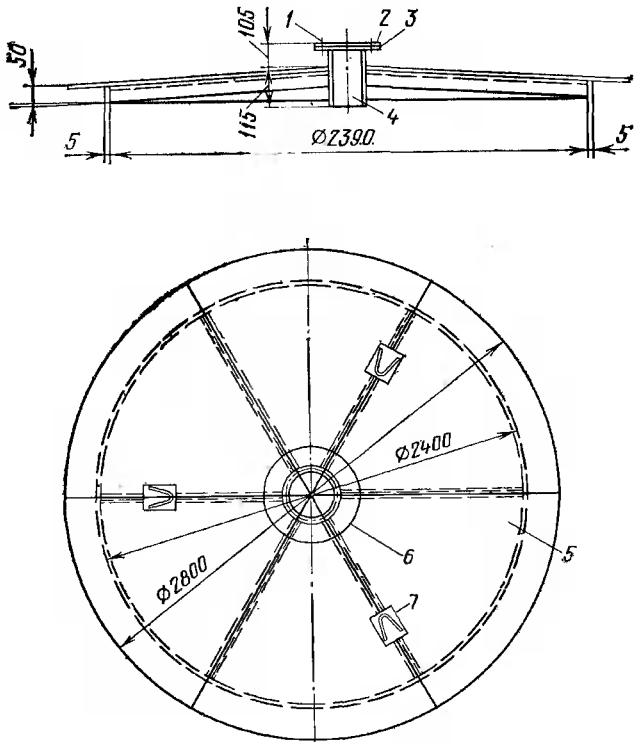


Рис. 2.128. Центральный щит покрытия:
1 — крепление заглушки; 2 — заглушки; 3 — фланец патрубка; 4 — патрубок; 5 — настил щита покрытия; 6 — кольцо жесткости патрубка; 7 — монтажная петля

Щиты покрытия представляют собой плоский жесткий каркас в форме сектора с усеченной вершиной и дугообразным основанием. Главные несущие элементы щита — радиальные балки двутаврового профиля, которые соединены шестью поперечными распорками. Покрытие всего резервуара состоит из одного начального щита, соответственно 12 и 16 промежуточных и одного замыкающего щита. Жесткий каркас щитов покрывают листовой сталью толщиной 2,5 мм. Начальный щит покрывают в пределах его контура. Промежуточные щиты должны быть

с напуском со стороны ранее установленных щитов, чтобы образовать нахлесточное соединение с ними. Замыкающий щит имеет напуск с двух сторон, чтобы образовать нахлесточные соединения с последним промежуточным и начальным щитами покрытия. Щиты покрытия укладывают с уклоном 1 : 20 на цилиндрическую стенку резервуара и центральный кольцевой щит с нахлесткой монтажных стыков. Лестница для таких резервуаров – многомаршевая шахтной конструкции.

Конструкции резервуаров объемом 5000 м^3, отличаются от конструкции резервуаров объемом 2000 и 3000 м^3 отсутствием центральной стойки. Покрытие сборное, распорной конструкции, которое состоит из 20 плоских щитов секторной формы, укладываемых с уклоном 1 : 8 на центральное кольцо и стенку резервуара.

Резервуары с понтоном для хранения нефти и бензинов без избыточного давления представляют собой обычную конструкцию типовых вертикальных цилиндрических резервуаров со стационарной крышей, внутри которых расположен плавающий понтон (рис. 2.129). При заполнении емкости понтон поднимается до верхнего предела, а при опорожнении опускается на опоры. Плавающий на поверхности понтон значительно сокращает испарение легких фракций. Такие резервуары получили широкое распространение в нашей стране. Во всех резервуарах с понтоном вертикальный монтажный шов цилиндрической стенки должен быть сварен встык с последующим просвечиванием его по всей длине. Для избежания поворота понтона при его вертикальном перемещении используют две диаметрально расположенные трубы, служащие одновременно для пропуска резервуарного оборудования.

При сливе нефти и бензина из малых резервуаров понтон в нижнем положении опирается на кронштейны, закрепленные к стенке, а из больших резервуаров — на стойки трубчатого сечения двух конструкций — плавающие стойки и стойки, закрепленные на днище резервуаров. Плавающие стойки крепятся на болтах к патрубкам, приваренным к радиальным ребрам и днищу понтона, и следуют с понтоном при его движении. В этом случае на днище резервуаров приваривают подкладку под плавающие стойки. Стойки, закрепленные на днище резервуаров, рекомендуется применять только при хранении парафинистых нефтей, дающих большие осадки парафина.

Кронштейны, а также плавающие и закрепленные на днище резервуара стойки фиксируют нижнее положение понтона на высоте 1800 мм от днища резервуара, чтобы не мешать работе хлопушек на приемно-раздаточных патрубках. При выносных хлопушках кронштейны и плавающие стойки фиксируют нижнее положение понтона на высоте 900 мм.

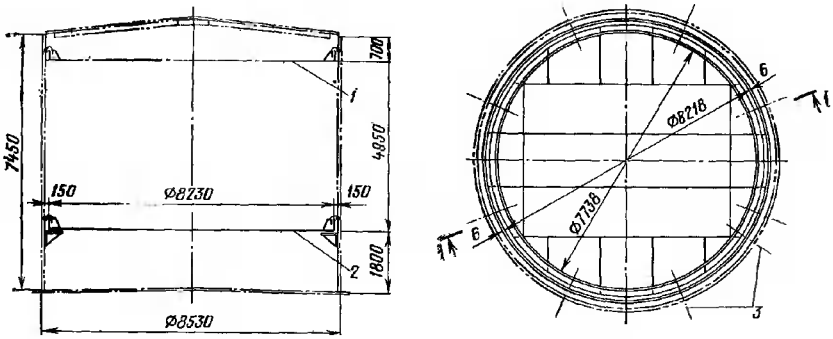


Рис. 2.129. Резервуар с понтоном объемом 400 м³:
1 — высшее положение понтона; 2 — положение понтона на кронштейнах; 3 — оси кронштейна

Для свободного вертикального перемещения понтона устраивают зазор между внутренней стенкой резервуара и понтоном. В малых резервуарах этот зазор принимают равным 150, а в больших — 200 мм. Пространство зазора перекрывают уплотняющим затвором. В мировой практике имеется большое число разных конструкций затворов. В типовых проектах предусмотрен петлевой затвор (рис. 2.130), который изготавливают из технической ткани — бельтинга — обрезиненной с двух сторон бензостойкой и морозостойкой резиной. Толщина бельтинга должна быть не менее 3,2 мм.

Днище понтона изготавливают на заводах металлоконструкций в виде полотнища и транспортируют к месту монтажа свернутым в рулон. Вертикальные кольцевые ребра поступают к месту монтажа свальцованными по соответствующим радиусам отдельными элементами или свернутыми в рулон. Бортовой уголок размером 50×4 мм поставляют на место монтажа свальцованным и с нанесенными на нем отверстиями для крепления затвора. Число стыков бортового уголка принимают кратным числу отверстий для крепления затвора. Разбивку отверстий на элементах

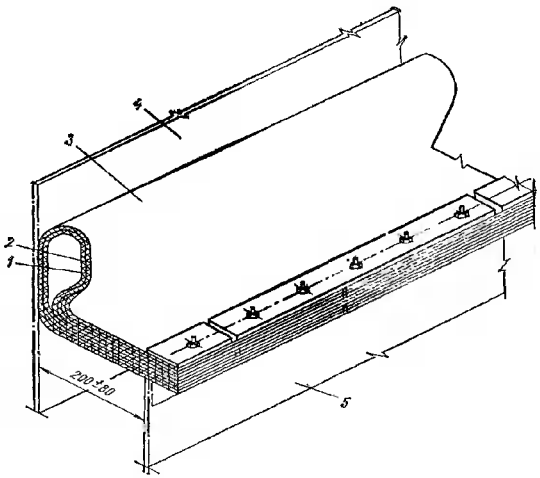


Рис. 2.130. Петлевой затвор:
1 — внутренняя петля; 2 — прокладка; 3 — наружная петля затвора; 4 — стенка резервуара; 5 — понтон

уголка начинают и заканчивают половиной шага. Разметку и образование отверстий проводят на свальцованном уголке. Число радиальных ребер принято кратным числу отверстий. Расстановку их проводят начиная с половины шага отверстий.

Для снижения потерь углеводородов широкое применение нашли резервуары с плавающей крышей. Плоское днище и цилиндрическая стенка корпуса ничем не отличаются от днища и стенки типовых конструкций резервуаров с понтоном. Для придания жесткости цилиндрической стенке устраивают кольцевой каркас на верхнем срезе наружной стороны стенки.

Плавающая крыша может быть трех конструкций: дисковая, одно- и двухслойная (рис. 2.131).

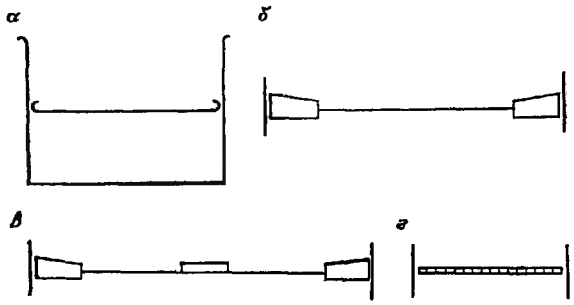


Рис. 2.131. Схемы конструкций плавающей крыши

Дисковая крыша (рис. 2.131*а*) представляет собой сваренный из листовой стали диск с бортами по периферии и жесткими связями для поддержания формы обода на крыше. Устойчивость такой крыши меньше по сравнению с устойчивостью крыш других конструкций, а поэтому она не получила широкого распространения в нашей стране.

Однослойная крыша (рис. 2.131*б*) имеет кольцевой понтон по периметру. Центральная часть ее представляет форму диска. Кольцевой понтон занимает 20...50 % всей площади крыши и разделен на герметические отсеки, что придает такой крыше хорошую плавучесть. Ветровая нагрузка воспринимается радиальными ребрами жесткости, приваренными на дисковую часть крыши.

Радиальные жесткости могут быть выполнены в виде уголков, швеллеров или коробов. Иногда в центральной части однослойной крыши устраивают дополнительный понтон (рис. 2.131*в*).

Двухслойная крыша (рис. 2.131*г*) состоит из верхнего и нижнего настилов, разделенных на ряд герметических отсеков. Воздушная прослойка между настилами обеспечивает не только плавучесть, но и теплоизоляцию, которая предохраняет нефтепродукт от нагревания

и интенсивного испарения. Верхний настил имеет уклон к центру крыши для сбора и отвода дождевых вод через дренажную систему. Крыша выдерживает нагрузку от слоя воды толщиной 25 см и сохраняет плавучесть при появлении течи в 85 % отсеков.

В нижнем положении плавающая крыша фиксируется опорными стойками, как и понтоны. Для обеспечения проектного положения плавающей крыши используют направляющие противоповоротные стойки из труб, как и в резервуарах с понтоном. Для обслуживания оборудования на плавающую крышу спускают наклонную лестницу, которую шарнирно присоединяют к стенке резервуара и плавно перемещают по плавающей крыше при помощи колес по рельсам во время налива и слива нефтепродуктов. Независимо от изменения положения крыши ступеньки лестницы остаются горизонтальными, так как сделаны в виде поворотных площадок.

Из-за больших ветров, песчаных буранов, снегопадов и низких температур в некоторых климатических зонах страны ограничена возможность строительства резервуаров с плавающей крышей. Несмотря на это, они получают широкое распространение при сооружении резервуаров объемом 50 000...100 000 м^3 и более.

Впервые дисковые плавающие крыши стали применять в США с 1922 г., а понтонные с 1928 г. Наиболее крупные резервуары с плавающей крышей построены в ФРГ (121 000 м^3), Иране (160 000 м^3), Японии (200 000 м^3).

Другой конструкцией является резервуар с «дышащей» крышей. Такие резервуары имеют плоское днище и вертикальную цилиндрическую стенку (рис. 2.132). Крыша резервуара представляет собой стальную мембрану, которая при повышении давления паров бензина в резервуаре поднимается и увеличивает объем газового пространства.

Резервуар с безмоментной «дышащей» крышей (2.132*а*) имеет плоское днище и цилиндрический вертикальный корпус, который по верхнему обвязочному уголку оборудован с внутренней стороны кольцевым коробчатым каркасом (2.132*б*). В центре днища установлена телескопическая опорная колонна. На верху колонны имеется металлический зонт (2.132*в*). Безмоментная «дышащая» крыша представляет собой висячую оболочку. В такой оболочке практически нет изгибающих моментов, а поэтому ее несущей способности при малых толщинах стали (2,5...3 мм) достаточно, чтобы без жестких конструкций перекрытия обеспечить ее прочность, устойчивость и герметичность. Оболочка крыши в центре ложится на металлический зонт, а по периферии — на кольцевой коробчатый каркас.

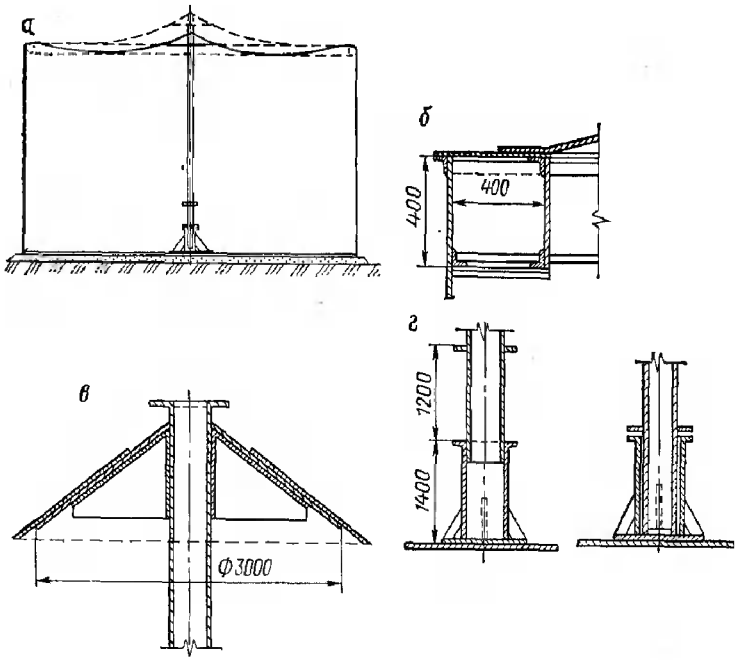


Рис. 2.132. Резервуар с безмоментной «дышащей» крышей:
а — схема резервуара; б — кольцевой коробчатый каркас; в — металлический зонт на опорной колонне; г — телескопическая опора при максимальном избыточном давлении паров бензина в резервуаре и при отсутствии избыточного давления

Оболочка такой крыши может быть изготовлена на заводах металлоконструкций в виде полотнищ, длина которых равна половине периметра резервуара, а ширина — радиусу. Полотнища кровли разрезают на секторы. Высота сектора равна радиусу резервуара (ширина полотнищ), а основание — периметру резервуара, деленному на число секторов. В резервуаре объемом 5000 м^3 полотнища крыши разрезают на 20 секторов.

Перед разрезкой полотнища на секторы нужно в начале и конце полотнищ вырезать два полусектора с катетами, равными ширине полотнищ и половине основания сектора.

Периферийный каркас монтируют в процессе разворачивания рулона стенки. Монтаж секторов выполняют попарно с противоположных сторон, поднимая их при помощи легких кондукторов с днища резервуара и укладывая вершиной на зонт и основанием на периферийный каркас. Все соединения секторов с зонтом, периферийным каркасом и между собой выполняют внахлестку, что значительно упрощает процесс строительства.

Резервуар работает следующим образом. Телескопически расположенная опорная колонна (рис. 2.132*г*) с зонтом, к которому приварена нежесткая оболочка кровли, может свободно подниматься и опускаться благодаря тому что основание опоры свободно скользит внутри стакана, приваренного к днищу резервуара. При свободном вертикальном перемещении центральной опоры с зонтом в стакане на 1200 мм (в резервуарах объемом 5000 м^3) получается добавочный объем газового пространства резервуара, равный примерно 100 м^3. Практически для большинства районов страны такого дополнительного объема газового пространства достаточно для сохранения основной массы паров бензина, образовавшихся в течение солнечного дня в резервуаре объемом 5000 м^3. Если процесс испарения продолжается в особо жаркий день, то открывается клапан, отрегулированный на рабочее давление в газовом пространстве.

При минимальном давлении в резервуаре кровля настолько провисает, что между ее центром и периферией возникает кольцевая впадина, в которой могут скапливаться атмосферные осадки. Влагу удаляют при помощи гибких шлангов, размещенных внутри резервуара, как в резервуаре с плавающей крышей.

Резервуары с мембранной «дышащей» крышей объемом 2000 м^3 (рис. 2.133) имеют корпус с полусферическим покрытием *5* в центральной части крыши. Мембрана *3*, изготовленная из бензостойкой ткани и пропитанная специальными смолами, расположена в куполе. Перемещение мембраны по вертикали проверяют тросом *4* и указателем положения мембраны *6*.

Кроме рассмотренных выше применяются также резервуары повышенного давления. В таких резервуарах можно хранить нефтепродукты, имеющие значительную упругость паров без потерь от малых «дыханий». Давление в таких резервуарах колеблется от 1,0 до 7,0 МПа.

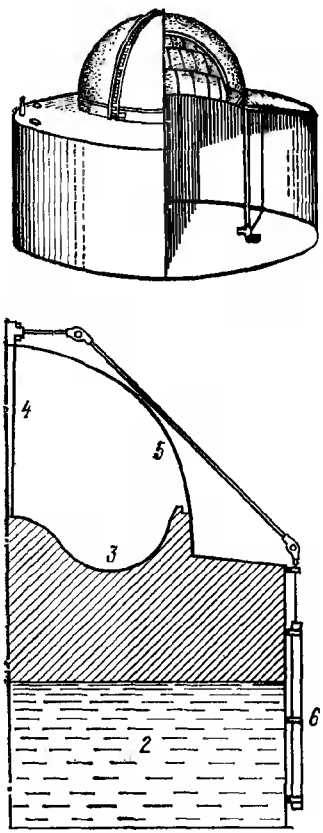


Рис. 2.133. Резервуар с мембранной «дышащей» крышей:
1 — стенка; 2 — нефтепродукт; 3 — мембрана; 4 — трос; 5 — полусферическое покрытие; 6 — указатель положения мембраны

Каплевидные резервуары, кроме зоны сопряжения с основанием, имеют одинаковую прочность в направлении главной кривизны, что позволяет рационально использовать несущую способность всей оболочки резервуара. Для проверки можно взять резиновый шар, заполнить его водой и, положив на стол, убедиться, что шар примет форму капли, в которой стенка одинаково растянута по всей поверхности.

Конструктивно каплевидные резервуары строят с опорным кольцом, экваториальными опорами и больших объемов — многокупольными (рис. 2.134 и 2.135).

Опорное кольцо и ребра жесткости, установленные в радиальном и кольцевом направлениях, изготавливают из листовой стали, а упорный уголок и решетку опорного кольца — из угловой стали. Для крепления зоны сопряжения оболочки с основанием с внутренней стороны резервуара устанавливают ребра жесткости от днища до верха опорного кольца. В верхней части ребер приваривают планки из листовой стали, чтобы избежать потери устойчивости. В меридиональном направлении с внутренней стороны резервуара устанавливают ветви, изготовленные из швеллера. Все ветви соединены между собой кольцевыми связями из угловой стали на разных уровнях. Ветви крепят к внутренним ребрам жесткости нижней части и верхнему центральному кольцу, изготовленному из швеллера.

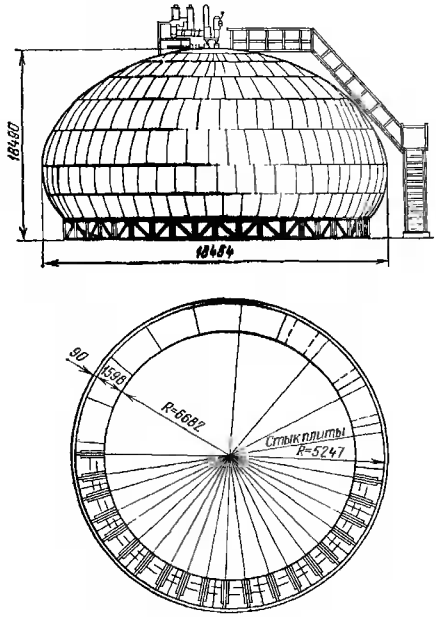


Рис. 2.134. Каплевидный резервуар с опорным кольцом

Каплевидный резервуар с экваториальной опорой предложил и разработал Г. М. Чичко. В этой конструкции отдельно стоящие колонны вокруг резервуара поддерживают экваториальный пояс корпуса. Вертикальные усилия, которые возникают в пустом резервуаре от избыточного давления, уравниваются весом колонн и кольцевого фундамента. Днище такого резервуара не сферическое, а плоское.

Каплевидные резервуары не получили широкого распространения из-за высокой трудоемкости их изготовления и монтажа из отдельных стальных листов различной кривизны.

Горизонтальный резервуар объемом 50, 76 и 100 м^3 с цилиндрическими днищами предложил Е. Н. Лессиг (рис. 2.136). Цилиндрические днища имеют кривизну только в одной плоскости. Такой резервуар может работать под избыточным давлением до 15 МПа.

Горизонтальный резервуар с плоским и коническим днищами объемом до 75 м^3 может работать под внутренним избыточным давлением до 0,004 МПа и вакуумом 980 Па.

Область применения горизонтальных резервуаров ограничена тем, что они занимают большие площади, велика в таких резервуарах площадь зеркала продукта. Такие резервуары могут быть использованы на малых распределительных нефтебазах и автозаправочных станциях.

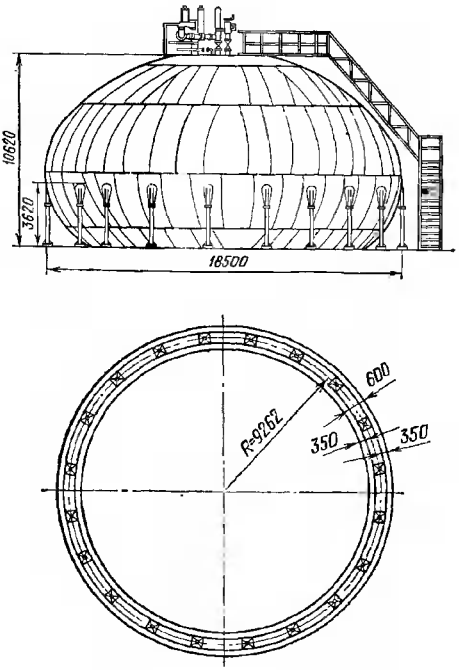


Рис. 2.135. Каплевидный резервуар с экваториальной опорой

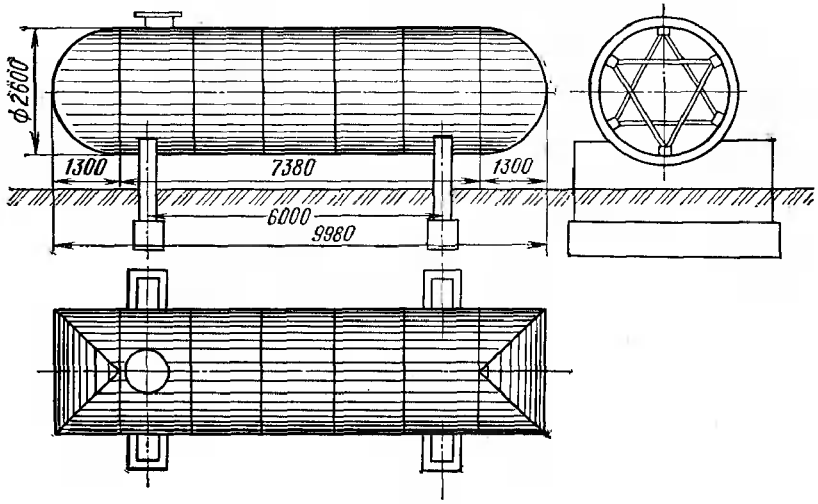


Рис. 2.136. Горизонтальный резервуар с цилиндрическими днищами

Все конструкции вертикальных цилиндрических резервуаров имеют три основных элемента: плоское днище, вертикальную цилиндрическую оболочку и покрытие.

Плоское днище изготавливают на заводах металлоконструкций в виде полотнища, свернутого в рулон, а монтаж его сводится к разворачиванию рулона. При избыточном давлении до 2000 Па днище начинает деформироваться, стремясь принять сферическую форму. Если его закрепить по периметру, то давление можно повысить до 7 МПа.

Покрытие резервуаров может работать нормально под избыточным давлением 2000 Па. При дальнейшем повышении давления покрытие деформируется. Чтобы резервуар мог работать под избыточным давлением до 7,0 МПа без потерь от малых «дыханий», разработаны различные конструкции покрытия.

Торосферическая кровля типа «Гибрид» плавно сопряжена с корпусом благодаря образованию торовой вставки двоякой кривизны. Монтаж кровли проводят отдельными лепестками, включающими торовую вставку. Резервуар с такой кровлей может работать под избыточным давлением 0,025 МПа.

Сфероцилиндрическая кровля (рис. 2.137) состоит из центрального круга и цилиндрических лепестков, которые очерчены двумя сопряженными радиусами, плавно переходящими к корпусу. Все соединения выполнены внахлестку. Монтаж кровли проводят отдельными лепестками. Резервуар с такой кровлей может работать под избыточным давлением 0,02 МПа. Резервуар объемом 2000 м^3 имеет диаметр 15 200 мм, высоту 9100 мм, высоту сфероцилиндрической кровли 2951 мм, большой радиус кривизны 15 200 мм, малый радиус кривизны 1535 мм. Сопряжение кровли и корпуса происходит в виде пересечения двух цилинтров. Резервуар с такой кровлей работает под избыточным давлением до 0,025 МПа.

Все элементы резервуара — днище, цилиндрическую стенку и цилиндрическую кровлю — изготавливают в виде полотнищ на заводе металлоконструкций и доставляют на монтажную площадку в рулонах. Монтаж резервуара сводится к разворачиванию рулона днища, а затем одновременному разворачиванию рулонов вертикальной цилиндрической стенки и цилиндрической кровли. При хорошей подготовке монтаж резервуара объемом до 1000 м^3 может быть выполнен за один световой день.

Это единственная конструкция вертикального цилиндрического резервуара, в которой все элементы (днище, корпус и покрытие) можно доставлять на монтажную площадку из полотнищ, свернутых в рулон.

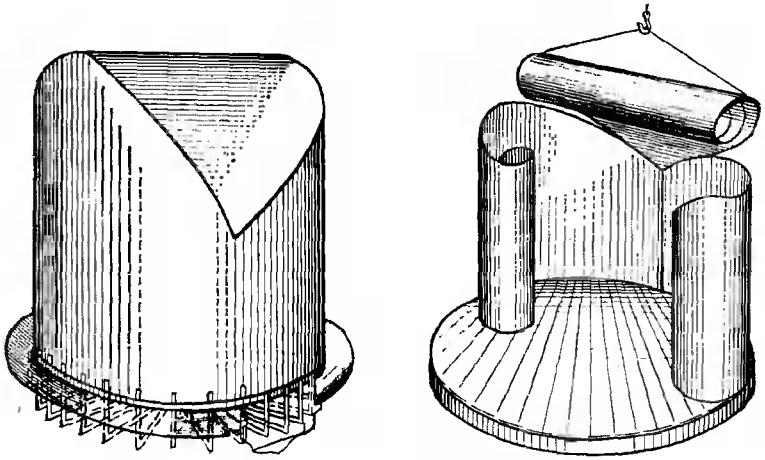


Рис. 2.137. Вертикальный резервуар со сфероцилиндрической кровлей

2.6. Трубопроводные системы и арматура

2.6.1. Общие сведения о трубопроводах

Промышленные трубопроводы, прокладываемые по заводским и межзаводским территориям, предназначены для транспортирования жидких и газообразных углеводородов, а также водяного пара, воздуха, доменного, коксового, природного и других газов и их смесей. Трубопроводы соединяют между собой агрегаты единого технологического цикла, расположенные в разных цехах, а также объединяют трубопроводную сеть предприятия в замкнутые системы.

Как правило, промышленные трубопроводы на заводских территориях прокладываются надземно. Это экономично, удобно при эксплуатации и ремонте, позволяет прокладывать дополнительные трубопроводы без выполнения существенной реконструкции.

Многие промышленные трубопроводы в зависимости от их назначения, наличия и типа футеровки имеют повышенную температуру стенки, доходящую до 150 °С, а в некоторых случаях — до 200 °С и более. В связи с особыми условиями эксплуатации промышленных трубопроводов при их проектировании необходимо учитывать:

— возможность образования загазованной зоны (из-за неплотностей конструкций), представляющей опасность, особенно при прокладке газопроводов внутри помещений;
— корродирующее воздействие как наружной, так и внутренней сред, особенно при наличии в них серы и других агрессивных примесей;

— абразивное воздействие потока взвешенных в газе частиц;
— влияние на сооружение температурного режима (как технологического, так и атмосферного).

Трубопроводы совместно с опорами, оборудованием, устройствами для их обслуживания, лестницами, площадками составляют так называемую трубопроводную систему. Применяемые в строительстве трубопроводные системы можно разделить на две группы: системы, состоящие из большого числа трубопроводов малых диаметров, для прокладки которых требуется устройство специальных пролетных строений — система эстакадной прокладки; системы, имеющие в своем составе трубопроводы больших диаметров, жесткость которых используется при работе на изгибсистема балочной прокладки.

При эстакадной прокладке система трубопроводов укладывается на специальные несущие пролетные строения, которые представляют собой простые инженерные сооружения (рис. 2.138). Такие системы получили широкое распространение на предприятиях химической, энергетической, нефтяной и других отраслей промышленности, где они включают в себя большое количество труб разных диаметров (от 50...100 мм до 2...3 м).

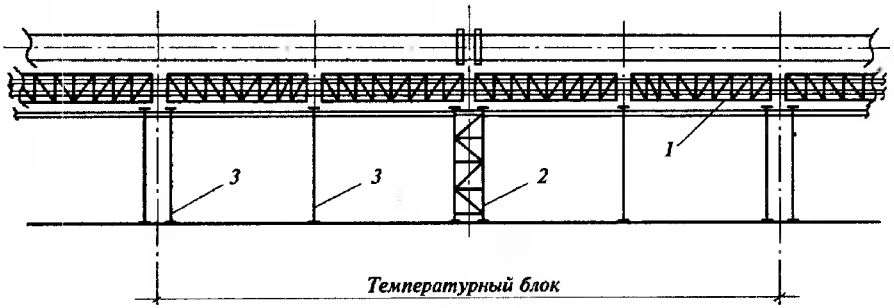


Рис. 2.138. Трубопроводная система эстакадной прокладки:
1 — пролетные строения; 2 — неподвижная опора системы; 3 — промежуточные опоры

Пролетные строения — эстакады выполняют, как правило, в виде пространственных стержневых конструкций, габариты которых зависят от поперечного сечения трубопроводной системы. Балочная прокладка значительно экономичнее, так как трубопровод большого диаметра одновременно используется как несущая конструкция, на которую опираются все сопутствующие трубопроводы. В этом случае несущие и технологические функции ведущего трубопровода совмещаются, превращая раздельные конструкции в единый блок (рис. 2.139).

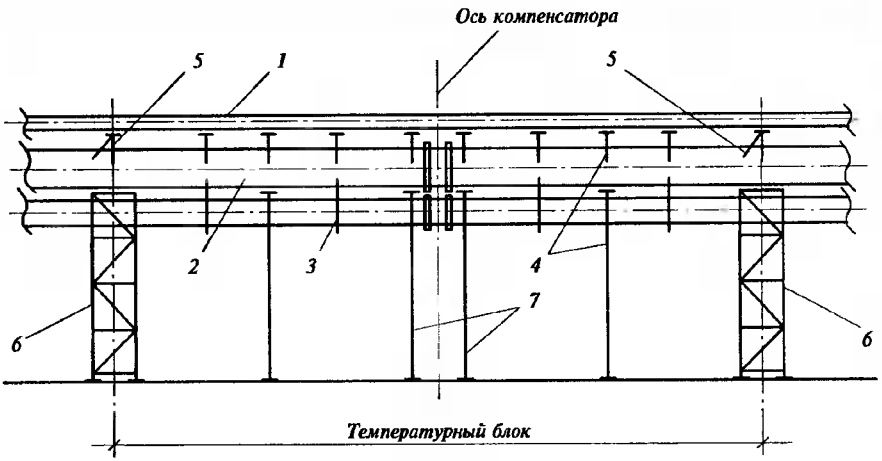


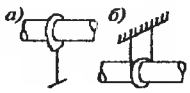
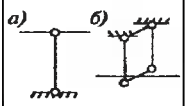
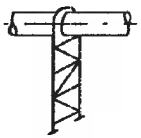
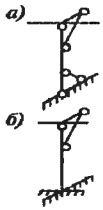
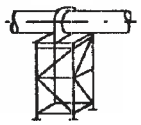
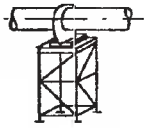
Рис. 2.139. Трубопроводная система балочной прокладки:
1 — сопутствующие трубопроводы; 2 — трубопровод верхнего яруса; 3 — подвеска; 4 — плоские опоры; 5 — неподвижная опора верхнего яруса; 6 — неподвижная опора системы; 7 — опоры у компенсаторов

2.6.2. Компоновка трубопроводных систем

Компоновка трубопроводных систем осуществляется в соответствии с генеральным планом конкретного предприятия, при этом должны учитываться следующие требования: оптимальная протяженность трубопроводных систем; все трубопроводы, включая теплосиловые, а также прочие сети проводят единым компактным коридором; выбранный план трассы не препятствует дальнейшему ее расширению; принятая схема трубопроводной системы обеспечивает передачу минимальных усилий на опоры и примыкающее оборудование; устанавливаемое оборудование и конструкции трубопроводных систем позволяют увеличить объем обслуживающих агрегатов и интенсификацию технологических процессов; технологической схемой трубопроводных систем предусматривается возможность отключения отдельных агрегатов при нормальной работе остальных.

Основной вопрос при компоновке трубопроводных систем — выбор типа и схемы расстановки опор, которые обеспечивают устойчивость и неизменяемость всей системы. Типы опор бывают разными и зависят от многих конструктивных и компоновочных факторов. Классификация опор дана в табл. 2.2, где условно учитываются лишь основные линейные связи, накладываемые опорой на трубопровод одной в вертикальной и двух в горизонтальной плоскостях. На рис. 2.140 показаны типы опор, соответствующие этой классификации.

Таблица 2.2 — **Классификация опор трубопроводов**

Конструктивная схема	Расчетная схема	Классифицируемый признак		Характер работы
		по конструктивному решению	по расположению в температурном блоке	
		а) Маятниковые б) Подвески	Промежуточные	Опора воспринимает только вертикальную нагрузку, допуская перемещения трубопроводов в горизонтальной плоскости
		Плоские	Промежуточные	При расчетной схеме по типу «*а*» опора воспринимает вертикальную и горизонтальную нагрузки в своей плоскости, допуская свободные перемещения трубопровода вдоль оси трассы. При расчетной схеме по типу «*б*» опора дополнительно воспринимает усилия, возникающие из-за изгиба опоры в направлении оси трассы
		Пространственные	Концевые	Опора воспринимает вертикальную нагрузку и все нагрузки в горизонтальной плоскости; перемещений трубопровода не допускает
		Пространственные	Промежуточные	Опора воспринимает вертикальную нагрузку и все нагрузки в горизонтальной плоскости, допускает перемещения трубопровода относительно опоры в горизонтальной плоскости. Применяется при скользящих и катковых опорных частях

Примечание. Все связи в расчетных схемах являются упругоподатливыми.

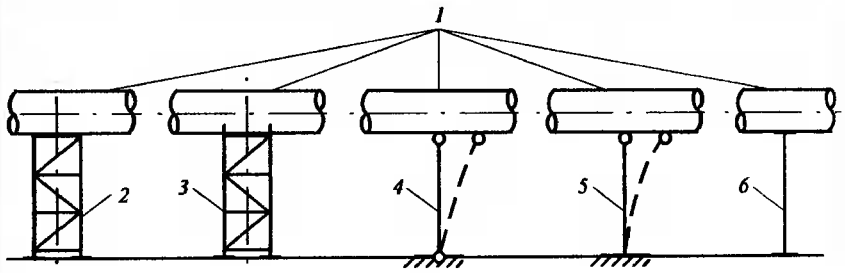


Рис. 2.140. Типы опор трубопроводов:
1 — трубопровод; 2 — трехсвязная опора с ограниченной реакцией; 3 — трехсвязная концевая опора; 4 — двухсвязная шарнирная опора; 5 — двухсвязная защемленная опора; 6 — двухсвязная опора с ограниченной реакцией

Наиболее экономичная в большинстве случаев балочная прокладка предполагает, как отмечалось, использование изгибной жесткости трубопровода максимального диаметра из всего пучка труб. Этот трубопровод обычно именуется ведущим. Возможность осуществления балочной прокладки определяется следующими условиями: в поперечном сечении пучка труб должна быть труба, способная самостоятельно воспринимать усилия в пролете между опорами; сопутствующие трубы должны быть расположены так, чтобы можно было прикрепить их к основной трубе; генеральный план и подземные коммуникации должны позволять установку опор на расстоянии, определяемом несущей способностью ведущей трубы.

Одной из главных задач рационального конструктивного решения трубопроводной системы при балочной прокладке является выбор конфигурации трассы в плане и пространстве. При этом трасса должна иметь наименьшую длину, а напряжения в трубопроводе и усилия, передаваемые на опоры от внешних нагрузок и от температурных перемещений, должны быть минимальными. В рационально спроектированной системе усилия, передаваемые трубопроводом на оборудование, не должны превосходить значений, определяемых его техническими данными, а усилия, передаваемые на фундаменты опор, значений, обеспечивающих возможность их выполнения.

Напряжения и усилия, вызванные внешними нагрузками, эффективно регламентируются путем рационально сконструированных и расставленных опор. Усилия от температурных воздействий в значительной степени определяются возможностью системы сопротивляться температурным деформациям. Такая возможность характеризуется степенью жесткости системы. Поэтому один из способов уменьшения усилий и температурных деформаций — создание схемы, состоящей из

отдельных участков трубопровода разных направлений и имеющей малую жесткость. Такие системы могут полностью или в большей степени компенсировать температурные удлинения, не передавая при этом значительных усилий на опоры. Однако при проектировании трасс большой протяженности, насыщенных технологическим оборудованием, создать полностью самокомпенсирующуюся схему сложно. В большинстве случаев этому препятствуют условия генерального плана, что имеет особое значение при прокладке трасс по заводским территориям, и дополнительные затраты, связанные с увеличением длины трассы.

Если невозможно создать схемы, имеющие низкую жесткость и компенсирующие температурные удлинения, то одним из способов уменьшения усилий может быть искусственное понижение жесткости систем введением гибких или подвижных соединений отдельных участков трубопровода. Такими соединениями служат компенсаторы – устройства, снижающие общую жесткость системы и воспринимающие ее деформации вследствие изменения своей длины или за счет поворота. В некоторых случаях в самокомпенсирующих системах дополнительно следует устанавливать компенсаторы для уменьшения усилий на опорах или в примыкающем оборудовании. В целом установка компенсаторов рекомендуется в следующих случаях:

- когда по условиям генерального плана невозможно скомпоновать систему с достаточно низким показателем жесткости;
- когда расчет системы на самокомпенсацию показал наличие чрезмерно больших усилий на опорах и напряжений в трубопроводе;
- если применение системы с компенсаторами эффективно экономически;
- при реконструкции или изменении схемы действующих систем.

В зависимости от выбранной схемы, а также от количества компенсаторов и мест их установки трубопроводные системы могут обладать разной жесткостью. По степени жесткости их можно классифицировать следующим образом.

Гибкие системы с весьма низкой жесткостью, способные самостоятельно полностью компенсировать температурные удлинения в результате изгиба и поворота. Температурные напряжения здесь могут быть уменьшены только рациональной расстановкой опор, уменьшением их жесткости, сокращением ограничений на концевых и промежуточных опорах. Такие системы не требуют дополнительного снижения жесткости путем установки компенсаторов.

Шарнирные системы, в которых уменьшение температурных напряжений достигается установкой компенсаторов, работающих на изгиб.

Продольно-подвижные — системы, в которых температурные удлинения полностью воспринимаются компенсаторами, способными изменять свою длину по направлению перемещения трубопровода. Неподвижные опоры в таких системах и примыкающее оборудование воспринимают лишь усилия распора компенсатора.

Из трубопроводных систем, работающих при низком давлении, наиболее распространены гибкие и продольно-подвижные. Насыщенность близко расположенного оборудования, простые конструкции компенсаторов низкого давления создают благоприятные условия для их применения. Продольно-подвижные системы широко применяют также при реконструкции и удлинении трубопроводных систем.

В некоторых случаях весьма эффективно применение схем с шарнирными устройствами — шарнирными компенсаторами. Преимущество таких компенсаторов — малая величина усилий, передаваемых на неподвижные опоры. Усилия, вызываемые распором от внутреннего давления, полностью воспринимаются соединительными связями. Компенсирующая способность системы в этом случае зависит от допустимого угла раскрытия линзы компенсатора. Однако схемы трубопроводов с шарнирными компенсаторами пока не нашли широкого применения в системах промышленных трубопроводов большого диаметра. В значительной степени это объясняется пространственной конфигурацией систем, что требует большого количества шарниров и значительно усложняет их установку.

Компоновочную схему трассы выбирают исходя из следующих положений. Места изменения направлений трассы рационально использовать для самокомпенсации. Внутри температурного блока устанавливают промежуточные опоры, расстояние между которыми определяется несущей способностью ведущего трубопровода, нагрузкой, типом опор и их способностью обеспечить восприятие температурных перемещений. На рис. 2.141 приведены примеры компоновочных схем разных трасс. В общем случае расстояние между неподвижными опорами может определяться по формуле

$$L = \lambda n / \alpha \Delta t ,$$

где λ — полезная компенсирующая способность одной волны дискового компенсатора, м; n — число волн компенсатора; Δt — расчетный температурный перепад; α — коэффициент линейного расширения материала ведущего трубопровода.

В зависимости от компоновки поперечного сечения трубопроводных систем могут выбираться различные варианты их построения. На рис. 2.141 показаны поперечные сечения характерных типов, к которым

может быть сведено большинство встречающихся в практике поперечных сечений трубопроводных систем.

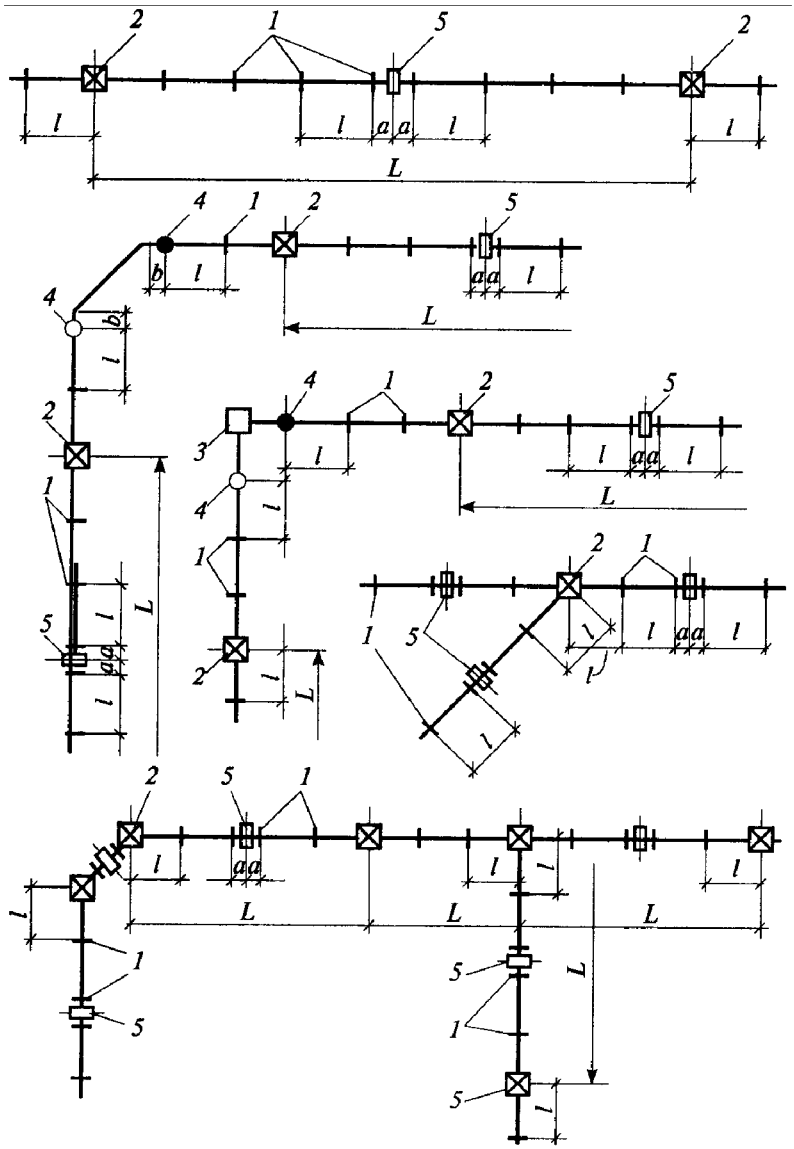


Рис. 2.141. Компоновочные схемы трасс:
1 — плоская опора; 2 — неподвижная опора; 3 — скользящая опора; 4 — маятниковая опора; 5 — компенсатор

Тип I. При благоприятных условиях генерального плана система решается способом балочной прокладки с установкой компенсаторов на прямолинейных участках (рис. 2.143). Компенсаторы располагают, как правило, между двумя близко расположенными промежуточными плоскими опорами. Допускается установка компенсатора по оси пространственной опоры. При этом опирание трубопровода на одну ветвь должно быть неподвижным, а на другую — подвижным. Расстояние между промежуточными опорами определяется несущей способностью ведущего трубопровода. Если этот пролет оказывается недопустимым для второй трубы, то применяют дополнительные подвески. Верхний ряд технологических трубопроводов опирается на систему кронштейнов, прикрепленных к ведущему трубопроводу. Опирание труб на кронштейны может быть подвижным (скользящим или на катках) или неподвижным.

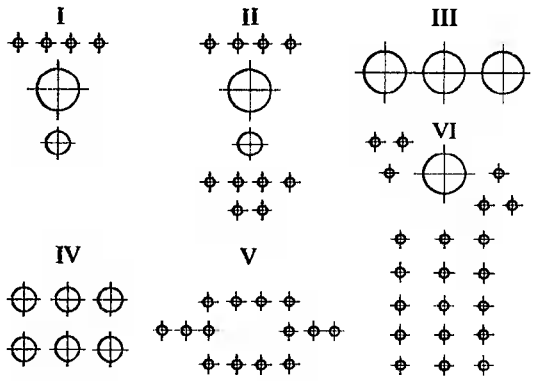


Рис. 2.142. Типы (I...VII) поперечных сечений трубопроводных систем

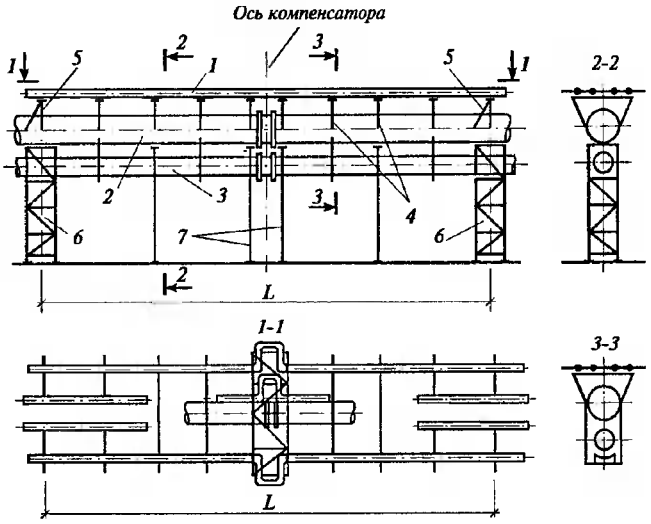


Рис. 2.143. Конструктивная схема при поперечном сечении типа I: 1 — сопутствующие трубопроводы; 2 — трубопровод верхнего яруса (ведущий); 3 — трубопровод нижнего яруса; 4 — плоские опоры сопутствующих трубопроводов; 5 — неподвижная опора сопутствующих трубопроводов; 6, 7 — соответственно неподвижная и промежуточные опоры системы

Тип II. Система решается также по балочной схеме с устройством дополнительных опор для трубопроводов нижнего яруса. Эти опоры выполняют в виде плоских качающихся рам при одном ярусе труб и пространственных или плоских закрепленных рам при числе ярусов более одного (рис. 2.144). В связи с возможностью односторонней перегрузки рам их вертикальные элементы выполняют жесткими.

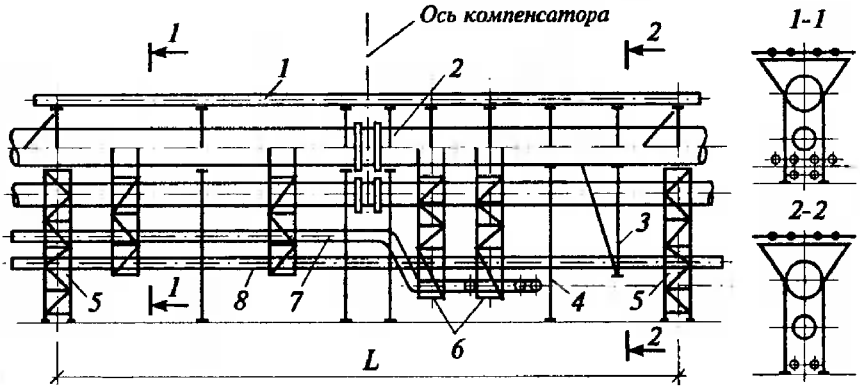


Рис. 2.144. Конструктивная схема при поперечном сечении типа II:
1, 7, 8 — сопутствующие трубопроводы; 2 — ведущий трубопровод; 3 — неподвижная плоская подвеска; 4, 5 — соответственно промежуточные и неподвижные опоры системы; 6 — подвеска в виде рамы

Тип III. Здесь следует различать два случая: все трубы эксплуатируются только одновременно и имеют одинаковый температурный режим; трубы могут эксплуатироваться неодновременно или иметь разные температурные режимы. В первом случае система решается аналогично поперечному сечению типа I. Во втором случае такое решение может привести к перекосам, закручивающим промежуточные опоры. Во избежание этого можно рекомендовать несколько решений. Первое — постановка по всей трассе пространственных опор с подвижным опиранием труб. Такая схема в связи со значительными горизонтальными нагрузками от трения приводит к утяжелению опор и фундаментов. Второе — использование одной трубы для закрепления ее за промежуточные плоские опоры. Остальные трубы подвешивают к специальной надстройке (рис. 2.145) либо опирают через подвижные опорные части. При прокладке двух труб можно принять схему, показанную на рис. 2.145*б* Одна труба используется для закрепления ветвей опор, вторая опирается подвижно.

Тип IV отличается от типа III наличием второго яруса труб большого диаметра. Системы с одинаковыми температурными режимами

всех труб встречаются редко. Поэтому по всей трассе целесообразно применение пространственных опор с подвижным опиранием труб. Возможно также аналогичное принятому решение для типа III с подвесками.

Тип V. Поперечное сечение с большим числом труб небольшого диаметра предполагает применение эстакадной прокладки с устройством специальных пролетных строений и подвижных опираний труб.

Тип VI. Конструктивная сложность закрепления всех сопутствующих трубопроводов к основной трубе вызывает необходимость устройства пролетных строений с расположением по их верху трубопроводов большого диаметра.

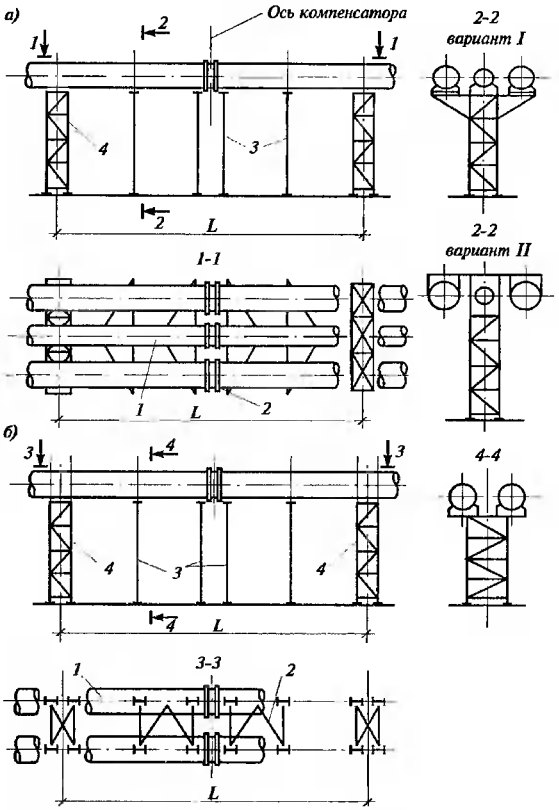


Рис. 2.145. Конструктивная схема при поперечном сечении типа III:
1 — трубопровод-распорка; 2 — подкос; 3, 4 — соответственно промежуточные и неподвижная опоры; а — при осевом положении «ведущей» трубы; б — при боковом положении

Тип VII. Небольшие диаметры трубопроводов предполагают устройство облегченных пролетных строений, основным назначением которых является ограничение прогибов для создания непрерывного одностороннего уклона.

Технологические сопутствующие трубопроводы создают значительные нагрузки на систему, величина которых зависит от взаимного расположения основных опор, опор сопутствующих трубопроводов и компенсаторов. Поэтому, рационально располагая эти элементы систем, можно в достаточно широком диапазоне изменять нагрузки на опоры.

2.6.3. Опоры основных трубопроводов

В соответствии с классификацией опор, приведенной в табл. 2.2, на рис. 2.146 показаны принципиальные схемы каждого типа опор. Решетка опор проектируется треугольной или полураскосной с совмещенными в пространственных опорах по граням узлами. При больших размерах опоры в плане и больших поперечных силах можно применять крестовую решетку, элементы которой подбирают обычно из расчета работы их только на растяжение. Если невозможно воспринять усилие одним растянутым элементом, а также при экономическом обосновании элементы можно принимать сжатыми. При многотрубной прокладке схема решетки определяется необходимостью пропуска трубопроводов сквозь опору. При невозможности устройства решетки во всех панелях принимаются конструктивные меры по обеспечению восприятия опорой поперечной силы, например создание рамных участков.

В некоторых случаях при относительно коротких опорах, которые в результате частичного защемления анкерными болтами при удлинениях трубопровода не обеспечивают достаточной податливости, ветви опор опирают на фундамент через центрирующие подкладки, приближающие узел к шарнирному. При необходимости создания более гибкой схемы опоры можно проектировать рамные конструкции, податливость которых выше, чем решетчатых.

Подвесные опоры, относящиеся к классу подвижных опор, распространены весьма широко, так как практически не препятствуют перемещению трубопровода в горизонтальной плоскости в направлении его оси. Наиболее простая конструктивная форма подвесной опоры – подвески в виде круглых тяжей. Как правило, трубопровод подвешивают за опорное кольцевое ребро, а в некоторых случаях без него с помощью полосового элемента. Предпочтительнее подвеска за ребро, так как такое решение обеспечивает четкую передачу усилий и восприятие поперечных сил, а также позволяет сохранить неизменным контур поперечного сечения. Работоспособность подвесных опор определяется их гибкостью, зависящей, в основном, от длины подвесок, которую следует принимать не менее 1,5...2 большего по величине диаметра трубопровода. При более коротких подвесках необходимо принимать меры по обеспечению перемещения трубопровода.

Применяются также подвесные опоры в виде опорных балок, прикрепленных через подвески, с расположением на балках одного или нескольких трубопроводов.

В последнем случае компоновка ряда трубопроводов на одной опоре допускается только для трубопроводов с общей системой опор

и работающих постоянно в одном температурном режиме. При прокладке трубопроводов по опорам разной жесткости, в состав которых входят и подвески, для обеспечения проектного положения трубопровода в процессе эксплуатации успешно применяют пружины, например тарельчатые, включаемые в опорный узел подвески.

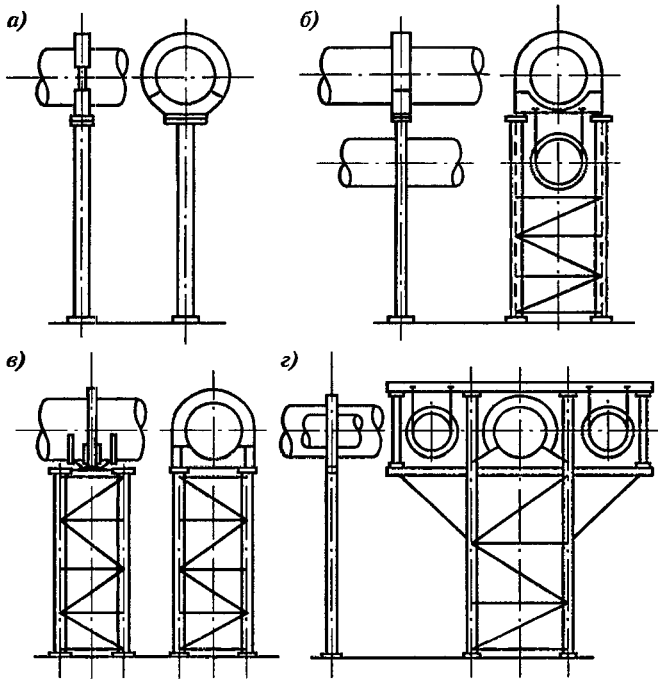


Рис. 2.146. Опоры трубопроводов:
а — маятниковая; *б, г* — плоская промежуточная; *в* — пространственная неподвижная

2.6.4. Опоры сопутствующих трубопроводов

При прокладке сопутствующих трубопроводов необходима независимая система опор, устанавливаемых на несущие трубопроводы. Опорные конструкции сопутствующих трубопроводов не должны препятствовать температурным расширениям основной несущей системы, для чего принимаются соответствующие меры — устройство независимых опор, скользящих столиков, овальных дыр и др.

При балочной прокладке все сопутствующие трубопроводы опираются на ведущий трубопровод и компонуются в общую независимую систему. Опоры таких трубопроводов стандартизированы официальными документами — нормалями — и могут быть разными по исполнению. Одна из важных задач проектирования трубопроводов —

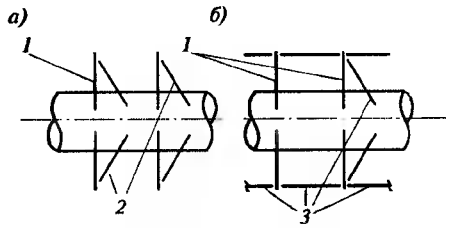


Рис. 2.147. Элементы подопорных конструкций: а — подкосная система; б — связевая система: 1 — кронштейны; 2 — подкосы; 3 — связи

создание системы конструкций, на которые устанавливаются опоры сопутствующих трубопроводов. Такие конструкции принято называть подопорными. Наиболее простая подопорная конструкция — кронштейны на ведущем трубопроводе. Здесь необходимо кроме передачи вертикальной нагрузки обеспечить восприятие горизонтальной нагрузки, вызванной температурным удлинением трубопровода. При незначительных горизонтальных усилиях они могут быть восприняты специально подобранным сечением верхнего пояса кронштейна достаточной жесткости. При больших усилиях необходимы специальные мероприятия — устройство подкосов к каждому кронштейну или создание связевой системы (рис. 2.147).

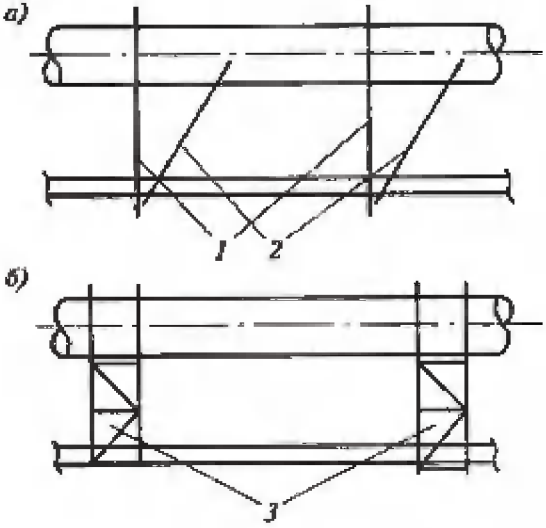


Рис. 2.148. Подвеска сопутствующих трубопроводов: а — система с подкосами; б — система с развитыми подвесками: 1 — плоские подвески; 2 — подкосы; 3 — развитые пространственные подвески

В некоторых случаях одиночные сопутствующие трубопроводы могут опираться на отдельные столики, расположенные на ведущем трубопроводе. Распространено устройство подопорных элементов в виде подвесных конструкций. Аналогично кронштейнам, в зависимости от величины и места приложения приходящихся на них горизонтальных сил, их можно выполнять плоскими с подкосами или системой связей, а также пространственными — развитыми в направлении действия сил (рис. 2.148).

При устройстве продольной связевой системы важнейшим условием является сохранение свободы температурных перемещений ведущего трубопровода.

2.6.5. Назначение и классификация трубной арматуры: запорная, регулирующая и предохранительные устройства

Технологические установки нефтеперерабатывающих заводов, резервуарное и трубопроводное хозяйство заводов снабжены разнообразной арматурой, предназначенной для разобщения оборудования или подключения его к работающей системе, регулирования количества проходящей через трубопровод среды (нефти, нефтепродукта, воды, пара, газа и т. д.) или поддержания в системе давления, не превышающего допустимого.

2.6.5.1. Классификация трубной арматуры

Арматура любого класса включает три основных элемента: корпус, привод и рабочий орган (запорный, регулирующий и др.), состоящий из седла и перемещающегося или поворачивающегося относительно него затвора (золотника).

Арматуру классифицируют по основным признакам:

- по функциональному назначению;
- по условиям работы — давление, температура, агрегатное состояние, химическая активность и токсичность транспортируемой среды, температура и особые свойства (например, взрывоопасность окружающей среды);
- по диаметру условного прохода (номинальный размер арматуры);
- по способу присоединения корпуса к трубопроводу;
- по конструкции корпуса;
- в зависимости от способа герметизации рабочего органа в корпусе;
- в зависимости от конструкции привода рабочего органа.

По назначению арматуру делят на следующие основные классы:

- запорная, предназначенная для полного перекрытия потока среды;
- предохранительная, обеспечивающая частичный выпуск или перепуск рабочей среды при повышении давления до значения, угрожающего прочности системы, а также предотвращающая недопустимый по технологическим соображениям обратный поток среды;
- регулирующая, назначение которой управлять рабочими параметрами потока среды (давлением, расходом, температурой) путем изменения проходного сечения;
- контрольная, определяющая уровень рабочей среды;
- прочая, предназначенная для различных конкретных операций (отвод конденсата, выпуск воздуха из трубопровода и впуск воздуха в него, приемо-раздаточные операции, выпуск подтоварной воды из резервуаров и т. п.).

По условиям работы к арматуре предъявляют следующие требования. Это прежде всего прочность, герметичность и надежность работы, взрывобезопасность и коррозионная стойкость. Требуемая прочность арматуры диктуется в основном рабочим давлением и температурой. Рабочие давления и температуры практически могут иметь любые значения из довольно широких диапазонов в зависимости от технологии конкретных производств. Поэтому с целью стандартизации и унификации арматуры принята следующая система условных давлений.

По величине условного давления арматуру можно разделить на три основные группы:

1) низкого давления на P_y до 1,6 МПа;
2) среднего давления на P_y от 1,6 до 10 МПа;
3) высокого давления на P_y от 10 до 100 МПа.

Кроме того, можно выделить вакуумную арматуру и арматуру сверхвысокого давления (более 100 МПа), которую изготовляют на рабочее давление или вакуум по специальным техническим условиям.

Условное давление P_y является единственным параметром для изготовляемой арматуры, гарантирующим ее прочность и учитывающим как рабочее давление, так и рабочую температуру. Условное давление соответствует допустимому для данного изделия рабочему давлению при нормальной температуре.

До пуска в эксплуатацию арматуру необходимо испытать водой при температуре ниже 100 °С, на прочность и плотность материала – пробным давлением. Это давление также нормировано ГОСТ 356. Для условных давлений до P_y = 20 МПа пробное давление $P_{пр} = 1{,}5P_y$; при более высоких P_y превышение пробного давления над условным постепенно снижается до 25 %.

Рабочей температурой считается наивысшая длительная температура перекачиваемой по трубопроводам среды (без учета кратковременных повышений температуры, допускаемых техническими условиями).

По диаметру условного прохода. Основной параметр арматуры – диаметр условного прохода D_y – номинальный внутренний диаметр трубопровода, на котором устанавливают данную арматуру. Различные типы арматуры при одном и том же условном проходе могут иметь разные проходные сечения (например, полнопроходный шаровой кран, конический кран с трапециевидным проходом и дроссельный игольчатый клапан).

Не следует смешивать диаметр условного прохода с диаметром проходного сечения в арматуре, последний часто меньше D_y (арматура с сужением прохода) или больше D_y (затворы с кольцевым проходным сечением). В то же время условный проход арматуры не совпадает

и с фактическим проходным диаметром трубопровода. Так, трубопровод из трубы размером 325×16 мм имеет фактический внутренний диаметр (без учета допусков) 293 мм, а номинальный диаметр — 300 мм.

По размеру условного прохода различают арматуру:

1) малых проходов ($D_y \leq 40$ мм);
2) средних проходов ($D_y = 50...250$ мм);
3) больших проходов ($D_y > 250$ мм).

По способу присоединения корпуса к трубопроводу арматуру делят на:

1) фланцевую;
2) муфтовую;
3) под приварку и др.

В химической промышленности наиболее распространена фланцевая арматура. Муфтовую арматуру используют на трубопроводах диаметром до 80 мм, предназначенных для транспортирования негорючих и нейтральных сред. Приварную арматуру устанавливают на трубопроводах при повышенных требованиях к плотности соединения.

По конструкции корпуса арматуру подразделяют на:

1) проходную, в которой среда не меняет направления своего движения на выходе по сравнению со входом;
2) угловую, в которой это направление меняется на угол до 90°.

В зависимости от способа герметизации рабочего органа в корпусе различают:

1) сальниковую;
2) сильфонную;
3) мембранную арматуру.

В сальниковой арматуре герметичность сопряжения рабочего органа и корпуса обеспечивается сальниковым устройством, в сильфонной и мембранной – соответственно сильфоном и мембраной.

В зависимости от конструкции привода рабочего органа трубопроводную арматуру разделяют на:

1) автоматически действующую, в которой привод осуществляется самим потоком среды;
2) управляемую, с ручным или механическим (электрическим, пневматическим и др.) приводом.

2.6.5.2. Условные обозначения трубной арматуры

Государственный стандарт предусматривает условные обозначения арматуры, состоящие из наименования, номера конструктивного типа (римская цифра I, II и т. д.) и исполнения (заглавная буква — А, Б, В и т. д.), условного прохода в мм, условного давления в кгс/см^2 и номера

стандарта. Например, вентиль II-А-50-40 ГОСТ 9659. Эти стандартные обозначения часто используются проектировщиками. Однако в каталогах на арматуру, в номенклатуре арматурных заводов, в ведомостях для заказа арматуры и в прейскурантах применяют не стандартные, а отраслевые условные обозначения. Отраслевые обозначения общепромышленной арматуры состоят из ряда цифр и букв (таблица/фигура), например 15с22нж1. Первые две цифры обозначают конструктивный тип арматуры (табл. 2.3), следующие за ними буквы – материал корпуса. (табл. 2.4); цифры после букв — порядковый номер модели (одна, две или три цифры, начинающиеся с 0, 1 или 2); если в этих трех цифрах первая больше 2, она означает тип привода (табл. 2.5). Ручной привод, представляющий собой маховик или рукоятку, не отмечается. Буквы после второй группы цифр означают материал деталей уплотнения (табл. 2.6) или вид внутреннего покрытия корпуса (табл. 2.7). Если уплотнительные поверхности выполнены непосредственно на самом корпусе или затворе, обозначение их отсутствует или применяются буквы «бк» (без колец). Иногда после букв, обозначающих материал уплотнения, стоит еще одна цифра, обозначающая вариант конструктивного исполнения. Например, 15 с22нж1 (соответствующее указанному выше стандартному обозначению: вентиль II-А-50-40 ГОСТ 9659) обозначает: 15 — вентиль, с — стальной, 22 — порядковый номер модели (с ручным приводом-маховиком), нж — с уплотнительными кольцами из нержавеющей стали, 1 — конструктивное исполнение 1.

Условные обозначения арматуры для нефтяной, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности построены по другой системе. Здесь обычно сначала идет ряд букв, обозначающих сокращенное наименование изделия, а затем цифры, указывающие условное давление. Например, СППКР-40 – специальный полноподъемный пружинный (предохранительный) клапан с рычагом для продувки на $P_y = 4$ МПа (40 кгс/см^2). Иногда в обозначение включают еще и условный проход.

Таблица 2.3 — **Отраслевые условные обозначения конструктивных типов арматуры**

Арматура	Условное обозначение
Кран пробно-спускной	10
Кран трубопроводный	11
Запорное устройство указателя уровня	12
Вентиль	13, 14, 15
Клапан обратный подъемный и приемный с сеткой	16
Клапан предохрани тельный	17
Клапан обратный поворотный	19
Регулятор давления	21
Клапан запорный и отсечной	22
Клапан регулирующий	25
Клапан смесительный	27
Задвижка	30, 31
Затвор	32
Конденсатоотводчик	45

Таблица 2.4 — **Условные обозначения материала корпуса арматуры**

Материал корпуса	Условное обозначение
Углеродистая сталь	с
Легированная сталь	лс
Коррозионностойкая (нержавеющая) сталь	нж
Серый чугун	ч
Ковкий чугун	кч
Бронза, латунь	б
Алюминий	а
Монель-металл	мп
Пластмассы (кроме винипласта)	п
Винипласт	вп
Керамика, фарфор	к
Титан	тн
Стекло	ск

Таблица 2.5 — **Условные обозначения типа привода**

Привод	Условное обозначение
Механический с червячной передачей	3
Механический с цилиндрической зубчатой передачей	4
Механический с конической передачей	5
Пневматический	6
Гидравлический	7
Электромагнитный	8
Электродвигательный	9

Таблица 2.6 — **Условные обозначения материала деталей уплотнения**

Материал деталей	Условное обозначение
Бронза, латунь	бр
Монель-металл	мн
Коррозионностойкая (нержавеющая) сталь	нж
Нитрированная (азотированная) сталь	нт
Баббит	бт
Стеллит	ст
Сормайт	ср
Кожа	к
Эбонит	э
Резина	р
Пластмассы (кроме винипласта)	п
Винипласт	вп

Графические обозначения

Графические условные обозначения арматуры в схемах и чертежах регламентированы ГОСТ 2.785 (табл. 2.7). Стандарт не распространяется на изделия основного производства авиационной техники.

Таблица 2.7 — **Условные графические обозначения арматуры общего назначения по ГОСТ 2.785**

Арматура	Обозначение	Арматура	Обозначение
Вентиль (клапан) запорный:		Клапан дроссельный	
проходной		Клапан редукционный	
угловой		Примечание. Вершина треугольника должна быть направлена в сторону повышенного давления.	
Вентиль (клапан) трехходовой		Клапан воздушный автоматический (вантуз)	
Вентиль, клапан регулирующий:		Задвижка	
проходной		Затвор поворотный	
угловой		Кран:	
Клапан обратный (невозвратный):		проходной	
проходной		угловой	
угловой		Кран трехходовой:	
Примечание. Движение рабочей среды через клапан должно быть направлено от белого треугольника к черному		общее обозначение	
Клапан предохранительный:		с Т-образной пробкой	T
проходной		с L-образной пробкой	L
угловой		Кран четырехходовой	

2.6.5.3. *Способы присоединения арматуры к трубопроводу*

Присоединения арматуры к трубопроводу (рис. 2.149) бывают разъемными (фланцевое, муфтовое, цапковое) и неразъемными (сварное и паяное). Наиболее распространено фланцевое присоединение. Преимущества фланцевого присоединения арматуры — возможность многократного монтажа и демонтажа на трубопроводе, хорошая герметизация стыков и удобство их подтяжки, большая прочность и применимость для очень широкого диапазона давлений и проходов. Недостатки фланцевого соединения — возможность ослабления затяжки и потери герметичности со временем (особенно в условиях вибраций), повышенная трудоемкость сборки и разборки, большие габаритные размеры и масса. Эти недостатки фланцев особенно сказываются на трубопроводах больших диаметров, рассчитанных на средние и высокие давления.

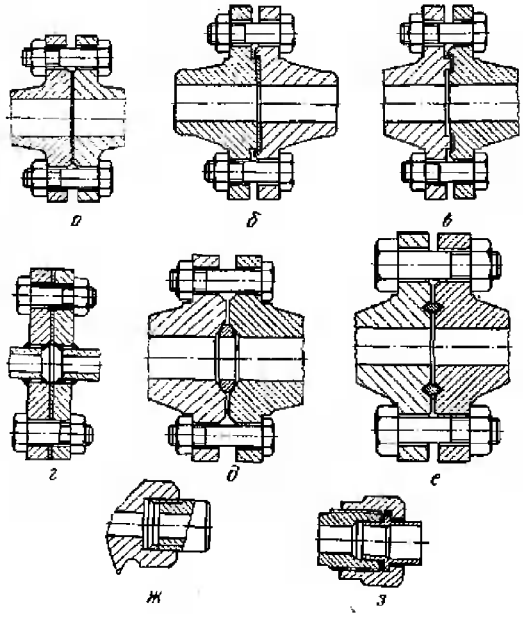


Рис. 2.149. Основные типы присоединения арматуры к трубопроводу:
а — фланцевое (фланцы литые с соединительным выступом и плоской прокладкой); *б* — фланцевое (фланцы стальные приварные встык с уплотнением типа выступ — впадина с плоской прокладкой); *в* — фланцевое (фланцы литые с уплотнением типа шип — паз с плоской прокладкой); *г* — фланцевое (фланцы стальные плоские приварные с плоской прокладкой); *д* — фланцевое (фланцы стальные литые с линзовой прокладкой); *е* — фланцевое (фланцы стальные литые с прокладкой овального сечения); *ж* — муфтовое; *з* — цапковое

При сборке такого соединения затягивают специальным инструментом десятки шпилек большого диаметра. Для затяжки таких фланцевых соединений часто требуется бригада слесарей. С увеличением условного давления и проходного сечения фланцев увеличивается масса как самой арматуры, так и всего трубопровода (с учетом ответных фланцев) и повышается расход металла. В связи с указанными недостатками фланцевых соединений, а также с увеличением диаметров трубопроводов и их рабочих давлений, все большее распространение получает арматура с патрубками под приварку. Такой арматурой, в частности, оснащают магистральные газо- и нефтепроводы.

Преимущества присоединения арматуры к трубопроводу сваркой велики. Это прежде всего полная и надежная герметичность соединения, что особенно важно для трубопроводов, транспортирующих взрывоопасные, токсичные и радиоактивные вещества.

Кроме того, сварное соединение не требует никакого ухода и подтяжки, что очень важно для случаев, где желателен минимум обслуживания. Сварное соединение дает большую экономию металла и снижает массу арматуры и трубопровода. Особенно эффективно применение арматуры с концами под приварку на таких трубопроводах, где сам трубопровод монтируется целиком при помощи сварки.

Недостатком сварных соединений является повышенная сложность демонтажа и замены арматуры, так как для этого ее приходится вырезать из трубопровода.

Для мелкой арматуры, особенно чугунной, наиболее часто применяют муфтовое присоединение. При этом концы арматуры имеют вид муфт с внутренней резьбой. Поскольку для мелкой арматуры фланцы имеют относительно большую массу (часто одного порядка с массой арматуры без фланцев), то применение фланцев в таких условиях ведет к неоправданному увеличению расхода металла. Кроме того, затяжка болтов у фланцевых соединений небольшого диаметра более трудоемка, чем затяжка муфтового соединения, и требует применения специальных тарированных ключей.

Муфтовое соединение используют обычно в литой арматуре, ибо литьем проще всего получить наружную конфигурацию муфты (шестигранник под ключ). В связи с этим основная область применения муфтовых соединений – арматура низких и средних давлений. Для мелкой арматуры высоких давлений, которую обычно изготовляют из поковок или проката, чаще всего применяют цапковое соединение с наружной резьбой под накидную гайку.

Фланцевые соединения трубопроводов и арматуры, рассчитанные на условное давление 1...20 МПа, стандартизованы. При этом стандартными являются типы фланцев, их присоединительные размеры, конструкции, исполнительные размеры и технические требования. В особых, технически обоснованных случаях (при ударной или повышенной нагрузке, кратковременности срока службы, специфических свойствах среды — токсичности, взрывоопасности, химической агрессивности и др.) стандартом разрешается изготовление фланцев по отраслевым нормалям или чертежам, отступающим от Государственного стандарта, но с обязательным выполнением присоединительных размеров.

Фланцы, как правило, выполняют круглыми. Исключение составляют только чугунные фланцы, стягиваемые четырьмя болтами, рассчитываемые на давление P_y не выше 4,0 МПа. Их допускается выполнять квадратными.

Стандартные фланцы арматуры разделяют на несколько типов по конструкции прокладочного соединения. Простейший из них — с гладкой лицевой поверхностью (с соединительным выступом или без него), незащищенного типа, без выточки под прокладку. Эти фланцы наиболее просты для монтажа и демонтажа арматуры и для замены прокладок, однако герметичность создаваемого ими соединения наименее надежна.

Фланцы, рассчитанные на высокие давления (от 4 до 20 МПа) применяют с зубчатыми стальными прокладками, на низкие — с мягкими или имеющими мягкую сердцевину прокладками. Для защиты мягких прокладок от выбивания давлением рабочей среды в арматуре применяют фланцы с впадиной под прокладку. Ответные фланцы при этом выполняют с выступом, так что снаружи прокладки фланцы образуют защищающий ее замок. Такие фланцы применяют с мягкими прокладками или металлическими, имеющими мягкую сердцевину.

Третий тип фланцев арматуры, рассчитанный на такие же прокладки, что и предыдущий, – фланцы с пазом под прокладку. Ответные фланцы имеют шип. Таким образом, прокладка защищена замком фланцев как снаружи, так и изнутри, что повышает надежность соединения. Однако монтаж, демонтаж арматуры и замена прокладок здесь несколько затруднены по сравнению с фланцами первого типа.

2.6.5.4. Задвижки

К задвижкам относят запорные устройства, в которых проход перекрывается поступательным перемещением затвора в направлении, перпендикулярном движению потока транспортируемой среды. Задвижки широко применяют для перекрытия потоков газообразных или жидких сред в трубопроводах с диаметрами условных проходов от 50 до 2000 мм при рабочих давлениях 0,4...20 МПа и температурах среды до 450 °С. Иногда задвижки изготовляют и на более высокие давления.

Они ставятся на прямых участках трубопроводов и в простейшем случае представляют собой шиберы, разобщающие трубопровод на две части. Перемещением шибера перпендикулярно оси трубопровода можно достигнуть разной степени разобщенности, вплоть до полного перекрытия трубы. От способа полного перекрытия потока зависит конструкция запирающего органа (шибера) и, следовательно, всей задвижки.

На рис. 2.150 представлены два способа уплотнения шибера

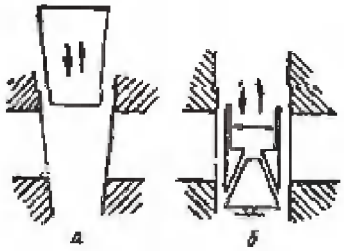


Рис. 2.150. Способы уплотнения шибера: а — клиновой; б — параллельный

В первом случае шибер имеет форму клина, а по обе стороны от него в корпусе задвижки имеются наклонно расположенные седла, на которые при полном опускании шибер целиком садится своими поверхностями. Привалочные поверхности клина скошены соответственно седлам в корпусе. Плотность обеспечивается за счет сильного прижатия клина к седлам; такие задвижки носят название клиновых. Во втором случае шибер составной; он состоит из двух плашек, которые после опускания посредством кинематической пары клин–клин расходятся и прижимаются к седлам внутри корпуса; такие задвижки носят название параллельных. Параллельные задвижки обычно бывают чугунными.

Малое гидравлическое сопротивление задвижек делает их особенно ценными при применении на трубопроводах, через которые среда постоянно движется с большой скоростью, например для трубопроводов большого диаметра.

В сравнении с другими видами запорной арматуры задвижки имеют следующие преимущества: незначительное гидравлическое сопротивление при полностью открытом проходе; отсутствие поворотов потока рабочей среды; возможность применения для перекрытия потоков среды большой вязкости; простота обслуживания; относительно небольшая строительная длина; возможность подачи среды в любом направлении.

Наиболее целесообразны и экономически оправданы проектирование и изготовление задвижек с диаметрами условных проходов более 300...400 мм, так как при этом их габаритные размеры, масса и стоимость меньше аналогичных показателей кранов и вентилей.

К недостаткам задвижек следует отнести их относительно большую высоту, поэтому в тех случаях, когда затвор в соответствии с технологическим процессом большую часть времени должен быть закрыт, а открывается он редко, в целях экономии места при $D_y \leq 200$ мм, как правило, применяют вентили. Это особенно наглядно видно, когда трубопроводы располагаются в несколько этажей.

Недостатки, общие для всех конструкций задвижек, следующие: невозможность применения для сред с кристаллизующимися включениями, небольшой допускаемый перепад давлений на затворе (по

сравнению с вентилями), невысокая скорость срабатывания затвора, возможность получения гидравлического удара в конце хода, большая высота, трудности ремонта изношенных уплотнительных поверхностей затвора при эксплуатации.

По сравнению с другими видами запорной арматуры, применяемой для перекрытия потоков рабочей среды в трубопроводах с небольшими диаметрами условных проходов (менее 200 мм), задвижки имеют большую массу, габаритные размеры и, следовательно, большую стоимость.

Рабочая полость задвижки (рис. 2.151), в которую подается транспортируемая под давлением среда, образуется корпусом *3* и верхней крышкой *7*. Герметизируется эта полость при помощи прокладки *5*, которая прижимается крышкой к корпусу. Корпус задвижки представляет собой цельную, литую или сварную конструкцию. Как правило, он имеет высоту, равную двум диаметрам перекрываемого прохода. На корпусе, симметрично оси шпинделя, располагаются два патрубка, которыми задвижка присоединяется к трубопроводу. Присоединение может быть либо сварным, либо фланцевым.

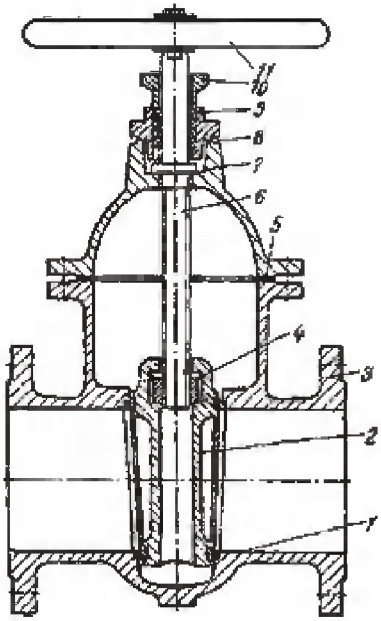


Рис. 2.151. Задвижка:
1 — седло; 2 — затвор; 3 — корпус; 4 — ходовая гайка; 5 — уплотнительная прокладка; 6 — шпиндель; 7 — верхняя крышка; 8 — кольцевая прокладка; 9 — сальник; 10 — нажимная втулка; 11 — маховик

Внутри корпуса имеются два кольцевых седла *1* и затвор *2*, который в данном случае представляет собой клин с наплавленными уплотнительными кольцевыми поверхностями. В закрытом положении уплотнительные поверхности затвора прижимаются к рабочим поверхностям колец корпуса от привода.

Иногда уплотнительные поверхности получают непосредственно при обработке корпуса. Однако такое конструктивное решение вряд ли может быть приемлемым для всех задвижек, так как при износе этих поверхностей проще и дешевле заменить сменные седла, чем заново обработать корпус при эксплуатации. Уплотнительные поверхности седел и затвора с целью уменьшения износа и усилий трения,

возникающих при перемещении затвора, обычно изготавливают из материалов, отличающихся от материала корпуса, путем запрессовки, что позволяет их менять в процессе эксплуатации.

В верхней части затвора *2* закреплена ходовая гайка, в которую ввинчен шпиндель 6, жестко соединенный с маховиком. Система винт-гайка служит для преобразования вращательного движения маховика (при открывании или закрывании задвижки) в поступательное перемещение затвора.

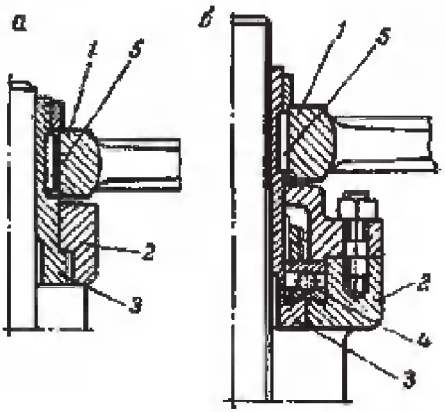


Рис. 2.152. Конструкции опоры втулки маховика: а — скольжения; б — качения; 1 — маховик; 2 — крышка задвижки; 3 — ходовая гайка; 4 — подшипник качения; 5 — шпонка

На рис. 2.152 показаны различные конструкции опоры втулки маховика. Опоры качения применяют для задвижек больших диаметров и при механизированном приводе, который создает возможность дистанционного управления задвижками.

При перекрытии прохода от одностороннего давления среды возникают довольно значительные усилия, действующие на затвор, которые передаются на уплотнительные поверхности седла. Величина этих усилий зависит от перепада давлений рабочей среды в трубопроводе до и после задвижки и от величины удельных давлений на уплотнительных поверхностях затвора и седел, которую надо обеспечить для герметичного перекрытия потока рабочей среды при заданном рабочем давлении в трубопроводе. Система винт-гайка – наиболее рациональная, так как она позволяет получить компактный и простой по конструкции привод с поступательным движением выходного элемента. Она также позволяет получить поступательное движение привода с большим усилием в направлении хода. Кроме того, поскольку такая конструкция является самотормозящей, она практически исключает возможность самопроизвольного перемещения затвора при отключении привода, что весьма важно для запорной арматуры при эксплуатации.

Недостатком этой системы в данном конкретном случае следует считать то, что пара винт-гайка находится в среде, протекающей через рабочую полость задвижки.

Среда смывает смазку, отсюда повышенный износ пары. Кроме того, такую конструкцию можно применять не на всех средах.

Обычно затвор помещают целиком в рабочей среде, даже тогда, когда проход полностью открыт (см. рис. 2. 151). Уплотнение в месте выхода шпинделя из рабочей полости задвижки обеспечивается по диаметру шпинделя сальниковым устройством *9*, препятствующим утечке рабочей среды в атмосферу. Конструкция сальникового устройства аналогична конструкциям в вентилях и регулирующих клапанах. Набивка сальника, как правило изготовленная из пропитанного в целях снижения коэффициента трения графитом асбестового шнура, поджимается при помощи нажимной втулки *10*. Корпус сальника крепится к верхней крышке *7*. Место разъема уплотняется кольцевой прокладкой *8*.

Классификация задвижек

Задвижки классифицируют по различным признакам, связанным с конкретными условиями эксплуатации, по химическому составу рабочей среды и ее параметрам. Разделяют задвижки по материалу, из которого изготовлены корпус (из нержавеющей, углеродистой стали и чугуна) или затвор, а также по величине рабочих давлений, температурам рабочих сред, типу привода и т. д.

Классификации такого рода являются неполными, так как они не учитывают особенностей конструкций, позволяющих, помимо работы определенных средах, отвечать ряду требований, предъявляемых к задвижкам в эксплуатации, и помещают в один класс множество совершенно непохожих по своим данным типов задвижек.

По конструкции затвора конструкции задвижек могут быть объединены по основным типам:

— клиновые: с цельным, упругим или составным клином;
— параллельные: однодисковые и двухдисковые.

По площади прохода и площади сечения входных патрубков. В ряде конструкций задвижек, предназначенных для работы при высоких перепадах давления на затворе, для уменьшения усилий, необходимых для открывания и закрывания прохода, площадь прохода выполняют несколько меньше площади сечения входных патрубков. По этому признаку задвижки могут быть классифицированы на:

— полнопроходные (диаметр прохода задвижки равен диаметру трубопровода);
— с суженным проходом.

В зависимости от конструкции системы винт-гайка и ее расположения (в среде или вне среды) задвижки могут быть:

— с выдвижным;
— с невыдвижным шпинделем.

Клиновые задвижки

К клиновым относятся задвижки, затвор которых имеет вид плоского клина.

В задвижках этого типа седла и их уплотнительные поверхности параллельны уплотнительным поверхностям затвора и расположены под некоторым углом к направлению перемещения затвора. Затвор в задвижках этого типа обычно называют «клином». Преимущества таких задвижек: повышенная герметичность прохода в закрытом положении, а также относительно небольшая величина усилия, необходимого для обеспечения уплотнения. Так как угол между направлением усилия привода и усилиями, действующими на уплотнительные поверхности затвора, близок к 90°, то даже небольшая сила, передаваемая шпинделем, может вызвать значительные усилия в уплотнении.

К недостаткам задвижек этого типа можно отнести необходимость применения направляющих для перемещения затвора, повышенный износ уплотнительных поверхностей затвора, а также технологические трудности получения герметичности в затворе.

Задвижки с цельным клином. Примером задвижки этого типа может служить задвижка с выдвижным шпинделем (рис. 2.153). Она состоит из литого корпуса *1*, в который ввинчены уплотнительные седла *2*. Как правило, их изготавливают из легированных, износостойких сортов стали. Вместе с корпусом отлиты, а затем механически обработаны направляющие *3* для фиксации направления перемещения затвора (клина).

Клин *4* имеет две кольцевые уплотнительные поверхности и шарнирно через сферическую опору подвешен к шпинделю *5*. Верхняя крышка *6* соединяется с корпусом посредством болтов или шпилек *7*. Для центровки крышки по отношению к корпусу в последней имеется кольцевой выступ, который входит в проточку корпуса. Уплотнение между крышкой и корпусом обеспечивается прокладкой *8*, которая закладывается в проточку корпуса. Для предотвращения перекосов шпинделя в верхнюю часть крышки запрессовывается направляющая втулка *9*.

Сальниковое устройство состоит из набивки, помещенной в проточке корпуса, кольцевой нажимной втулки и фланца *11*. Сальниковое устройство уплотняется нажимным фланцем *11*.

На крышке укреплен бугель *12*, на котором расположена ходовая гайка *13*, обычно изготавливаемая из антифрикционных сплавов. Маховик жестко соединен с ходовой гайкой.

При вращении маховика гайка заставляет шпиндель и связанный с ним клин подниматься или опускаться. В конструкции соединения за-

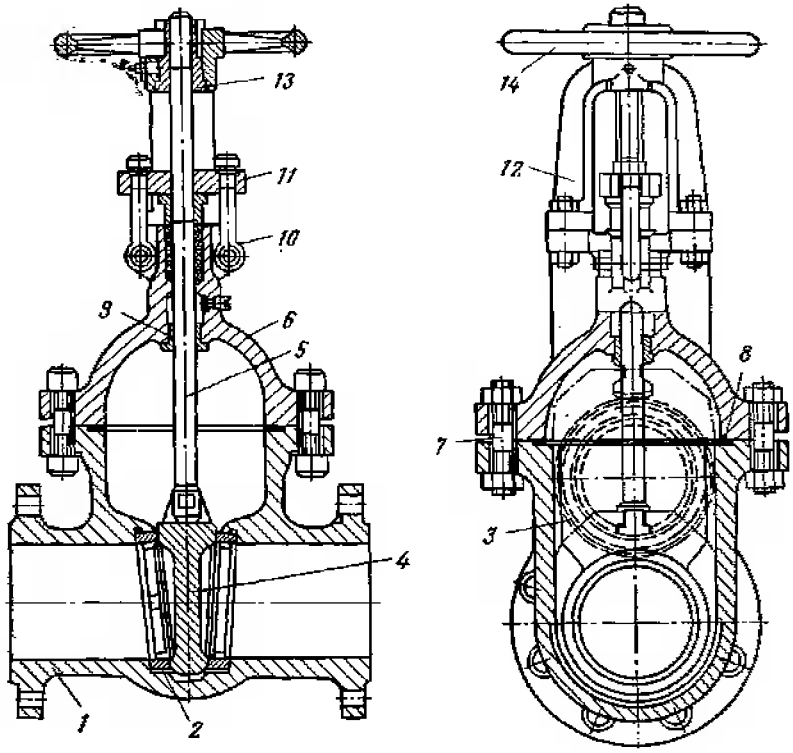


Рис. 2.153. Полнопроходная задвижка с цельным клином:
1 — корпус; 2 — седло; 3 — направляющая движения клина; 4 — клин; 5 — шпиндель; 6 — верхняя крышка; 7 — шпилька; 8 — уплотнительная прокладка; 9 — направляющая втулка; 10 — сальник; 11 — нажимной фланец; 12 — бугель; 13 — гайка; 14 — маховик

твора (клина) со шпинделем клин может перемещаться в направлении, перпендикулярном оси шпинделя. При этом в конечном положении клин свободно входит в пространство между седлами даже при несовпадении оси шпинделя с осью симметрии затвора. Применение подобного соединения несколько удешевляет изготовление задвижек и облегчает их монтаж после ремонта в условиях эксплуатации.

Задвижку с цельным клином широко применяют, так как ее конструкция проста и, следовательно, имеет небольшую стоимость в изготовлении. Цельный клин, представляющий собой весьма жесткую конструкцию, достаточно надежен в рабочих условиях и может быть применен для перекрытия потоков при довольно больших перепадах давления на затворе.

Однако нельзя не отметить ряд существенных недостатков этой конструкции, к которым относятся повышенный износ уплотнительных по-

верхностей, потребность в индивидуальной пригонке седел и клина при сборке для обеспечения герметичности (это полностью исключает взаимозаменяемость клина и седел и усложняет ремонт), возможность заедания клина в закрытом положении в результате износа, коррозии или под действием температуры (при этом открыть задвижку иногда бывает невозможно); потребность в приводах с большим пусковым моментом.

Чтобы избежать заедания, уплотнительные поверхности клина и седел изготавливают из разнородных материалов.

Задвижки с цельным клином выпускают как с выдвижным, так и с невыдвижным шпинделем.

Конструкция затвора ***задвижек с упругим клином*** обеспечивает лучшее уплотнение прохода в закрытом положении без индивидуальной технологической подгонки, так как затвор выполнен в виде разрезанного (или полуразрезанного) клина, обе части которого связаны между собой упругим (пружинящим) элементом. Под действием усилия прижатия, которое передается через шпиндель, в закрытом положении последний может изгибаться в пределах упругих деформаций, обеспечивая плотное прилегание обоих уплотнительных поверхностей клина к седлам.

Такая конструкция затвора весьма перспективна, так как, имея преимущества затвора с цельным клином, задвижка с упругим клином исключает ряд ее недостатков. В задвижке с упругим клином взаимозаменяемы затворы и повышена надежность при высоких температурах (вследствие уменьшения опасности неравномерного теплового расширения, приводящего к заклиниванию затвора). Однако опасность заклинивания в закрытом положении все-таки полностью не устранена.

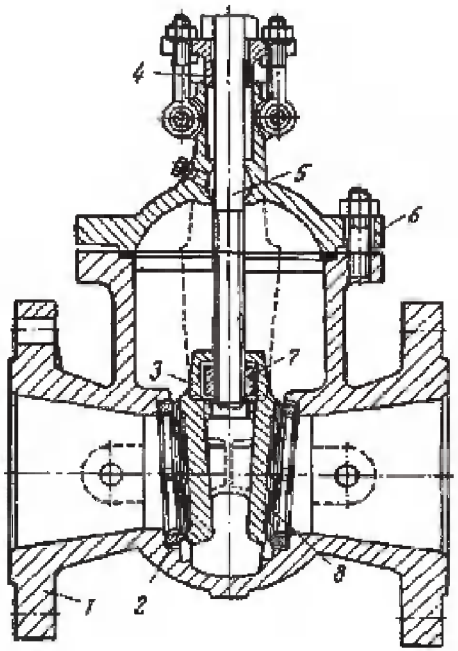


Рис. 2.154. Задвижка с суженным проходом и упругим клином:
1 — корпус; 2 — седло; 3 — затвор; 4 — стойка; 5 — шпиндель; 6 — верхняя крышка; 7 — ходовая гайка; 8 — ребро

В задвижке с упругим клином (рис. 2.154) затвор *3* представляет собой разрезанный

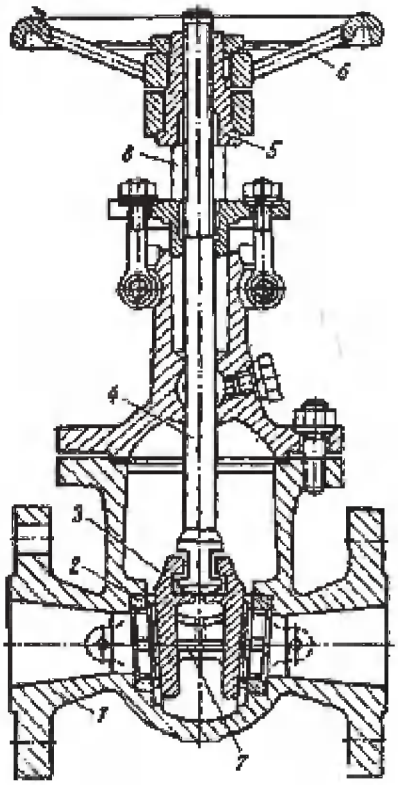


Рис. 2.155. Задвижка с упругим клином и выдвижным шпинделем:
1 — корпус; 2 — седло; 3 — затвор; 4 — шпиндель; 5 — ходовая гайка; 6 — маховик; 7 — клин; 8 — стойка

клин с упругим ребром *8*, которое позволяет уплотнительным поверхностям клина поворачиваться относительно друг друга на некоторый угол, что обеспечивает лучшее прилегание к уплотнительным поверхностям седел. Эта особенность упругого клина исключает необходимость индивидуальной технологической подгонки уплотнения и уменьшает опасность заклинивания. Задвижки этого типа изготовляют как с невыдвижным шпинделем, так и с выдвижным (рис. 2.155).

Усилие приводов при открывании таких задвижек несколько больше, чем у задвижек с цельным клином, зато герметичность затвора намного выше.

Задвижки с составным клином называемые ***двухдисковыми***, как правило, применяются тогда, когда требуется весьма высокая степень герметичности затвора при закрытом положении задвижки. Поэтому применяют подобные конструкции в весьма ответственных случаях (когда по требованиям технологического процесса пропуск среды через затвор исключен).

Несмотря на сложность конструкции и, следовательно, высокую стоимость, а также нежесткий затвор, эти задвижки имеют явные преимущества перед другими типами задвижек: незначительный износ уплотнительных поверхностей затвора и седел; высокая герметизация прохода в закрытом положении; меньшее усилие привода, необходимое для закрытия задвижки.

Обычно затвор в задвижках подобного типа состоит из двух плоских дисков, между которыми закладывается разжимной элемент, выполненный в виде шара или грибка, иногда связанный со шпинделем. Сила уплотнения обеспечивается составляющими усилиями привода,

нормальными к внутренним поверхностям дисков и приложенными в точке или по линии касания рабочей поверхности разжимного элемента и внутренних поверхностей дисков.

Однако в двухдисковых задвижках предъявляются повышенные требования к величине люфта в резьбовой системе ходовая гайка-шпиндель, так как от нее существенно зависит надежность герметичного перекрытия прохода.

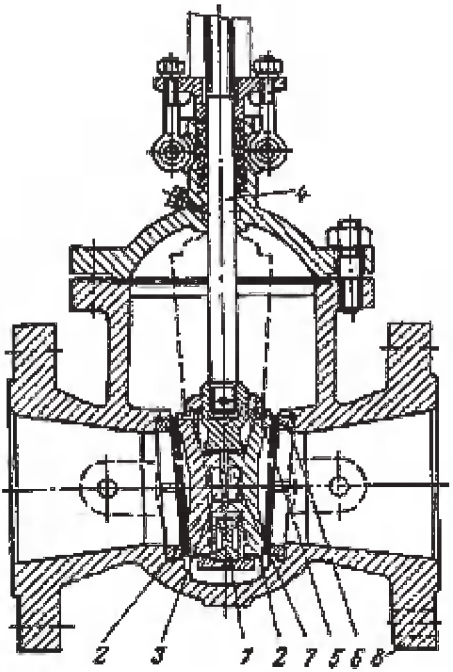


Рис. 2.156. Задвижка с составным клином и выдвижным шпинделем:
1 — внутренний диск; 2 — диск; 3 — подпятник; 4 — шпиндель; 5 — обойма; 6 — седло; 7 — разжимной грибок; 8 — корпус

Затвор задвижки с составным клином (рис. 2.156) состоит из двух дисков *2*, между которыми размещен разжимной элемент *7*, выполненный в виде грибка с шаровой поверхностью. Грибок упирается в подпятник *3*, закрепленный на другом диске. Во избежание распада диски при открывании прохода размещают в обойме *5*. Усилие от нажатия шпинделя *4* передается при помощи внутреннего диска *1*.

Параллельные задвижки

Отсутствие трения уплотнительных поверхностей на всем пути движения затвора позволяет в двухдисковых задвижках уплотнить проход с помощью эластичных колец, смонтированных на дисках затвора.

В параллельных задвижках уплотнительные поверхности седел параллельны друг другу и расположены перпендикулярно к направлению потока рабочей среды. Затвор в параллельных задвижках обычно называют «диском», «шибером» или «ножом».

Задвижки такого типа также достаточно часто встречаются в эксплуатации. Преимуществами этой конструкции являются простота изготовления затвора, легкость сборки и ремонта, отсутствие заедания затвора в полностью закрытом положении.

Зато параллельные задвижки имеют существенные недостатки: большой расход энергии на закрывание и открывание, вызванный тем, что на

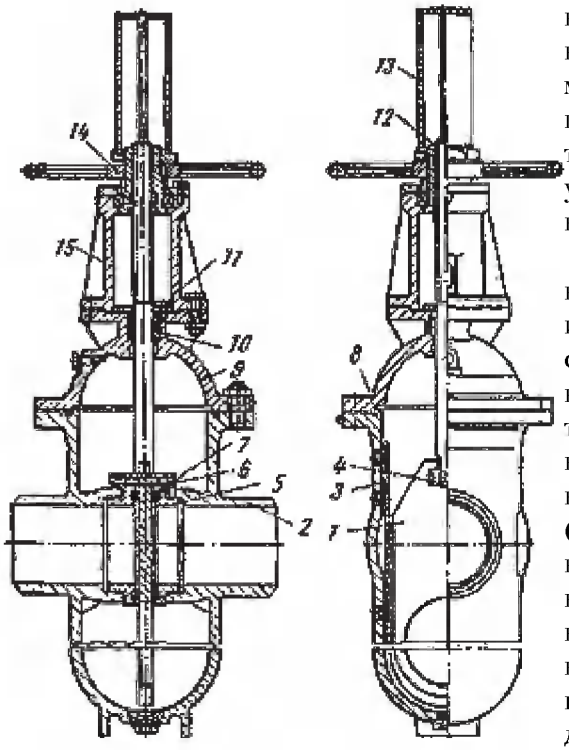


Рис. 2.157. Параллельная однодисковая задвижка:
1 — шибер; 2 — патрубок; 3— корпус; 4 — узел крепления шпинделя и шибера; 5 — седло; 6 — шпилька; 7 — уплотнительное кольцо; 8 — прокладка; 9 — верхняя крышка; 10 — набивка сальника; 11 — нажимная планка; 12 — шпиндель; 13 — кожух; 14 — выходной элемент привода; 15 — стойка

всем пути движения привод преодолевает трение между уплотнительными поверхностями седел и затвора; значительный износ уплотнительных поверхностей.

Однодисковая задвижка (рис. 2.157) состоит из литого корпуса *3* с патрубками *2*. В корпус ввинчены два седла *5*, изготовленных из легированной стали и застопоренных шпильками *6*. Затвор (шибер) *1*, выполненный в виде щита со скругленным концом, имеет в нижней части отверстие, равное диаметру прохода, которое при закрытии задвижки смещается вниз; проход перекрывается глухой частью шибера. Затвор связан со шпинделем *12*, который приводится в движение маховиком. Сверху внутренняя полость задвижки ограничивается верхней крышкой *9*, на которой закреплены стойка *15* и выходной элемент привода *14*. Для герметизации прохода на седлах укреплены уплотнительные кольца *7*. Шпиндель связан с шибером *1* при помощи узла крепления *4*. Как и в обычных конструкциях задвижек с выдвижным шпинделем, верхний конец шпинделя защищен от загрязнения кожухом *13*, имеющим указатель положения. Крышка в верхней части имеет набивку сальника *10*.

Оригинальна конструкция шиберной задвижки Dezurik (рис. 2.158). Литой бесфланцевый корпус *4*, снабженный ребрами жесткости *8*, имеет небольшую массу и малую строительную длину. В отличие от задвижки, описанной выше, шибер *2* не имеет отверстия. Своим верхним концом он соединен со шпинделем *9*. На шпинделе нарезана двухзаходная трапецеидальная резьба, что уменьшает износ и сокращает время, не-

обходимое для открывания или закрывания задвижки. Ходовая гайка *10*, изготавливаемая из антифрикционного материала, размещается в верхней части бугельной стойки *6*. К ней жестко крепится маховик *11*.

Проточная часть задвижки футеруется нержавеющей сталью. К этой футеровке привариваются, а затем механически обрабатываются направляющие *7* шибера. В нижней части расположен фиксатор, который поджимает шибер к седлу *1*. Поскольку сальник *5* уплотняет весь шибер по периферии, а не шпиндель, как обычно, кольца сальниковой набивки покрыты пластиком. Это снижает потери на трение шибера о набивку.

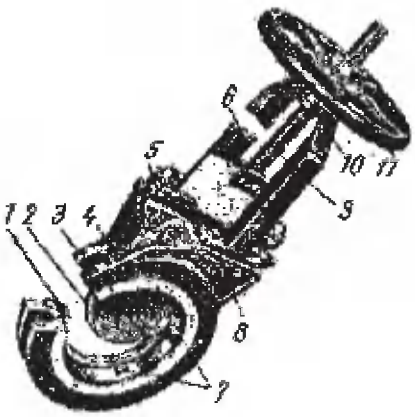


Рис. 2.158. Шиберная задвижка Dezurik:
1 — седло; 2 — шибер; 3 — футеровка; 4 — корпус; 5 — сальник; 6 — бугельная стойка; 7 — направляющая и фиксатор шибера; 8 — ребро жесткости; 9 — шпиндель; 10 — ходовая гайка; 11 — маховик

В закрытом положении шибер давлением среды прижимается к профилированному седлу *1*. Такая несимметричность затвора требует установки задвижки на трубопроводе в строго определенном положении, в соответствии с направлением потока среды. В паз седла иногда помещают уплотнительные манжеты из различных эластичных материалов, например неопрена (для щелочных сред).

Описанная конструкция задвижки очень компактна, занимает мало места в технологической линии, надежна в эксплуатации и несложна при ремонте и обслуживании.

Однодисковые (шиберные) параллельные задвижки применяют тогда, когда не требуется высокой герметичности прохода. Жесткая конструкция затвора позволяет использовать их для довольно больших рабочих давлений и температур рабочей среды. Корпус задвижек достаточно простой конструкции. Однако эти задвижки имеют недостатки: трудность достижения полной герметизации прохода в закрытом положении; большая величина износа уплотняющих кромок; потребность в более тщательной сборке затвора; большой момент привода, необходимый для перемещения затвора на всю длину хода.

Шиберные задвижки достаточно легко обслуживаются и ремонтируются. Величину износа зачастую очень легко скомпенсировать при ремонте смещением (вывертыванием) седел. Шиберные задвижки выпускают как с выдвижными, так и с невыдвижными шпинделями.

Двухдисковые параллельные задвижки обеспечивают достаточно хорошее уплотнение в затворе в закрытом положении.

Как и задвижки с составным клином, их применяют, когда требуется надежная герметизация.

Двухдисковые параллельные задвижки имеют много преимуществ перед шиберными: почти полное отсутствие износа уплотнительных поверхностей дисков и седел корпуса; высокая степень герметизации прохода в закрытом положении; меньшее усилие (на маховике или приводе) при закрывании. Однако одновременно за счет усложнения конструкции затвора такие задвижки имеют и недостатки, ограничивающие их применение: нежесткая конструкция затвора; потребность в направляющих движения затвора, что усложняет конструкцию и технологию обработки корпусов.

Обычно затвор в параллельных двухдисковых задвижках состоит из двух плоских дисков, между которыми закладывается разжимной элемент. Нижняя часть затвора в закрытом положении не может упереться в седло, поэтому находят новые конструктивные решения.

Схема одной из наиболее распространенных конструкций затвора для задвижек с выдвижным шпинделем приведена на рисунке 2.159*а*. Затвор состоит из двух дисков *1*, между которыми помещен разжимной элемент *2*, имеющий форму грибка, узкая часть которого направлена вниз. В конце хода затвора грибок *2* упирается в корпус *6* и диск *1* с профилированной частью грибка прижимаются к седлам 5 корпуса, герметизируя проход. В момент открывания задвижки шпиндель *3* вытягивает диски из контакта с седлами, диски *1* разжимаются и грибок *2* опускается. При этом диски сходятся и дальнейшее движение осуществляется без трения между затворами и седлами. Если задвижка имеет невыдвижной шпиндель, то в качестве разжимающего элемента применяют систему, состоящую из двух грибков, симметрично расположенных относительно оси шпинделя (рис. 2.159*б*).

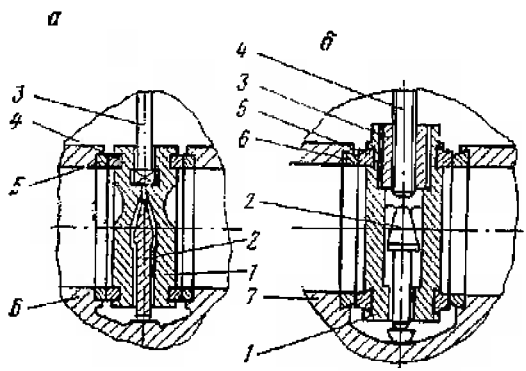


Рис. 2.159. Затвор двухдисковых параллельных задвижек: *а*) с выдвижным шпинделем: *1* — диск; 2 — грибок; *3* — шпиндель; *4* — уплотнительное кольцо; *5* — седло; *6* — корпус; *б*) с невыдвижным шпинделем: *1* — диск; *2* — грибок; *3* — ходовая гайка; *4* — шпиндель; *5* — уплотнительное кольцо; *6* — седло; *7* — корпус

Для равномерного распределения усилия уплотнения диски *1* изготовляют достаточно массивными, и при этом они могут смещаться на направляющих.

Сложность изготовления задвижек с металлическими уплотнительными поверхностями затворов, для которых требуется монтаж седел, притирка уплотнительных поверхностей затвора, обеспечение соосностей, высокая точность изготовления направляющих и т. п., заставляет иногда при низких температурах транспортируемых сред и невысоких рабочих давлениях применять более простую и экономичную конструкцию задвижек с уплотнительными поверхностями затвора, изготовленными из эластичного уплотняющего материала — резины, фторопласта и др. В таких задвижках, как правило, седел нет. В качестве уплотнения используют механически обработанные поверхности корпуса. Затвор (рис. 2.160) выполнен в виде двух дисков *2*, подвешенных на резьбовой втулке *3*. Диски облицованы эластичным материалом. Проход уплотняют по обработанным поверхностям корпуса *1*. Проход герметизируют в закрытом положении нажатием клиновыми выступами резьбовой втулки, которые вместе со втулкой смещаются вниз при вращении шпинделя *4*. Уплотнение по периферии дисков в нижней их части обеспечивается за счет осевого усилия шпинделя.

Иногда рабочую полость задвижек, работающих в агрессивных средах, покрывают слоем пластмасс, нанесенных распылением или футеровкой. При этом также получают достаточно надежную герметичность прохода.

Конструкция затвора с эластичным уплотнением позволяет отказаться от притирки и чистовой обработки уплотнительных поверхностей корпуса и дисков, а также обеспечивает взаимозаменяемость затвора, что особенно важно при организации крупносерийного производства. Собранный затвор без каких-либо дополнительных операций можно установить в любом корпусе соответствующего прохода с гарантированной герметичностью.

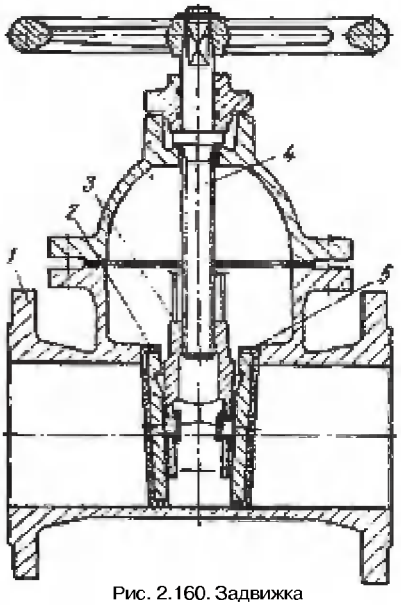


Рис. 2.160. Задвижка с эластичным уплотнением прохода:
1 — корпус; 2 — диск; 3 — резьбовая втулка; 4 — шпиндель; 5 — уплотнение

Это является важным преимуществом задвижек с эластичным уплотнением. Кроме того, задвижки такой конструкции имеют более низкую стоимость и могут работать в средах, содержащих абразивные частицы. Обслуживание задвижек также является достаточно простым: для ремонта достаточно заменить покрытия дисков.

Однако долговечность затвора задвижек такого типа невысока. Эластичный материал при частых закрытиях изнашивается, при старении на его поверхности появляются трещины и изъязвления, особенно при высоких температурах транспортируемой среды. Поэтому для облегчения ремонта нередко в комплект поставки с задвижкой входят запасные либо диски (если уплотнительный материал нанесен распылением), либо сменные эластичные уплотнения.

Размещение системы винт-гайка в задвижке в идеальном случае должно было бы обеспечивать одновременно компактность задвижки и легкий доступ к резьбовой паре для подачи смазки и проведения текущего ремонта без разборки.

С точки зрения компактности, предпочтительнее размещать ходовую гайку непосредственно на затворе. При этом шпиндель совершает только вращательное движение, и поэтому задвижка имеет минимальную высоту, определяемую только ходом затвора и длиной сальника. Такая конструкция задвижек получила название ***задвижки с невыдвижным шпинделем***. Они достаточно широко распространены.

Однако такое конструктивное решение имеет недостатки: резьбовая пара находится непосредственно под воздействием рабочей среды; ухудшается работа сальника; доступ для осмотра и ремонта системы винт-гайка затруднен.

Работа резьбовой пары непосредственно в рабочей среде практически исключает применение задвижек с невыдвижным шпинделем как на агрессивных средах из-за опасности появления коррозии и связанным с ней разрушением или заеданием пары, так и на трубопроводах с высокой температурой рабочей среды вследствие того, что за счет неравномерного теплового расширения шпинделя и гайки возможно заедание резьбы. Все это существенно снижает надежность резьбовой пары, увеличивает ее износ, что в конечном счете приводит к уменьшению гарантированного срока службы задвижки. В свою очередь вращательное движение шпинделя увеличивает износ сальниковой набивки, что снижает надежность сальника, и поэтому в зависимости от диаметра шпинделя и скорости его вращения иногда следует применять специальные набивочные материалы.

Размещение системы винт-гайка в рабочей среде в условиях эксплуатации также весьма невыгодно, так как для ремонта пары требу-

ется перекрывать трубопровод, спускать рабочую среду и разбирать задвижки. Кроме того, из-за отсутствия возможности подать смазку непосредственно на трущиеся поверхности винтовой пары увеличиваются усилия, необходимые для перемещения затвора.

Учитывая недостатки задвижек с невыдвижным шпинделем, стали применять конструкции, в которых ходовая гайка закреплена на стойке или непосредственно в приводе, т.е. вне рабочей полости корпуса. В этих конструкциях шпиндель совершает только поступательное движение и перемещается вместе с затвором, как бы «выдвигаясь» из задвижки. В ***задвижках с выдвижным шпинделем*** исключены недостатки, связанные с воздействием рабочей среды. Поступательное движение шпинделя обеспечивает наилучший режим работы сальникового уплотнительного устройства. Доступ для осмотра и ремонта резьбовой пары удобен. Такая конструкция задвижек позволяет заменять изношенную ходовую гайку, не демонтируя задвижку, а иногда и не останавливая процесс. Кроме того, предусмотрена возможность качественной смазки трущихся частей.

Тем не менее в конструкциях с выдвижным шпинделем имеются некоторые недостатки, например увеличение высоты задвижки (за счет выхода шпинделя). Кроме того, необходимость каким-либо способом защищать от загрязнения и коррозии выступающую резьбовую часть шпинделя, а также предохранять шпиндель от механических повреждений или ударов, которые могут разрушить резьбу. Помимо этого, при монтаже над задвижкой приходится предусматривать свободное место, что не очень удобно при ее установке на одном из пересекающихся трубопроводов.

2.6.5.5. Вентили

Для перекрытия потоков в трубопроводах с небольшими условными проходами (до 250 мм) и высокими перепадами давлений наряду с клапанами широко применяют вентили. Изготовление вентилей экономически целесообразно, так как их габаритные размеры, масса и стоимость при малых условных диаметрах ниже, чем аналогичных задвижек.

К вентилям относят запорную арматуру с поступательным перемещением затвора в направлении, параллельном потоку транспортируемой среды. Затвор перемещается, как правило, при помощи системы винт – ходовая гайка. Если к надежности и герметичности перекрытия прохода предъявляются высокие требования, широко применяют вентили для перекрывания потоков газообразных или жидких сред в трубопроводах с диаметрами условных проходов до 300 мм (а в не-

которых случаях и до 400 мм) при рабочих давлениях до 250 МПа и температурах сред от –200 до +450 °С.

Иногда, в отличие от задвижек и кранов, на базе вентилей достаточно просто могут быть созданы дросселирующие устройства с любой расходной характеристикой.

По сравнению с другими видами запорной арматуры вентили имеют следующие преимущества: возможность работы при высоких перепадах давлений на золотнике и при больших величинах рабочих давлений; простота конструкции, обслуживания и ремонта в условиях эксплуатации; меньший ход золотника (по сравнению с задвижками), необходимый для полного перекрытия прохода (обычно 0,25 *Dy*); относительно небольшие габаритные размеры и масса; применение при высоких и сверхнизких температурах рабочей среды; герметичность перекрытия прохода; использование в качестве регулирующего органа; установка на трубопроводе в любом положении (вертикальном или горизонтальном); исключение возможности возникновения гидравлического удара.

К недостаткам, общим для всех конструкций вентилей, относятся высокое гидравлическое сопротивление (по сравнению с задвижками, дисковыми затворами и кранами); невозможность применения на потоках сильно загрязненных сред, а также на средах с высокой вязкостью; большая строительная длина (по сравнению с задвижками и дисковыми затворами); подача среды только в одном направлении, определяемом конструкцией вентиля.

Если сравнивать вентили с другими видами запорной арматуры (задвижками, дисковыми затворами, кранами), применяемыми для перекрытия потоков сред в трубопроводах с диаметрами условных проходов 250 мм и более, то они имеют большие массу, габаритные размеры и, следовательно, большую стоимость.

Вследствие того, что усилия, возникающие на золотнике под действием перепада давлений, действуют по оси шпинделя, в вентилях с большим диаметром условного прохода возрастают усилия трения, в резьбе и возникает необходимость применения мощных приводов. Кроме того, применение вентилей на магистральных трубопроводах из-за их большого гидравлического сопротивления вряд ли рационально, так как это требует повышения мощности перекачивающего оборудования для повышения давления на входе системы. Отсюда дополнительные затраты, повышение расхода электроэнергии и т. п.

Вентиль (рис. 2.161) состоит из корпуса *1*, в котором смонтирован узел затвора, верхней крышки *5* с сальниковым устройством *6* и шпинделя *4*. Внутренние поверхности корпуса *1* и верхней крышки *5* образуют рабо-

чую полость вентиля. Корпус вентиля, представляющий собой литую конструкцию, симметричную относительно продольной плоскости, снабжен двумя соосными патрубками, имеющими фланцы для присоединения к трубопроводу. Узел затвора, состоящий из золотника *3* и кольцевого седла *2*, предназначен для перекрытия потока среды. Золотник по форме представляет собой тело вращения с плоским основанием, на котором закреплено уплотнительное кольцо, изготовленное из металла, резины или фторопласта.

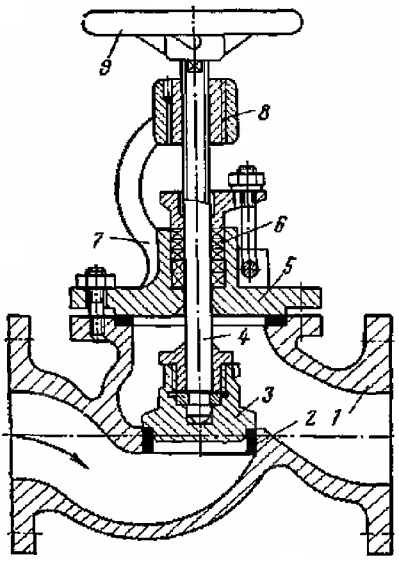


Рис. 2.161. Проходной вентиль с золотником тарельчатого типа:
1 — корпус; 2 — седло; 3 — золотник; 4 — шпиндель; 5 — крышка; 6 — сальник; 7 — стойка; 8 — ходовая гайка; 9 — маховик

Конструкция узла соединения золотника *3* со шпинделем *4* обеспечивает возможность смещения оси тарелки по отношению к оси шпинделя, что способствует плотному прилеганию уплотнительного кольца золотника к седлу. Рабочая среда подается через входной патрубок (в данном случае под золотник).

Уплотнение в месте выхода шпинделя из рабочей полости осуществляется сальником *6*, конструкция которого не отличается от конструкции сальниковых устройств, применяемых в других видах запорной арматуры. Несмотря на то что для полного закрытия вентиля приходится преодолевать усилия среды, такое конструктивное решение позволяет заменить набивку сальника без отключения линии (при закрытом положении затвора). Можно заменить сальниковую набивку и при открытом положении затвора. Для этой цели предусматривается верхнее уплотнение. В верхней части золотника имеется коническая фаска, а в крышке — соответствующая проточка, которая выполняет роль уплотнительного седла. Когда шпиндель полностью поднят, эти конические поверхности соприкасаются и прекращают доступ среды по шпинделю к сальнику. Когда сальник необходимо перенабить без остановки технологического процесса, это уплотнение выполняют более тщательно. Уплотнительные поверхности наплавляют специальными сплавами, а затем при сборке вентиля притирают.

В качестве привода использован маховик *9*, соединенный со шпинделем. При вращении маховика золотник приходит в движение и перекрывает проход.

Система винт-гайка предназначена для преобразования вращательного движения маховика привода в поступательное перемещение шпинделя. При монтаже вентилей предусматривают дополнительное свободное место с учетом хода шпинделя, а также защищают резьбовую часть шпинделя от загрязнения и механических повреждений резьбы. Ходовая гайка жестко крепится в верхней части бугельной стойки. При этом шток (шпиндель), совершая поступательное движение, еще и вращается. Это несколько ухудшает работу сальникового уплотнения.

Классификация вентилей

Конструкции вентилей классифицируют по нескольким признакам, так как при проектировании различных технологических установок и схем помимо гидравлических характеристик вентилей большое значение имеет способ его монтажа на трубопроводе.

По конструкции корпуса вентили подразделяют:

— на проходные;
— прямоточные угловые;
— смесительные.

По назначению их классифицируют:

— на *запорные*, которые по конструкции затворов (золотников) подразделяют на тарельчатые и диафрагмовые, а по способу уплотнения шпинделя – на сальниковые и сильфонные;
— *запорно-регулирующие*, по конструкции дроссельных устройств подразделяемые на вентили с профилированными золотниками и игольчатые;
— *специальные*.

Ниже рассмотрены некоторые из наиболее часто встречающихся конструкций.

Проходные вентили

Проходными называют вентили, которые имеют корпус с соосными или параллельными патрубками. Они предназначены для установки в прямолинейных трубопроводах, широко применяются в практике и имеют преимущества, общие для всех вентилей.

Проходные вентили имеют недостатки: относительно высокое гидравлическое сопротивление; наличие зоны застоя; большие строительные размеры; сложность конструкции корпуса и относительно большую массу.

Высокое гидравлическое сопротивление корпуса обусловливается там, что поток рабочей среды делает по крайней мере два поворота. Это соответственно и увеличивает потери энергии. В нижней части корпуса, как правило, образуется зона застоя, которая является местом скопления твердых частиц, различных включений и др. В современных конструкциях проходных вентилей образование зоны застоя пытаются исключить специальными закругленными формами внутренней полости корпуса.

Большие строительные размеры корпусов проходных вентилей обусловливаются их конструкцией. Корпусы в вентилях с фланцевым и линзовым присоединениями к трубопроводу имеют наибольшие размеры.

Проходной вентиль (рис. 2.162) состоит из литого корпуса *1*, на перемычке которого закреплено седло *2*. К корпусу крепится крышка *4*, отлитая вместе с бугельной стойкой. На крышке смонтированы сальник и ходовая гайка *6*, в которую ввинчен шпиндель *5*. Последний связан с золотником *3* тарельчатого типа. Герметизация прохода в закрытом положении осуществляется по торцовой поверхности седла *2* и уплотнительного кольца закрепленного на золотнике. Маховик закрепляют на шпинделе, который при вращении маховика совершает винтовое движение. Конец шпинделя, связанный с золотником, закруглен и упирается в подпятник. Это обеспечивает самоустановку золотника по седлу, что устраняет перекосы и негерметичность и практически исключает вращение уплотняющего кольца по торцу седла после их соприкосновения. Ходовая гайка предохраняется от вращения при помощи неподвижного шпоночного соединения или винтовым стопором.

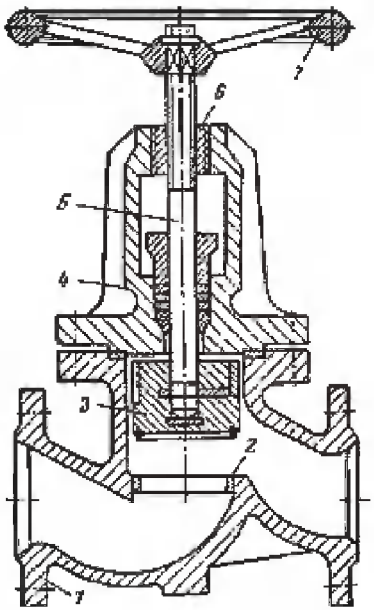


Рис. 2.162. Проходной запорный вентиль с усиленным золотником:
1 — корпус; 2 — седло; 3 — золотник; 4 — крышка со стойкой; 5 — шпиндель; 6 — ходовая гайка; 7 — маховик

Для уплотнения между крышкой и корпусом устанавливают прокладку, закрепленную между фланцами корпуса и крышки.

Нижняя часть корпуса усилена ребром жесткости, что увеличивает его сопротивление моменту изгиба, возникающего обычно при неправильном

монтаже вентилей на трубопроводе. В целях уменьшения гидравлического сопротивления внутренняя полость корпуса вентиля выполнена закругленной. Подобная конструкция проходных вентилей наиболее распространена (за исключением золотника, конструкций которых очень много).

Прямоточные вентили

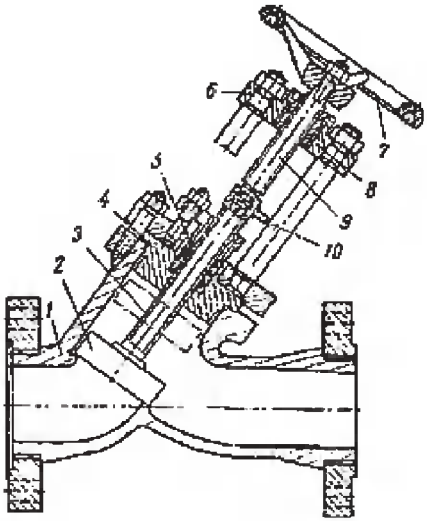


Рис. 2.163. Прямоточный вентиль:
1 — корпус; 2 — золотник; 3 — шток; 4 — крышка; 5 — сальник; 6 — стойка; 7 — маховик; 8 — ходовая гайка; 9 — шпиндель; 10 — сцепка

К прямоточным относят вентили, корпус которых имеет соосные патрубки, а ось шпинделя расположена под углом к оси прохода.

Преимущества вентилей этого типа по сравнению с проходными следующие: относительно малое гидравлическое сопротивление; компактность конструкции; отсутствие зон застоя.

Недостатки прямоточных вентилей – большая по сравнению с проходными длина и относительно большая масса.

В прямоточных вентилях угол между осями прохода и патрубков составляет 45...60°. Вентиль (рис. 2.163) состоит из корпуса *1* с навинченными на него фланцами. Уплотнительная кромка получена при обработке корпуса.

В этой конструкции крышка *4* крепится к корпусу вместе со стойкой *6*. Сальниковое устройство *5* обычной конструкции с нажимным фланцем. На стойке жестко посажена ходовая гайка *8*. Наиболее интересным в рассматриваемой конструкции является то, что узел соединения *10*, штока *3* со шпинделем *9* вынесен за пределы корпуса. Таким образом, шпиндель, вращаясь и поступательно перемещаясь, передает штоку, а с ним и золотнику только поступательное движение. Этим устраняется вращение золотника, а также улучшаются условия работы сальниковой набивки. Золотник состоит из тарелки с приваренным к ней полым штоком. Этим облегчается конструкция затвора.

Не меньший интерес представляет конструкция прямоточного вентиля, в котором в качестве запорного элемента применена диафрагма (мембрана), связанная с тарелкой плунжера (рис. 2.164). Верхняя часть

мембраны одновременно служит уплотнительным элементом, разделяющим рабочую полость вентиля и окружающую атмосферу. Это уплотнение прижимается к верхнему фланцу корпуса *1* крышкой *5*. В прямоточном вентиле данной конструкции отсутствует сальник, что позволяет существенно уменьшить его габаритные размеры. Перекрытие прохода достаточно герметично. Ось шпинделя в отличие от приведенной ранее конструкции перпендикулярна оси патрубков.

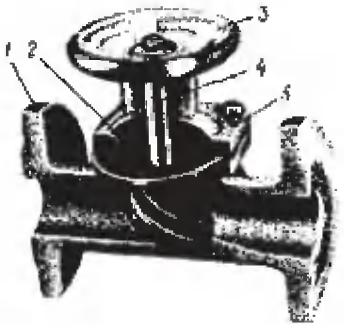


Рис. 2.164. Прямоточный мембранный вентиль:
1 — корпус; 2 — мембрана; 3 — маховик; 4 — шпиндель; 5 — крышка

В прямоточном вентиле (рис. 2.165*а*) несмотря на обычное решение общей компоновки (ось шпинделя *5* наклонена под углом к оси патрубков) корпус состоит из двух частей простой конфигурации, очень удобной для массового производства, — собственно корпуса *1* и патрубка *2* с двумя фланцами. Седло *3* одновременно является соединяющим и центрирующим элементом патрубка и корпуса. В такой конструкции отпадает необходимость в верхней крышке, так как этот разъем практически не нужен. Доступ к дроссельной паре возможен со стороны патрубка. Сальниковое устройство *6* смонтировано непосредственно на корпусе. Это существенно уменьшает габаритные размеры вентиля. Отсутствие крышки позволяет отлить стойку вместе с корпусом. При этом конструкция его становится монолитной и надежной. Однако недостаток такого конструктивного решения

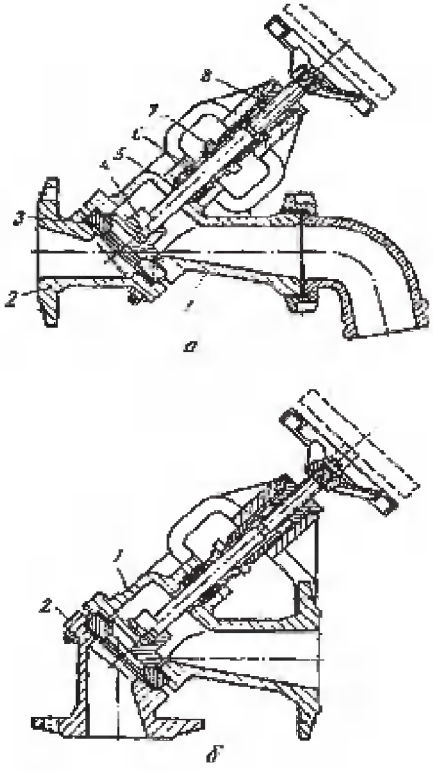


Рис. 2.165. Запорный вентиль:
а — прямоточный; б — угловой; 1 — корпус; 2 — входной патрубок: 3 — седло; 4 — золотник; 5 — шпиндель: 6 — сальник; 7 — нажимная гайка; 8 — ходовая гайка

заключается в том, что уплотнение (золотник и седло) оказывается под непосредственным воздействием усилий, действующих на патрубок со стороны трубопровода. Это при неправильном монтаже может достаточно легко нарушить герметичность вентиля. Кроме того, привод развивает достаточно большое усилие, необходимое для герметизации прохода, поэтому шпильки, соединяющие патрубок с корпусом, воспринимают значительную суммарную нагрузку.

Оригинальность такого конструктивного решения заключается и в том, что прямоточный вентиль легко можно превратить в угловой. Для этого достаточно переставить патрубок, как показано на рис. 2.165*б*.

Интересным является также и конструктивное решение сальникового устройства, исключающее применение нажимного фланца для затягивания набивки сальника. Его роль выполняет гайка *7*, одновременно служащая направляющей для шпинделя и элементом, предохраняющим от попадания грязи в резьбовую часть шпинделя.

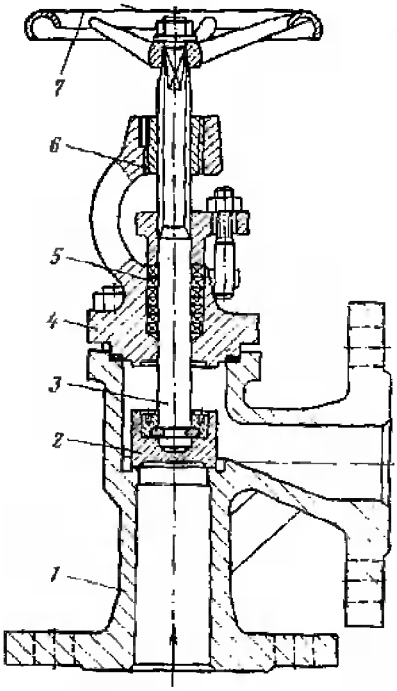


Рис. 2.166. Угловой запорный вентиль: 1 — корпус; 2 — золотник; 3 — шпиндель; 4 — крышка; 5 — сальник; 6 — ходовая гайка; 7 — маховик

Угловые вентили

Угловые вентили имеют корпус с перпендикулярно расположенными патрубками, причем один из патрубков соосен или параллелен оси дроссельной пары (седла и золотника). Вентили этого типа предназначены для соединения двух частей трубопровода, расположенных перпендикулярно друг другу (например, горизонтально и вертикально) или для монтажа на повороте.

Эти вентили по сравнению с проходными более компактны по конструкции, меньше по массе и не имеют застойных зон в корпусе. К недостаткам угловых вентилей относятся относительно высокое (по сравнению с прямоточными) гидравлическое сопротивление и большая высота.

Угловой вентиль (рис. 2.166) предназначен для работы при давлениях рабочей среды, меньших 6,4 МПа, и при невысоких температурах. Он состоит из корпуса *1*, на котором закре-

плена крышка *4*, отлитая вместе со стойкой. На стойке крепится ходовая гайка *6* и сальник *5*. Набивка сальника состоит из уплотнительных колец. Ходовая гайка предохраняется от вращения вокруг оси при помощи винтов. В этой конструкции седло заменяется уплотнительной, поверхностью, полученной обработкой перемычки корпуса. Тарельчатый золотник *2* соединен со шпинделем *3*. Это предотвращает вращение золотника в закрытом положении затвора. Маховик закрепляется на шпинделе.

Недостаток вентиля — отсутствие сменного седла в корпусе. При износе уплотнительной кромки и потере герметичности требуется механическая обработка корпуса. Это достаточно сложно в условиях эксплуатации, особенно если вентиль с большим условным проходом.

Между патрубками проходит ребро жесткости, которое воспринимает изгибающие усилия от трубопроводов при монтаже вентиля. Приведенная конструкция незначительно отличается от других конструкций угловых запорных вентилей. Эти различия касаются в основном затвора, сальниковых устройств и расположения системы винт-гайка.

Диафрагмовые вентили

Диафрагмовым (или мембранным) называется вентиль, у которого запорный элемент — эластичная диафрагма (мембрана), перекрывающая проход. Диафрагмовые вентили предназначены для перекрывания потоков сред при невысоких температурах (до 100...150 °С) и невысоких рабочих давлениях. К преимуществам вентилей относятся: простота конструкций; отсутствие сальника, зон застоя и карманов; невысокое гидравлическое сопротивление; небольшие габаритные размеры и масса.

Основной недостаток вентилей этого типа — относительно небольшой срок службы мембраны. Применение мембраны в качестве запорного элемента, который одновременно служит и для разделения рабочей полости вентиля с окружающей атмосферой, исключает необходимость в сальниковом устройстве, что существенно упрощает конструкцию. Однако, учитывая, что обычные мембраны не в состоянии «совершать» большой ход, в рабочей полости корпуса в месте перекрытия потока предусматривают значительное сужение потока. Это существенно увеличивает гидравлическое сопротивление корпуса. Наконец, появляется и проблема полного исключения вращательного движения тарелки во избежание «скручивания» мембраны, которое может привести к ее разрыву. При этом маховик соединяется ходовой гайкой, а шток совершает поступательное движение. Одновременно предусматриваются и аварийные устройства, сохраняющие герметичность вентиля в случае разрушения (прорыва) мембраны.

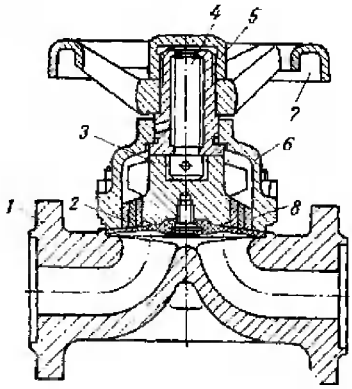


Рис. 2.167. Диафрагмовый вентиль: 1 — корпус; 2 — мембрана; 3 — золотник; 4 — шпиндель; 5 — ходовая гайка; 6 — крышка; 7 — маховик; 8 — опорные кольца

Диафрагмовый вентиль (рис. 2.167) состоит из корпуса *1*, на котором закреплена крышка *6*. Запорным элементом служит мембрана *2*, одновременно герметизирующая рабочую полость. Мембрана перемещается под действием золотника (грибка) *3*, поверхность которого по профилю совпадает с узкой частью корпуса. Для предотвращения разрыва мембраны от давления среды предусмотрена телескопическая опора из колец *8*. Мембрана прижимается к корпусу крышкой *6*, на которой крепится ходовая гайка *5*, связанная с маховиком. В этой конструкции грибок, присоединяемый к шпинделю *4*, фиксируется при вращении.

Мембранные вентили часто выпускают с футеровкой внутренних поверхностей корпуса резиной, полиэтиленом или эмалированными.

Сильфонные вентили

Сильфонными называют вентили, в которых в качестве уплотнительного элемента, разделяющего рабочую полость и окружающую атмосферу в месте выхода шпинделя, используют сильфоны.

Сильфонные вентили (рис. 2.168) предназначены для работы в средах, утечка которых в окружающую атмосферу недопустима из-за ее высокой стоимости, агрессивности, токсичности, взрыво- или пожароопасности, ядовитости и др. Основные преимущества сильфонных вентилей — полное исключение утечки рабочей среды и надежность уплотнительного элемента.

К недостаткам, общим для всех конструкций сильфонных вентилей, относятся высокие сложность и стоимость конструкции; трудность ремонта в условиях эксплуатации и большая величина усилия, необходимого для перекрытия потока.

Сильфонные вентили должны удовлетворять требованиям:

1) в целях исключения разрушения сильфона шпиндель должен совершать только поступательное движение, вращение его вокруг оси недопустимо;
2) в крышке должно быть предусмотрено дополнительное аварийное сальниковое устройство, препятствующее утечке среды из рабочей полости вентиля в случае усталостного разрушения сильфона;
3) шпиндель должен быть надежно связан с сильфоном;

4) при перемещении шпинделя сильфон должен работать только на сжатие;
5) давление среды допустимо только снаружи сильфона;
6) уплотнение между сильфоном, корпусом и шпинделем должно быть надежным и герметичным;
7) золотник и седло должны быть сцентрированы во избежание перекоса сильфона.

Приведенный выше перечень основных требований не учитывает особых требований к изготовлению сильфонов, которые являются наименее надежными элементами конструкций таких вентилей.

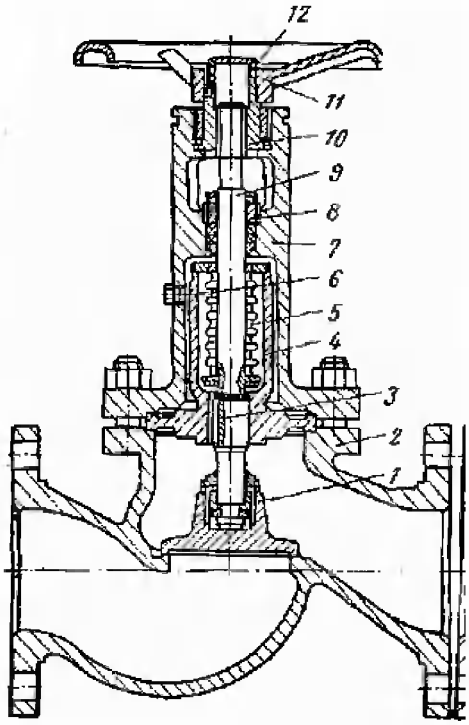


Рис. 2.168. Сильфонный запорный вентиль:
1 — золотник; 2 — корпус; 3 — шпонка; 4 — промежуточный корпус; 5 — сильфон; 6 — контрольное отверстие; 7 — крышка; 8 — аварийный сальник; 9 — шпиндель; 10 — ходовая гайка; 11 — маховик; 12 — разжимное кольцо

Сильфоны, предназначенные для работы при больших давлениях среды, имеют высокую жесткость. Поэтому при закрывании вентиля необходимо приложить довольно большие усилия. Для уменьшения необходимого усилия уплотнения затвора в вентилях с подачей среды под золотник сильфонный узел при закрытом проходе должен находиться в свободном (несжатом) состоянии. В конструкции такого вентиля учитываются все требования, предъявляемые к сильфонным вентилям. Наибольший интерес представляет узел сильфона *5* и конструктивное решение узла соединения шпинделя с золотником *1*.

Вентиль состоит из литого корпуса *2*, на котором закрепляется крышка *7*. Уплотнение и центрирование между крышкой и корпусом осуществляются при помощи фланца промежуточного корпуса *4*, внутри которого смонтирован сильфон *5*, который с одной стороны соединен со шпинделем *9*, а с другой — приварен к верхней части промежуточного корпуса *4*. Последний, таким образом, является защитой сильфона от механических повреждений при эксплуатации вентиля и препятствует

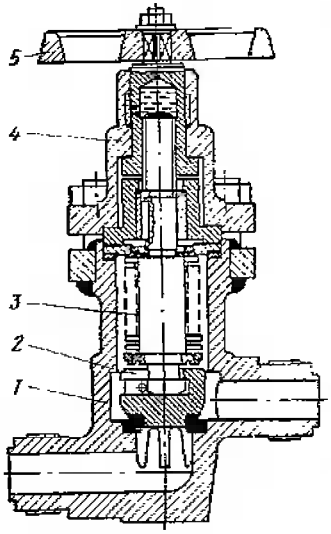


Рис. 2.169. Сильфонный стальной вентиль:
1 — корпус; 2 — золотник; 3 — сборка сильфона со шпинделем; 4 — крышка; 5 — маховик

проникновению среды в полость крышки даже при прорыве сильфона.

Такая конструкция позволяет избежать создания промежуточного разъема в крышке, уменьшающего надежность вентиля, что обычно имеется в конструкциях сильфонных вентилей.

Сложность обработки деталей увеличивает прочность конструкции и упрощает обслуживание вентиля.

В другой конструкции сильфонного вентиля (рис. 2.169) отсутствует аварийное сальниковое уплотнение. На золотнике *2* расположены направляющие, которые при полном его подъеме не выходят из кольцевого прохода.

Такое конструктивное решение исключает перекосы золотника при посадке его на уплотнительные кромки.

Существенным недостатком, общим для всех конструкций сильфонных вентилей, является небольшое допустимое сжатие сильфона. Для увеличения хода соединяют несколько сильфонов, что резко снижает надежность вентиля и невыгодно из-за увеличения размера его по высоте. Для замены вышедшего из строя сильфона необходимо полностью разобрать конструкцию, а также применять сварку, что не всегда можно просто и быстро осуществить в условиях эксплуатации.

Смесительные вентили

В практике достаточно часто возникает необходимость смешивать два потока жидкой среды с целью стабилизации ее температуры, концентрации реагентов, разжижения основной среды, введения в нее катализатора, поддержания качества и т.д. Такие задачи часто решают при помощи двух вентилей, через которые в смесительный резервуар подается поток составных частей среды. Эти схемы получаются громоздкими, дорогими и сложными в эксплуатации. При регулировании потоков приходится управлять сразу двумя вентилями. Кроме того, эта схема предусматривает резервуар, что еще больше удорожает конструкцию.

Проще использовать смесительные вентили, в которых два потока смешиваются непосредственно в корпусе одного вентиля. Такие вен-

тили можно смонтировать непосредственно на рабочем резервуаре. Их применение дает высокий экономический эффект за счет того, что вместо двух вентилей и специального смесителя применяют только один вентиль. С уменьшением числа элементов значительно увеличивается надежность схемы. По габаритным размерам, массе и стоимости смесительные вентили не отличаются от проходных, но их гидравлическое сопротивление в 1,5...2 раза ниже.

Эти вентили без изменения конструкции с успехом можно использовать и в качестве разделительных.

Корпус смесительного вентиля имеет так называемую «трехходовую» конструкцию (с тремя патрубками). Два входных патрубка соосны, через них подаются потоки смешиваемых сред. Ось третьего выходного патрубка перпендикулярна осям входных патрубков и, как правило, соосна с осью дроссельной пары (золотник и седло). При помощи патрубка вентиль соединяется с резервуаром.

Чтобы разделить поток рабочей среды на две части (это бывает необходимо в специальных случаях), достаточно подать поток в выходной патрубок.

Смесительный вентиль (рис. 2.170) предназначен для непосредственного монтажа на резервуаре, что сказалось и на его конструкции: седло одновременно является уплотнительным элементом и зажимается при монтаже между фланцем резервуара и выходным патрубком. Это позволило уменьшить размеры вентиля и упростить его конструкцию за счет перемычки, на которой в обычном случае крепится седло.

Необходимо отметить, что число выпускаемых конструкций смесительных вентилей невелико.

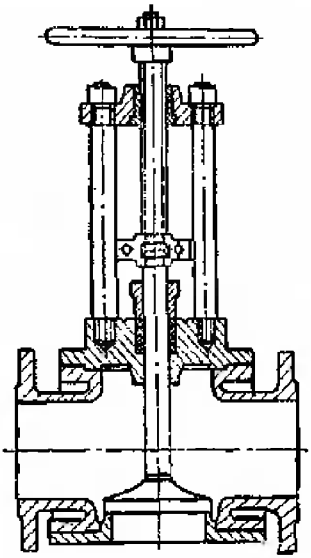


Рис. 2.170. Смесительный вентиль

Запорно-регулирующие вентили

Выше рассматривались конструкции запорных вентилей, надежно работающих лишь в двух положениях — полностью закрыт и полностью открыт. Однако в практике часто требуется арматура, которая обеспечивала бы возможность ручного или дистанционного управления подачей продукта путем изменения гидравлического сопротивления дроссельной пары с надежным фиксированием промежуточных положений.

Идеальным типом запорной арматуры для широкого применения в подобных условиях являются запорно-регулирующие вентили (рис. 2.171).

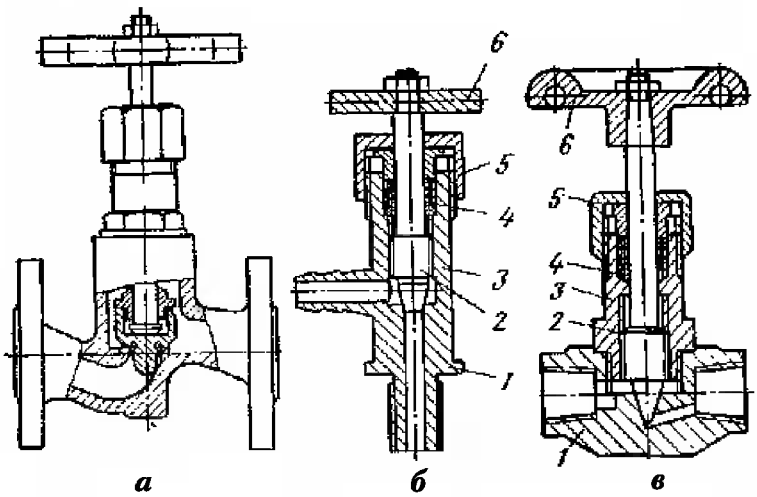


Рис. 2.171. Запорно-регулирующие вентили:
а — запорный вентиль; б — регулирующий вентиль с уплотнительной поверхностью в виде усеченного конуса (угловой вентиль); в — регулирующий вентиль с плунжером в виде иглы; 1 — корпус; 2 — плунжер; 3 — крышка; 4 — сальник; 5 — нажимная гайка; 6 — маховик

Запорно-регулирующие вентили, помимо перекрывания потока, дросселируют его.

Регулирующие (дроссельные) характеристики вентилей аналогичны характеристикам регулирующих клапанов и соответствуют специальной профилировке золотника.

Конструкция запорно-регулирующих вентилей в основном не отличается от обычных конструкций проходных или угловых запорных вентилей, однако им присущи некоторые особенности: золотник имеет профилированную рабочую поверхность (чаще всего применяют золотники пробкового типа); золотник и седло имеют хорошо обработанные и притертые уплотняющие кромки; направляющая движения шпинделя должна быть четко сцентрирована с седлом; золотник и седло в целях повышения надежности изготовляют из специальных сплавов.

Запорно-регулирующие вентили могут быть с профилированным золотником и игольчатые.

В вентилях, работающих при высоких перепадах давлений рабочей среды, профилированная (рабочая) поверхность золотника подвержена воздействию значительных скоростей потока и при возникновении кавитации или загрязненности среды быстро изнашивается. В условиях эксплуатации изготовить новый золотник достаточно сложно, поэтому

на золотниках пробкового типа рабочую поверхность обычно получают наплавкой твердыми сплавами, которые значительно увеличивают срок службы золотников, хотя и усложняют технологию их производства.

В основном разнообразные конструкции запорно-регулирующих вентилей ничем не отличаются от рассмотренных выше конструкций.

При малых диаметрах условных проходов вентилей (до 6 мм) золотник в форме «тарелки» или «пробки» с успехом может быть заменен конусом. Они могут быть как запорными (рис. 2.171*а*), так и регулирующими (рис. 2.171*б, в*). Эта конструкция вентилей имеет преимущества: отсутствие седел; герметизация прохода обеспечивается по поверхности конуса; в процессе эксплуатации с увеличением срока непрерывной работы герметичность прохода не уменьшается, так как плунжер достаточно «притирается» к уплотнительной поверхности, полученной при обработке корпуса.

Такие вентили имеют и существенные недостатки: невозможность применения для регулирования потоков загрязненных сред; необходимость тщательной обработки и индивидуальной пригонки конусов, что усложняет их производство и исключает взаимозаменяемость; возможность заедания затвора.

Расходная характеристика запорно-регулирующих игольчатых вентилей близка к линейной. Игольчатые вентили широко применяют в регулировании и дросселировании малых потоков газов при больших величинах перепадов давлений на дроссельном устройстве. В этих условиях они имеют достаточно высокие эксплуатационные характеристики.

Регулирующий игольчатый вентиль (рис. 2.171*в*) состоит из корпуса *1*, в который ввинчена крышка *3* с сальником *4*, затягиваемым гайкой *5*. Шпиндель выполнен вместе с золотником-плунжером *2*. Ходовую гайку заменяет резьба, нарезанная во внутренней полости крышки. На шпиндель надет маховик *6*. В качестве дроссельного устройства служат коническое отверстие в корпусе и конический конец шпинделя.

В конструкции углового вентиля (рис. 2.171*б*) удалось обойтись без крышки за счет увеличения диаметра сальника. Этот вентиль предназначен для перекрывания потока воздуха или газа при давлениях 0,4 МПа.

2.6.5.6. Краны

Кран — запорное устройство, в котором подвижная деталь затвора (пробка) имеет форму тела вращения с отверстием для пропуска потока, для перекрытия которого вращается вокруг своей оси.

Любой кран имеет две основные детали: неподвижную (корпус) и вращающуюся (пробку).

Классификация кранов

В зависимости от геометрической формы уплотнительных поверхностей пробки и корпуса (затвора) краны разделяют на три основных типа:

— конические (рис. 2.172*а*);
— цилиндрические (рис. 2.172*б*);
— шаровые, или со сферическим затвором (рис. 2.172*в*).

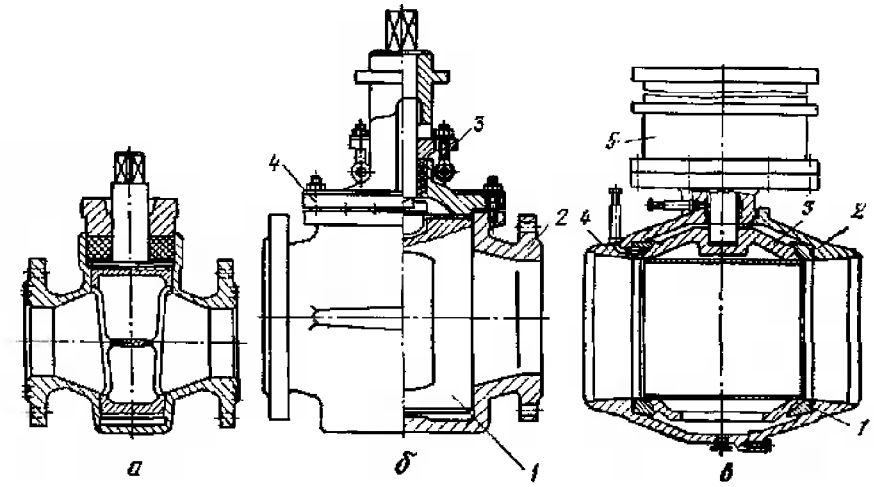


Рис. 2.172. Краны:
а — конический; б — с цилиндрическим затвором: 1 — пробка; 2 — корпус, 3 — сальник, 4 — крышка; в — шаровой со смазкой: 1 — уплотнительное кольцо; 2 — крышка; 3 — пробка; 4 — корпус; 5 — привод

Однако краны классифицируют и по другим конструктивным признакам, например: по способу создания удельного давления на уплотнительных поверхностях, по форме окна прохода пробки, по числу проходов, по наличию или отсутствию сужения прохода, по типу управления и привода, по материалу уплотнительных поверхностей и т.д.

Конические краны

Конусность пробки (корпуса) конических кранов в практике отечественного и зарубежного арматуростроения принимают обычно 1:6 или 1:7. При назначении конусности руководствуются следующими соображениями: чем меньше угол конусности, тем меньшее осевое усилие

вдоль пробки требуется для создания на уплотнительных поверхностях необходимого удельного давления, обеспечивающего герметичность. Однако при этом возрастает опасность заклинивания пробки в корпусе и возможность задира уплотнительных поверхностей. При увеличении угла конусности наблюдается обратная картина.

Поэтому краны из материалов, имеющих хорошие антифрикционные свойства (например, чугун, латунь, бронза), имеют конусность 1 : 7: при этом легче создать необходимое удельное давление на уплотнительных поверхностях и получить требуемую герметичность.

Краны, изготовленные из труднопритирающихся материалов, а также из материалов, склонных к задиранию, имеют, как правило, конусность 1 : 6.

Как уже указывалось, для достижения герметичности в затворе необходимо создать определенное удельное давление между корпусом и пробкой. В зависимости от способа создания этого давления краны с коническим затвором можно подразделить на основные конструктивные типы: натяжные, сальниковые, краны со смазкой и краны с прижимом (или с подъемом) пробки.

Натяжные краны

Натяжные краны — из конических кранов простейшие по своей конструкции. Их подразделяют по способу создания удельного давления между корпусом и пробкой. Кран с затяжкой резьбовым соединением (рис. 2.173) состоит из корпуса *1*, пробки *2*, упорной шайбы *3* и натяжной гайки *4*. Пробка сверху имеет хвостовик с квадратом, на который накидывается ключ для управления краном, снизу — ось с резьбой. Упорная шайба садится на ось пробки и вращается вместе с ней благодаря одной или двум лыскам, через которые передается вращение от пробки. При затяжке гайки шайба образует опору, в которую упирается гайка, и передает усилие затяжки на нижний торец корпуса. Кроме того, на шайбе имеются обычно

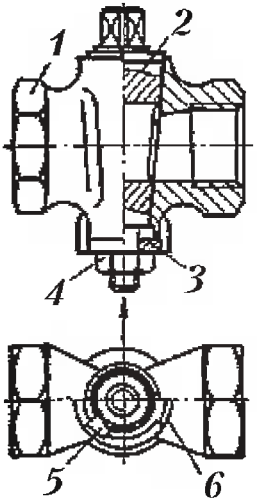


Рис. 2.163. Натяжной муфтовый кран с резьбовой затяжкой:
1 — корпус, 2 — пробка, 3 — упорная шайба, 4 — натяжная гайка, 5 — выступ, 6 — упор

выступы *5*, которые вместе с упорами *6* на корпусе крана ограничивают поворот пробки в пределах 90° (от открытого до закрытого положения).

Преимущество кранов с затяжкой через резьбу заключается в простоте конструкции, в отсутствии такого сравнительно сложного в изготовлении и нестабильного по свойствам элемента, как пружина, а также в удобстве и простоте регулировки усилия затяжки.

Сальниковые краны

Сальниковые краны (рис. 2.174) характеризуются не наличием сальника вообще, а тем, что необходимые для герметичности удельные давления на конических уплотнительных поверхностях корпуса и пробки создаются при затяжке сальника. Усилие затяжки сальника передается на пробку, прижимая ее к седлу.

Конический сальниковый кран состоит из корпуса *1*, пробки *2*, поднабивочной шайбы *3*, набивки *4* и сальника *5*.

Затвор и сальниковый узел герметизируют затяжкой гаек анкерных болтов *7*. В сальниковых кранах с условным проходом 40 мм и выше обычно применяют отжимной болт *8*. При слишком сильной затяжке сальника пробку трудно повернуть. Назначение болта *8* — слегка отжать пробку для облегчения поворота. Однако практически при перетяжке сальника отжать пробку болтов не всегда удается. При этом приходится ослаблять еще и затяжку сальниковых болтов. Поэтому отжимной болт в основном используют для отжима пробки при заклинивании или «прикипании» конической пары (такие случаи бывают, когда кран долго не срабатывает). Применение отжимного болта имеет недостаток: создается лишнее отверстие в корпусе, через которое возможен пропуск среды. Для повышения надежности конструкции иногда используют контргайку или цилиндрическую крышку с герметизирующей прокладкой.

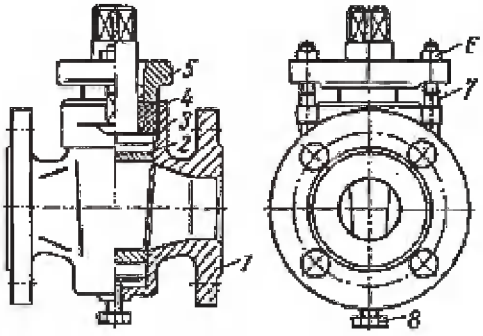


Рис. 2.174. Конический сальниковый кран:
1 — корпус; 2 — пробка; 3 — поднабивочная шайба; 4 — набивка; 5 — сальник; 6 — гайка; 7 — анкерный болт; 8 — отжимной болт

Сальниковые краны обеспечивают более надежную защиту от утечки рабочей среды в атмосферу (благодаря сальнику), но имеют быстро изнашивающийся элемент – мягкую набивку. В связи с этим сальниковые краны применяют на более высокие параметры среды по сравнению с натяжными кранами. Однако сальниковые

краны требуют более частого обслуживания (подтяжка сальника по мере износа набивки и смена набивки сальника при необходимости).

Основное принципиальное преимущество сальниковых кранов — соединение в одном элементе уплотнения хвостовика и средства затяжки пробки на герметичность. Однако соединение двух функций в одном элементе может стать и недостатком при неправильном выборе конструктивных параметров в процессе проектирования крана. Иногда бывает, что в кранах средних и больших проходов ширина сальниковой камеры настолько велика, что для затяжки сальника на герметичность требуется большое усилие. Это усилие (без учета сил трения) передается на пробку и создает значительные удельные давления на уплотнительных поверхностях. При этом момент, необходимый для поворота пробки, может оказаться настолько большим, что кран трудно будет открыть.

Сальниковые краны, как правило, широко применяют на жидких и газообразных средах при давлениях в трубопроводе 0,6...4,0 МПа.

Краны со смазкой

При давлениях среды свыше 4,0 МПа на пробку крана действуют большие усилия, прижимающие ее к уплотнительной поверхности корпуса. Это усилие прямо пропорционально квадрату диаметра проходного сечения. Поэтому при средних и больших проходах моменты, необходимые для управления краном, резко увеличиваются. Кроме того, при высоких давлениях среды удельные давления на уплотнительных поверхностях возрастают до таких значений, при которых задирание контактирующих поверхностей при повороте становится серьезной опасностью. Эти причины, а также необходимость в защите уплотнительных поверхностей от коррозии вызвали появление кранов со смазкой, изобретенных шведским инженером Нордштромом.

Конструкция такого крана аналогична обычным сальниковым кранам. Новым элементом является только система смазки.

В процессе работы крана смазка частично выдавливается в проход и вымывается средой, поэтому ее необходимо периодически добавлять. Чтобы продавить высоковязкую смазку через длинную систему узких канавок, необходимо высокое давление. На кранах больших проходов, где длина смазочных канавок особенно велика, для подачи смазки к уплотнительным поверхностям иногда применяют мультипликаторы давления.

Недостатком кранов со смазкой по сравнению с другими кранами, кроме сложности конструкции, является необходимость периодической набивки смазки. Однако при качественном изготовлении уплотни-

тельных поверхностей и необходимых свойствах смазки обслуживание таких кранов не представляет трудностей.

Нельзя не отметить, что изготовление и применение кранов со смазкой при проходе свыше 300 мм уже нерационально из-за технологических трудностей подгонки конусов больших размеров. При таких размерах выгодно использовать шаровые краны.

Многоходовые и угловые краны

Все рассмотренные выше конструкции конических кранов представляли собой проходные краны, имеющие входной и выходной патрубки на общей оси. Однако краны (в отличие от задвижек и вентилей) позволяют легко управлять потоками сразу через несколько патрубков, число которых может доходить до 6...8.

Наиболее широко применяют трехходовые краны, служащие для одновременного соединения двух или трех трубопроводов. На рис. 2.175 показаны положения пробки при трех вариантах подключения трубопроводов.

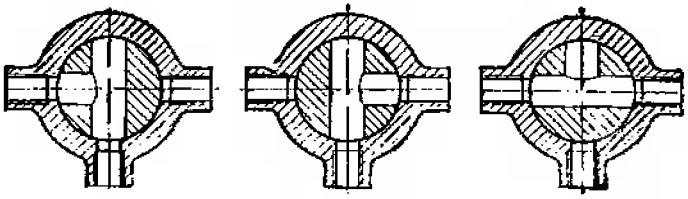
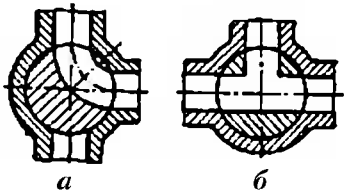


Рис. 2.175. Схема работы трехходового крана

Трехходовые краны бывают двух типов: с L-образным (рис. 2.176*а*) и Т-образным проходами в пробке (рис. 2.176*б*).



а *б*

Рис. 2.176. Трехходовые краны с L-образным (а) и с Т-образным (б) проходами в пробке

Кран с L-образным проходом в пробке имеет три рабочих положения при повороте пробки на 180° и два – при повороте пробки на 90°; с Т-образным проходом — четыре рабочих положения при повороте пробки на 270, три — при повороте пробки на 180 и два — при повороте пробки на 90°.

Краны с числом патрубков четыре и более принципиально не отличаются от трехходовых.

Цилиндрические краны

Краны с цилиндрическим затвором (рис. 2.177) проще конических в изготовлении, а их уплотнительные поверхности не нуждаются

в притирке ввиду простоты технологической доводки цилиндрических поверхностей на универсальных шлифовальных станках.

По конструктивным признакам цилиндрические краны можно разделить на две группы – краны с металлическим и эластичным уплотнениями.

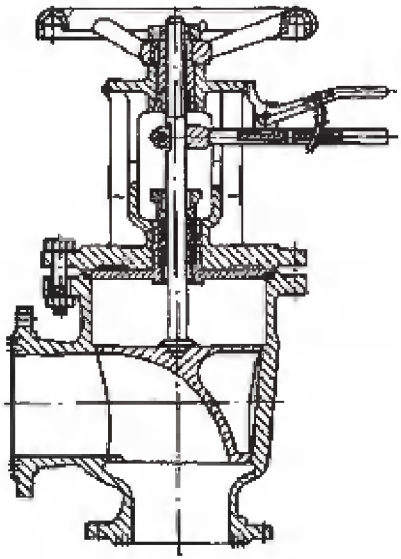


Рис. 2.177. Двухходовый угловой кран с подъемом пробки

Цилиндрический кран с уплотнением «металл по металлу» состоит из корпуса, металлической пробки, крышки и сальника. Между уплотнительными цилиндрическими поверхностями должен быть или небольшой натяг или минимальный зазор. Благодаря отсутствию поджима уплотнительных поверхностей удельные давления на них (без подачи давления среды) невелики или их вообще нет. При несовпадении диаметров цилиндра пробки и корпуса они контактируют по прямой, параллельной оси пробки. Поэтому цилиндрические краны с уплотнением «металл по металлу» применяют в основном для высоковязких сред (мазут, каменноугольный пек и др.).

Уплотнения без зазоров применять в цилиндрических кранах для сред с высокой температурой крайне опасно, так как возможно заклинивание пробки в корпусе вследствие неравномерного расширения уплотнений, а ликвидировать такие заклинивания в рабочих условиях очень трудно.

Для устранения указанных недостатков кранов с цилиндрическим уплотнением «металл по металлу» разработана конструкция крана с разъемной пробкой.

Пробка состоит из двух половин, разжимаемых пружинами. Недостатком данной конструкции является большое число деталей и наличие пружин в рабочей среде.

Более широко применяют цилиндрические краны со смазкой (система подачи смазки на уплотнительные поверхности та же, что и у конических кранов). Применение специальных смазок для различных сред и условий работы обеспечивает необходимую герметичность затвора.

Сильфонные краны

Сальниковые краны не обеспечивают длительную и надежную герметичность по сальниковому уплотнению и могут допустить проникновение взрывоопасных или токсичных сред в атмосферу.

Для этих условий работы в ЦКБА разработаны сильфонные краны без сальникового уплотнения (рис. 2.178). Сильфон уплотняет шпиндель и полностью изолирует среду от атмосферы. В особо ответственных случаях наряду с сильфоном предусматривают и сальник, который может предотвратить прорыв среды в атмосферу при механическом повреждении или усталостном разрыве сильфона.

Как известно, сильфоны применяют для уплотнения линейно перемещающихся деталей, имеющих небольшой ход. Применение его в кране создает конструктивные затруднения, так как пробка крана должна повернуться на 90°. Для этой цели пробка крана выполнена подъемно-поворотной.

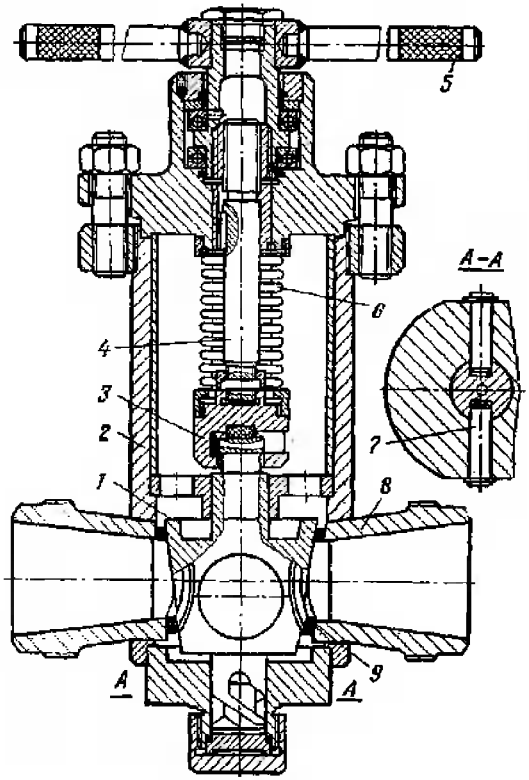


Рис. 2.178. Сильфонный кран:
1 — пробка; 2 — корпус; 3 — головка шпинделя; 4 — шпиндель: 5 — рукоятка управления; 6 — сильфон; 7 — цилиндрический палец; 8 — патрубок; 9 — уплотнительные кольца

Пробка *1* имеет два хвостовика, входящих в направляющие корпуса. Верхним хвостовиком пробка подвижно соединена с головкой *3* шпинделя *4*. На нижнем хвостовике имеются два спиральных паза, в которые входят пальцы *7*, неподвижно закрепленные в корпусе *2*.

При вращении рукоятки управления краном *5* против часовой стрелки шпиндель *4* перемещается вверх, сжимая сильфон *6* и поднимая пробку. Пальцы *7* входят в спиральные канавки нижнего хвостовика пробки и разворачивают ее на 90°, совмещая проходное отверстие в пробке с отверстиями патрубков *8*.

Для уплотнения в закрытом положении на конической поверхности пробки имеются кольца *9*, которые прижимаются к соответствующим уплотнительным поверхностям корпуса при опускании пробки.

Угол наклона спирали подбирается так, чтобы пробка могла поворачиваться под собственной массой.

Необходимо отметить, что сильфонный кран имеет высокую стоимость, так как повышены требования к точности изготовления. Кроме того, конструктивные особенности крана — наличие подъемной пробки — не позволяют применять его в вязких и полимеризующихся средах.

Запорно-регулирующие краны

Часто требуется сочетать в одном устройстве функции регулирования и надежного перекрытия потока. Эти требования привели к созданию углового запорно-регулирующего шарового крана. Краны по своему назначению не предназначены для дросселирования потока жидкости или газа. Если у обычного крана (шарового или конического) в промежуточном (полуоткрытом) положении дросселирование потока происходит с двух сторон (на входе и на выходе), то у запорно-регулирующего крана — только с одной стороны.

Это достигается (рис. 2.179) угловым расположением прохода в пробке крана.

Пробка *6* крана постоянно прижата плавающим шпинделем *8* к уплотнительному кольцу *2*, при ее вращении проход, образованный патрубком *1*, не перекрывается. Дросселирование потока осуществляется перекрытием прохода, образованного патрубком *5*.

Для уменьшения эрозионного износа кромки прохода пробки и патрубка со стороны дросселирования потока направлены твердым сплавом (стеллитом или сормайтом).

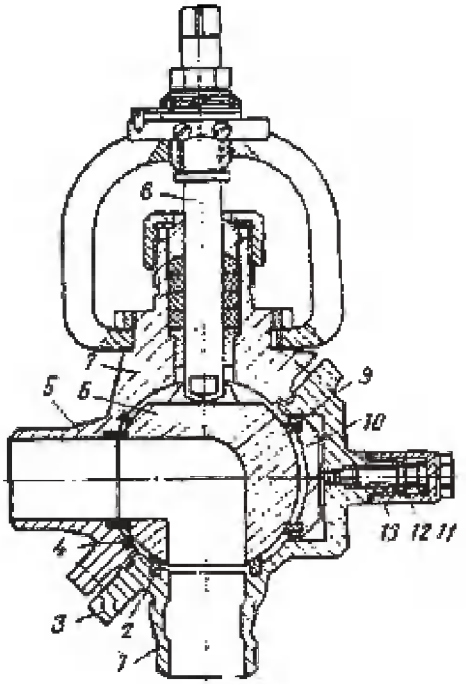


Рис. 2.179. Угловой запорно-регулирующий шаровой кран:
1 и 5 — патрубки; 2, 4 и 9 — уплотнительные кольца; 3 и 7 — полукорпусы; 6 — пробка; 8 — шпиндель; 10 — диск; 11 — регулировочный винт; 12 — контргайка; 13 — защитный стакан

Самоустанавливающееся уплотнительное устройство расположено соосно-оппозитно дросселъной части крана и состоит из диска *10* с кольцевой проточкой с запрессованным уплотнительным кольцом *9* (в данном случае из фторопласта). Уплотнительное кольцо постоянно прижато к сферической поверхности пробки и не подвержено эрозионному износу.

На рисунке 2.179 кран показан полностью открытым. При неполном повороте пробки на 90° происходит дросселирование потока. Полное герметичное перекрытие потока осуществляется поворотом пробки на 180°.

Преимущества данной конструкции заключается еще и в том, что уплотнения можно поджать по мере износа без разборки крана.

Подобный кран может быть выполнен и в проходной модификации. При этом корпус крана напоминает корпус прямоточного вентиля. Шаровая пробка вращается относительно одного из проходов (в данном случае седла), а шпиндель наклонен под углом 45° к оси трубопровода (патрубков). Применение подобной конструкции в технологических схемах с приблизительными расходными характеристиками позволяет отказаться от применения запорной арматуры (крана, вентиля) вместе с регулирующим (расход) исполнительным устройством.

Краны из неметаллических материалов

Использование неметаллических материалов в кранах помимо экономии металла позволило применить их как запорную арматуру в агрессивных средах.

Пластические массы и неметаллические материалы не задираются при работе, как в кранах, изготовленных из нержавеющей стали.

Однако трудно подобрать такой универсальный материал, который бы удовлетворял требованиям агрессивных сред, наиболее часто встречающихся в промышленности. В каждом конкретном случае, исходя из реальных условий работы крана (среда, температура, давление), приходится решать вопрос о выборе тех или иных неметаллических материалов, отвечающих поставленным требованиям. Поэтому краны, изготовленные из неметаллических материалов, как правило, имеют строго ограниченную область применения.

Ниже будут рассмотрены подобные краны, где наряду с их конструктивными особенностями будут описаны материалы, их свойства и области применения.

Фарфоровые краны применяются в качестве запорных устройств на трубопроводах, предназначенных для транспортировки некристаллизующихся кислот (кроме плавиковой и фосфорной) и щелочей кон-

центрацией до 10 %, не содержащих взвешенных частиц.

Кран (рис. 2.180) состоит из фарфорового корпуса *1*, заключенного в разъемную чугунную броню *3* с фланцами, фарфоровой пробки *4*, сальниковой набивки *5*, сальниковой крышки *6* и рукоятки уплотнения *7*.

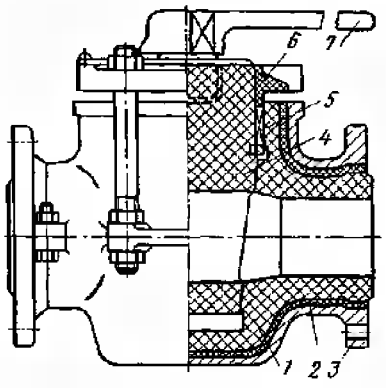


Рис. 2.180. Фарфоровый кран:
1 — корпус из кислотоупорного фарфора; 2 — теплоизоляционная прокладка; 3 — чугунный корпус; 4 — кислотоупорная фарфоровая пробка; 5 — сальниковая набивка; 6 — крышка сальника; 7 — рукоятка управления

Изделия из фарфора имеют небольшую прочность. Максимальное давление, на котором работают фарфоровые краны, не превышает 0,6 МПа. Фарфоровые краны, как правило, выходят из строя по двум причинам:

— так как фарфор обладает гигроскопичностью, влага легко проникает внутрь него и при эксплуатации на холоде замерзает и разрушает фарфор;
— резкая смена температур проходящей через фарфоровое изделие жидкости или окружающей среды вызывает термическую деформацию, которая приводит к разрушению фарфора.

Для предотвращения термической деформации в кране между фарфоровым корпусом и чугунной броней предусматривается термоизолирующая прослойка *2* из стекловолокна или из другого аналогичного материала. Толщина слоя термоизолирующего материала выбирается таким образом, чтобы разница температур внутренней и наружной поверхностей фарфорового корпуса не превышала 5 °С. При эксплуатации фарфоровых кранов в холодном климате следует применять меры для предотвращения тепловых ударов. Повышать, температуру среды до рабочей надо постоянно примерно на 2 °С в минуту. Однако эксплуатировать фарфоровые краны при температуре ниже –40 °С не рекомендуется.

2.7. Машинное оборудование

2.7.1. Общие сведения о насосах и компрессорах

Насос — машина, предназначенная для преобразования механической энергии привода в гидравлическую энергию потока перекачиваемой жидкой среды (жидкости) с целью ее перемещения.

Насос и приводной двигатель (рис. 2.181), соединенные между собой контрольно-измерительные приборы и аппаратура автоматического регулирования и контроля в совокупности представляют собой насосный агрегат. Насосный агрегат и комплектующее оборудование с подводящим и напорным трубопроводами и арматурой называется насосной установкой (рис. 2.182).

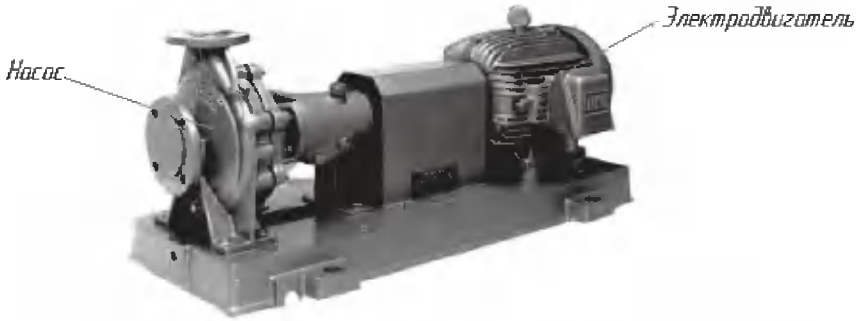


Рис. 2.181. Насосный агрегат типа К

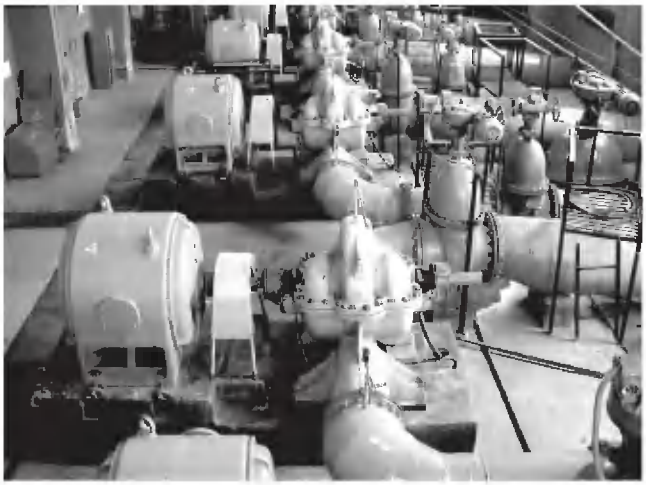


Рис. 2.182. Общий вид насосной установки

Насосы — один из наиболее сложных видов оборудования нефтеперерабатывающих заводов в отношении ремонта и эксплуатации. Известно, что нормальная, безаварийная работа любого оборудования в оптимальных режимах в значительной степени зависит не только от правильного выбора и обеспечения основных конструктивных решений при проектировании и изготовлении машин и аппаратов, но и от условий и выполнения правил их эксплуатации.

На нефтеперерабатывающих заводах насосы служат для перекачивания нефти, нефтепродуктов, сжиженных газов, воды, щелочей, кислот и работают в широких диапазонах производительности, напора и температуры. Поэтому обычные требования, предъявляемые к насосам (надежность и долговечность в эксплуатации, герметичность соединений и безупречная работа сальниковых или торцовых уплотнений), в условиях указанных предприятий приобретают чрезвычайно важное значение, поскольку неисправности в насосах и их узлах приводят к нарушениям технологического режима установок, а иногда и к авариям.

Требования надежности и долговечности насосов повышаются, особенно сейчас, когда в проектах новых технологических установок резко сокращается количество резервного насосного оборудования.

2.7.2. Классификация насосов

Из-за большого разнообразия конструкций, сфер использования, свойств перекачиваемой жидкости разработать единую классификацию для лопастных насосов до сих пор не представилось возможным. Поэтому классификация осуществляется по отдельным признакам.

Классификация по назначению

Классификация по назначению имеет наибольшее значение для эксплуатационного персонала. Однако она важна и для конструктора, который должен учитывать особенности работы насоса в определенных условиях.

— Насосы общего назначения — предназначены для перекачивания холодной, чистой, неагрессивной воды или сходных с ней по физико-химическим свойствам жидкостей. Насосы общего назначения применяются в различных отраслях народного хозяйства.
— Насосы для транспортирования взвесей — предназначены для перекачивания нейтральных или малоагрессивных жидкостей с твердыми частицами. Они применяются в горнодобывающей промышленности, строительстве, коммунальном хозяйстве и др. К этой группе относятся грунтовые, шламовые, фекальные, массные и другие насосы.
— Энергетические насосы — предназначены для работы в схемах тепловых и атомных электростанций. К ним относятся питательные, конденсатные, сетевые и специальные насосы.
— Химические насосы — предназначены для перекачивания чистых и загрязненных агрессивных жидкостей в химической промышленности.

— Насосы для нефтяной и нефтехимической промышленности — предназначены для сырой нефти и продуктов ее переработки в широком диапазоне температур. Это насосы для магистральных нефтепродуктов, законтурного заводнения нефтяных пластов, бензина, сжиженных газов и др.

Классификация по роду перекачиваемой жидкости

Выбор материалов, конструкция и принцип работы насосов зависят от физических и химических свойств перекачиваемых жидкостей. Можно рекомендовать подразделять насосы для перекачивания чистых и слегка загрязненных нейтральных жидкостей, загрязненных жидкостей и взвесей, легко загазованных жидкостей, газожидкостных смесей, агрессивных жидкостей, жидких металлов.

Классификация по принципу действия

По принципу действия все насосы можно разделить на динамические и объемные (рис. 2.183), принципиальное различие между которыми заключается в способе сообщения рабочей камеры с входом и выходом.

Рис. 2.183. Классификация насосов по принципу действия

К динамическим насосам относятся *центробежные, осевые, вихревые, струйные и другие* насосы.

В динамическом насосе жидкая среда перемещается в камере, постоянно сообщающейся с входом и выходом, т.е. жидкость движется через рабочую камеру непрерывным потоком.

Основные схемы и конструкции насосов показаны на рисунках 2.184...2.192.

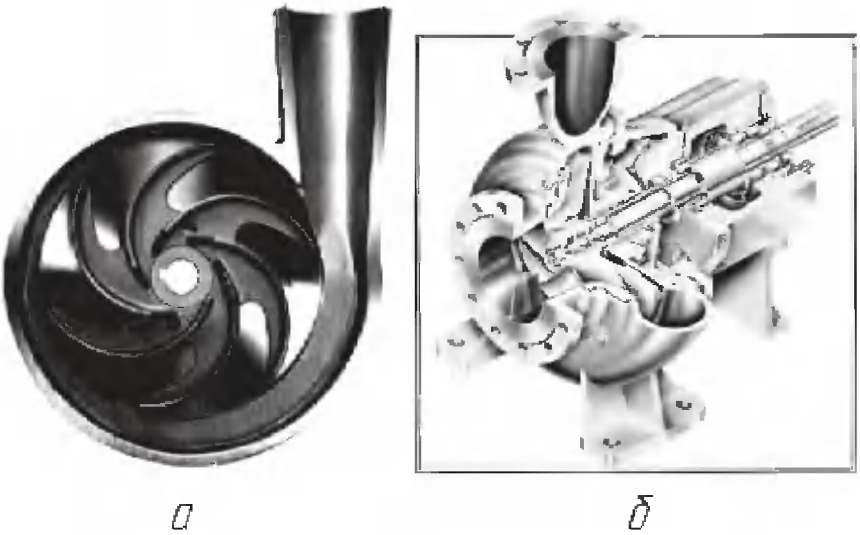


Рис. 2.184. Разрез консольного насоса одностороннего всасывания типа К:
а — всасывающий патрубок насоса типа К в разрезе; б — насос типа К в разрезе

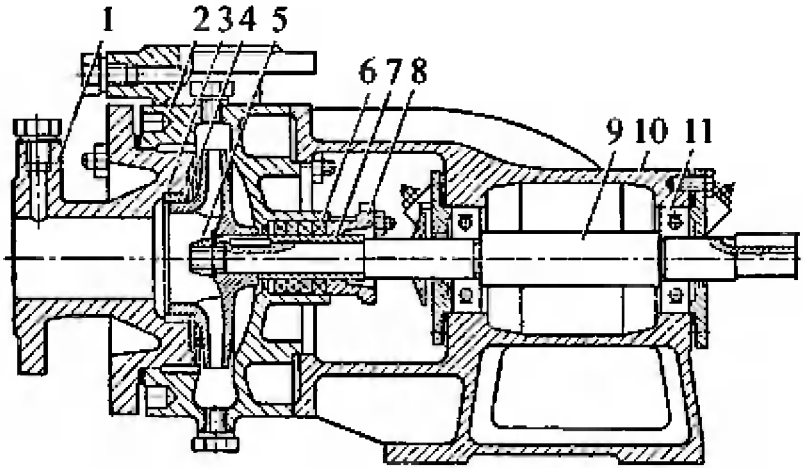


Рис. 2.185. Схема консольного насоса одностороннего всасывания типа К:
1 — крышка корпуса; 2 — корпус; 3 — сменные уплотняющие кольца; 4 — рабочее колесо; 5 — гайка крепления колеса; 6 — набивка сальника; 7 — защитная втулка; 8 — крышка сальника; 9 — вал; 10 — опорный кронштейн; 11 — шарикоподшипник

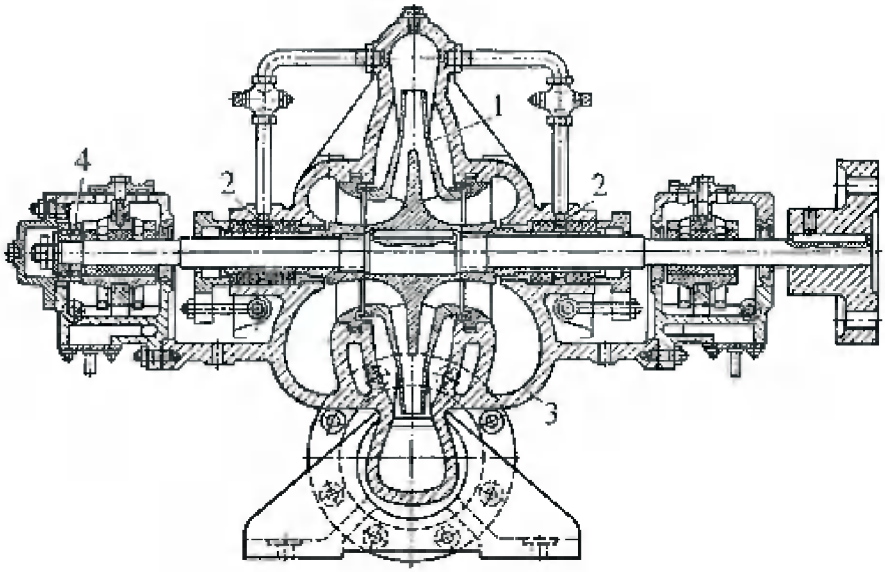


Рис. 2.186. Одноступенчатый насос двустороннего всасывания:
1 — рабочее колесо; 2 — кольцо гидравлического затвора; 3 — полуспиральный подвод; 4 — радиально-упорный шарикоподшипник

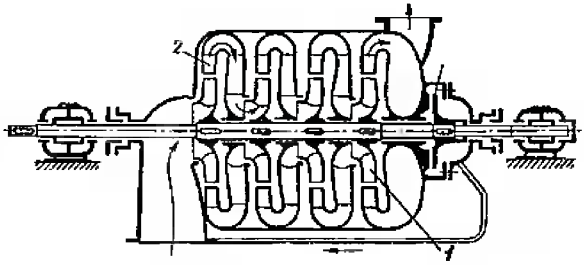


Рис. 2.187.
Схема многоступенчатого секционного центробежного насоса:
1 — рабочее колесо; 2 — направляющий аппарат

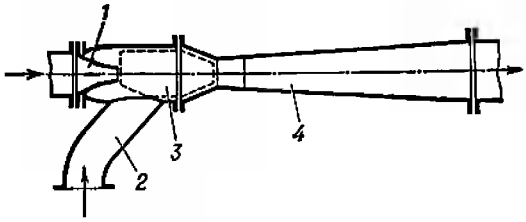


Рис. 2.188. Схема струйного насоса:
1 — конический сходящийся насадок; 2 — всасывающий патрубок; 3 — камера смешения; 4 — диффузор

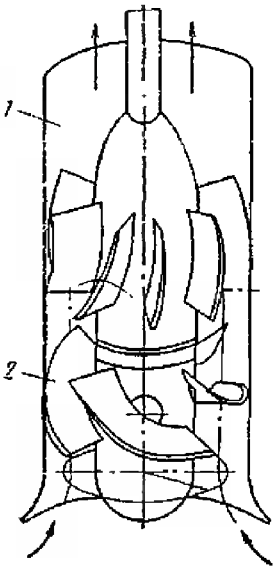


Рис. 2.189. Схема осевого насоса:
1 — корпус; 2 — ротор

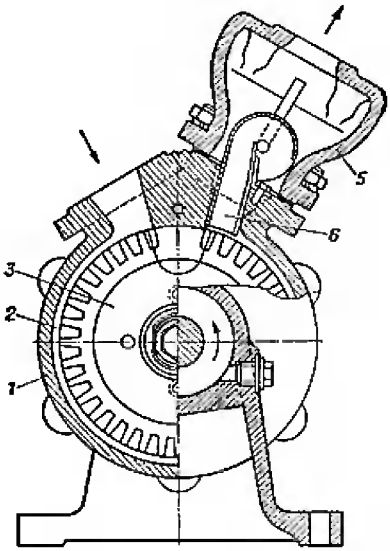


Рис. 2.190. Вихревой насос закрытого типа: 1 — корпус; 2 — канал; 3 — рабочее колесо; 4 и 6 — отверстия для подвода и отвода жидкости; 5 — воздухоотделитель

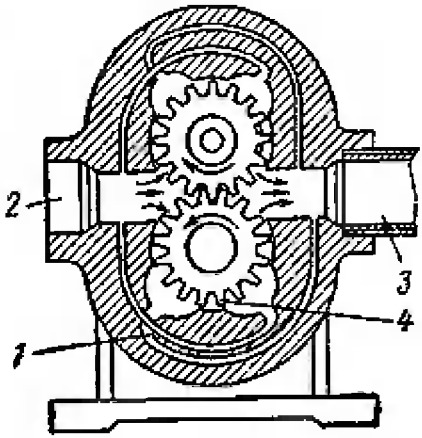


Рис. 2.191. Шестеренный насос: 1 — разгрузочные канавки; 2 — всасывающее отверстие; 3 — напорный патрубок; 4 — ведущая шестерня

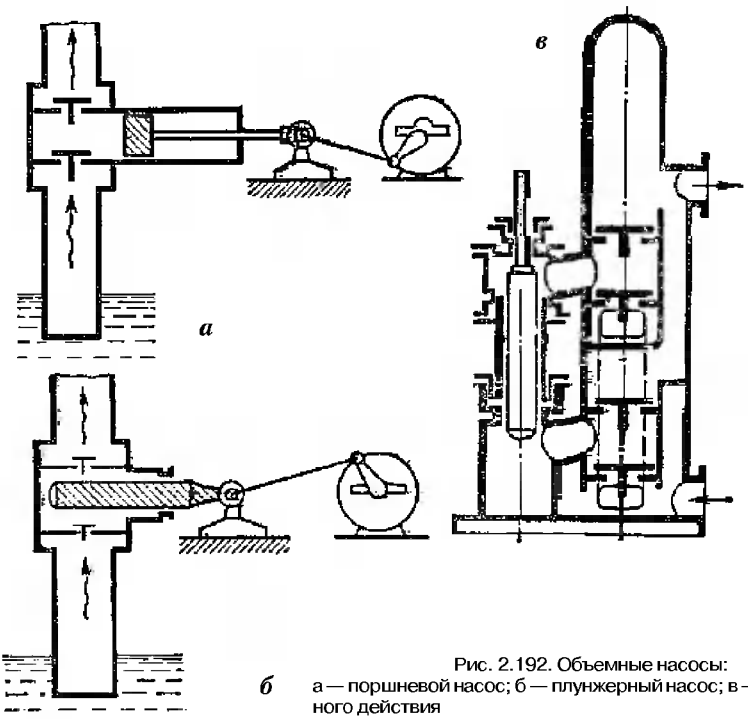


Рис. 2.192. Объемные насосы: а — поршневой насос; б — плунжерный насос; в — насос двойного действия

По виду сил, действующих на жидкую среду, динамические насосы подразделяются на лопастные, насосы трения и электромагнитные. В лопастных насосах жидкая среда перемещается путем обтекания лопасти. В эту группу входят центробежные и осевые насосы.

В насосах трения жидкость перемещается под воздействием сил трения. К этой группе относятся вихревые, дисковые, черпаковые, вибрационные, лабиринтные, шнековые и струйные насосы. В электромагнитных насосах жидкость перемещается под действием электромагнитных сил.

В объемном насосе жидкая среда перемещается вследствие периодического изменения объема занимаемой ею камеры, попеременно сообщающейся с входом и выходом, т. е. жидкость в нем перемещается отдельными порциями.

К объемным насосам относятся *поршневые, плунжерные, винтовые, шиберные, шестеренные, диафрагмовые, роторные, шланговые* и др. В эту же группу входит и гидравлический таран.

По конструктивным признакам насосы делятся:

— по расположению оси вала в пространстве — на горизонтальные и вертикальные;
— по расположению входа – с осевым, боковым и двусторонним входами;
— по расположению вала относительно опор – консольные, моноблочные, с выносными и внутренними опорами;
— по числу ступеней – одно-, двух- и многоступенчатые;
— по способу разъема корпуса – с торцовым, осевым разъемами и секционные;
— по расположению относительно перекачиваемой среды – погружные, скважинные.

В настоящее время на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях используется большое количество насосно-компрессорного оборудования (НКО). К примеру, на одном из НПЗ для ведения технологических процессов нефтепереработки применяется 6 680 единиц оборудования, 34,8 % из которых составляет роторное оборудование, 22,5 — теплообменники, 18,3 — емкости, 4,9 — колонные аппараты. Такое распределение характерно для всех нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов.

Основную часть роторного оборудования составляют насосные агрегаты, которые служат для перекачивания нефти, нефтепродуктов, сжиженных газов, воды, щелочей, кислот и работают в широких диапазонах производительности, напоров и температуры.

Необходимо отметить, что из всего парка насосных агрегатов лидирующую роль занимают центробежные насосы. Это подтверждается анализом имеющегося оборудования одного из нефтеперерабатывающих заводов. Для осуществления технологических процессов нефтепереработки только на одном НПЗ может применятся более 2000 насосных агрегатов, различных типов и конструкций (табл. 2.8), которые эксплуатируются при различных условиях (табл. 2.9). Распределение центробежных насосов по температуре рабочей среды, дате ввода в эксплуатацию и давлению приведено на рис. 2.193...2.195.

Таблица 2.8 — **Соотношение между типами насосов**

Тип насоса	Доля, %
Поршневой	8,4
Центробежный	87,5
Герметичный	3,7
Погружной	0,4

Таблица 2.9 — **Основные условия эксплуатации центробежных насосов на одном из нефтеперерабатывающих заводов**

Условия работы насосных агрегатов	Доля, %
Температура среды свыше 200 °С	17
Давление свыше 1,6 МПа	32
Насосы, перекачивающие агрессивные среды	47
Насосы, установленные в открытых насосных	29

Весьма существенным преимуществом центробежных насосов являются малые габариты, большие скорости вращения, с которыми работают движущиеся части насосов и перемещается жидкость.

Отсутствие в центробежных насосах возвратно-поступательного движения и вызываемых им сил инерции допускает возможность работы при минимальных размерах фундаментов. В связи с этим стоимость самого насоса, помещения, первоначальной установки, дальнейшего ухода и ремонта значительно меньше, чем для поршневого насоса.

Второе преимущество центробежных насосов заключается в отсутствии клапанов и прочих деталей, которые часто являются причиной неполадок в работе поршневых насосов.

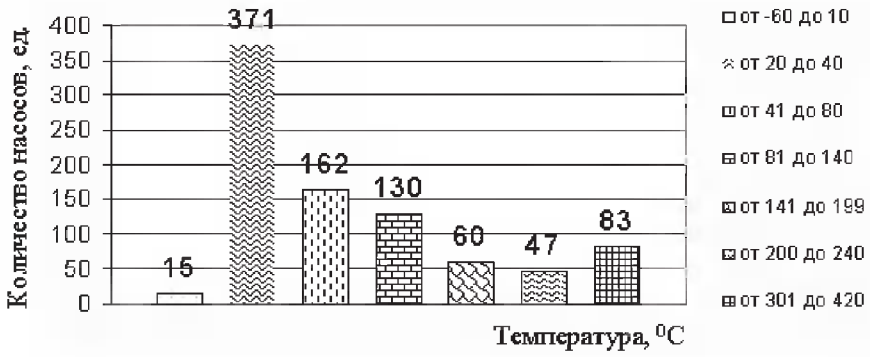


Рис. 2.193. Распределение центробежных насосов по температуре

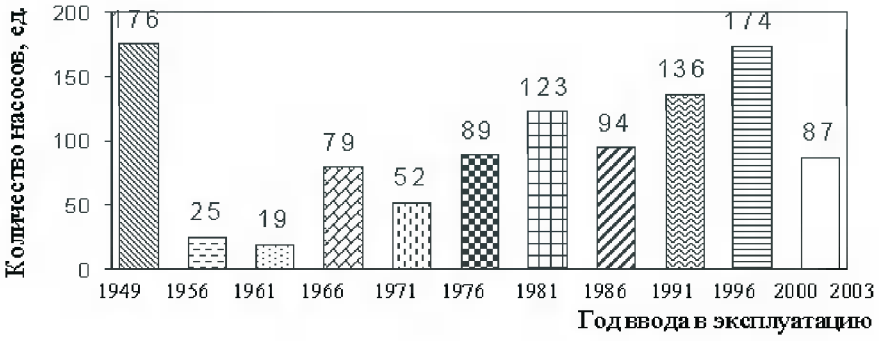


Рис. 2.194. Распределение центробежных насосов по дате ввода в эксплуатацию

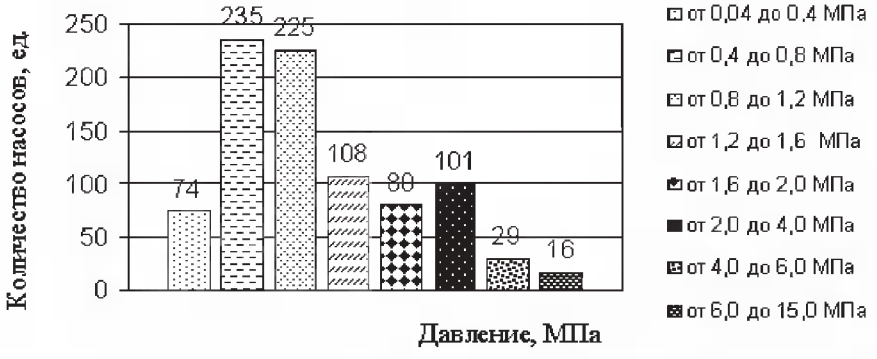


Рис. 2.195. Распределение центробежных насосов по давлению

Третьим преимуществом является наличие вращательного движения одного лишь вала, притом с большим числом оборотов без возвратно-поступательных движений каких-либо частей, что значительно упрощает соединение с двигателем, устраняет сложные передаточные механизмы, особенно при непосредственном присоединении центробежного насоса к двигателю на одном валу.

Менее распространены паровые прямодействующие поршневые насосы. Незначительно используются плунжерные прямодействующие и приводные поршневые насосы.

Шестеренчатые, винтовые, струйные и другие насосы применяют главным образом в качестве вспомогательных агрегатов.

2.7.3. Центробежные насосы

Центробежные осевые и вихревые насосы отличаются вращающимся в неподвижном корпусе рабочим колесом, снабженным лопатками. Колесо, приводимое в движение двигателем, взаимодействуя с жидкостью, сообщает последней некоторое количество энергии, которое и расходуется на создание давления или напора.

В настоящее время принята следующая классификация центробежных насосов (рис. 2.196).

Рис. 2.196. Классификация центробежных насосов

На сегодняшний день принята следующая маркировка насосов общего назначения:

К — насос одноступенчатый консольный;

В — насос, одноступенчатый, вертикальный, консольный;

Д — насос одноступенчатый с рабочим колесом двустороннего типа;

ЦНС — насос секционный многоступенчатый;
ЦН — насос многоступенчатый;
ВК — насос вихревой, консольный;
ЦВ — насос центробежно-вихревой;
СВН — насос, самовсасывающий вихревой.

Одноступенчатые, или одноколесные, центробежные насосы бывают с односторонним входом воды на рабочее колесо – консольные насосы и с двухсторонним входом.

На рисунках 2.197...2.207 приведены конструкции центробежных насосов.

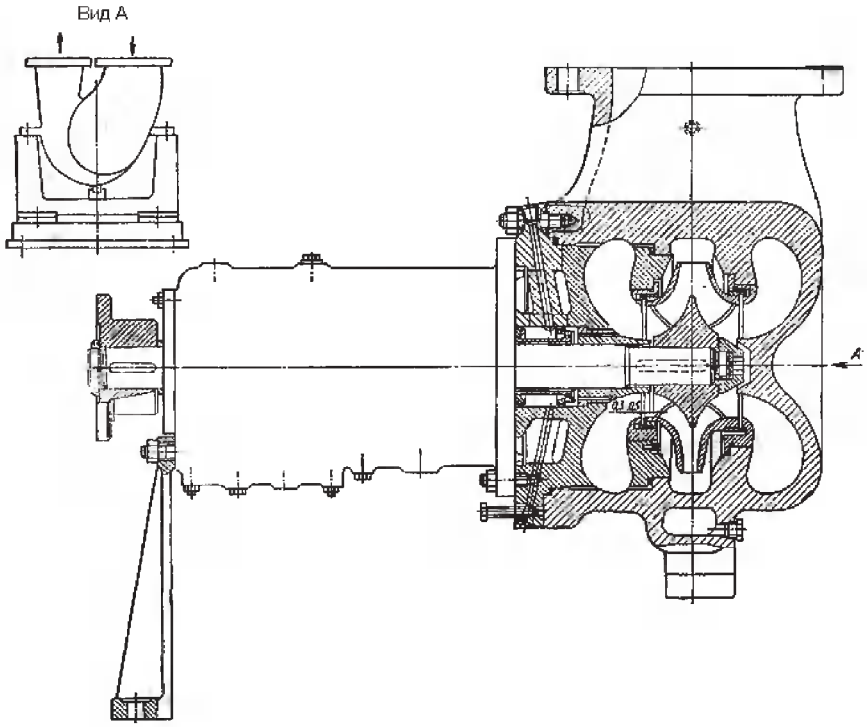


Рис. 2.197. Насос двухступенчатый нефтяной НК200/120-210 (с осевым разъемом корпуса)

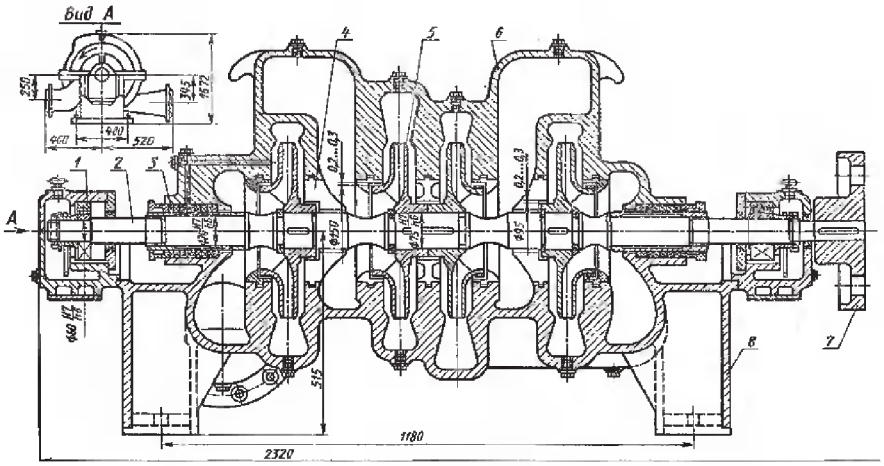


Рис. 2.198. Насос многоступенчатый ЦН 400-210:
1 — подшипник; 2 — вал; 3 — сальниковое уплотнение; 4 — опорный элемент; 5 — колесо; 6 — корпус; 7 — полумуфта

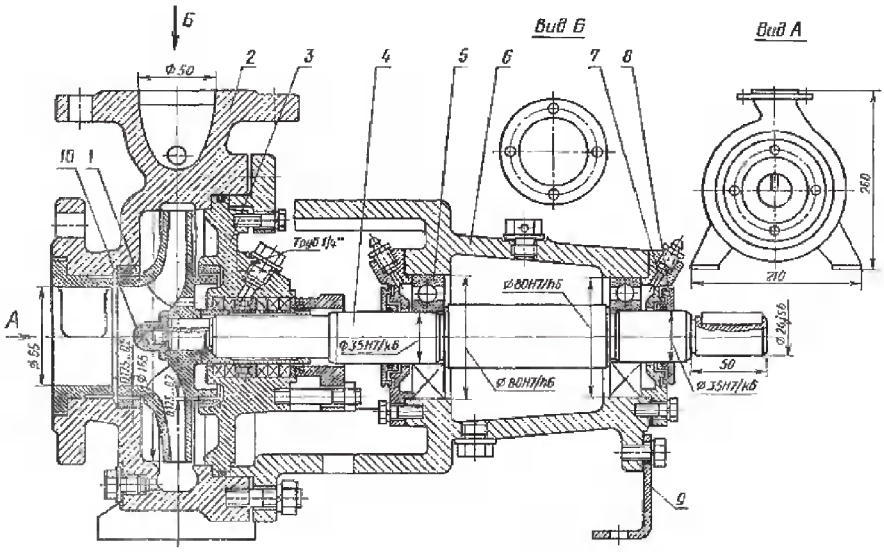


Рис. 2.199. Насос центробежный К65-50-160/2:
1 — кольцо уплотнительное; 2 — улитка; 3 — блок уплотнения; 4 — вал; 5 — подшипник; 6 — корпус; 7 — масленка; 8 — кольцо маслосбрасывающее; 9 — опора

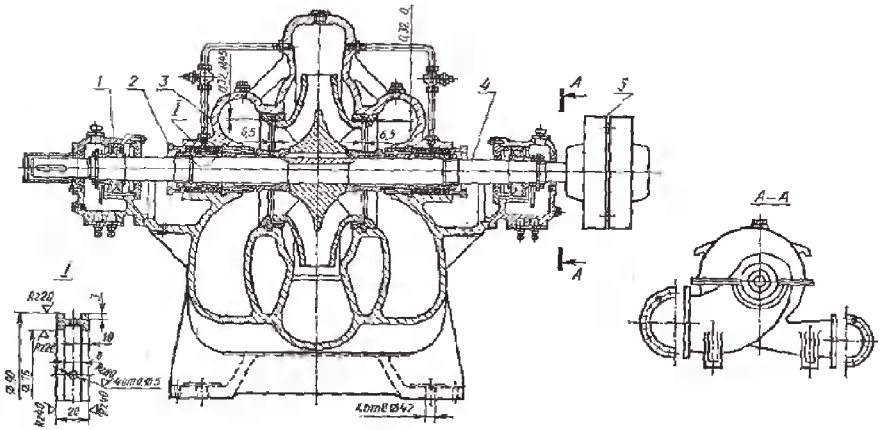


Рис. 2.200. Насос центробежный Д 2000-100 (с двусторонним вводом жидкости на колесо): 1 — подшипник; 2 — втулка сальника; 3 — корпус; 4 — вал; 5 — муфта

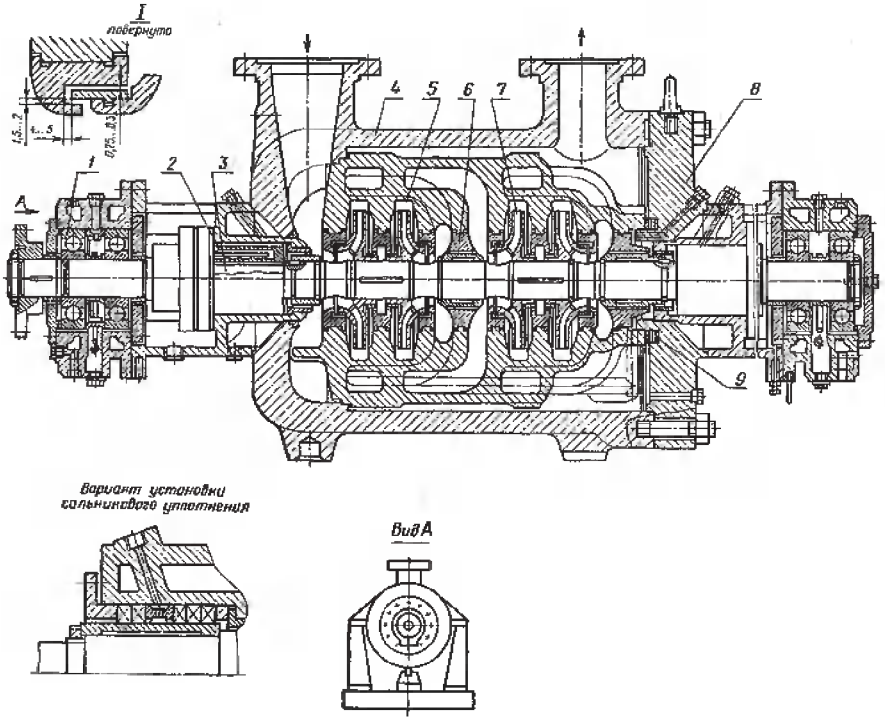


Рис. 2.201. Насос нефтяной типа НД 200/120-370 (с торцевым разъемом корпуса): 1 — подшипник; 2 — уплотнение торцевое; 3 — вал, 4 — корпус; 5 — улитка; 6 — опорный элемент; 7 — колесо; 8 — крышка

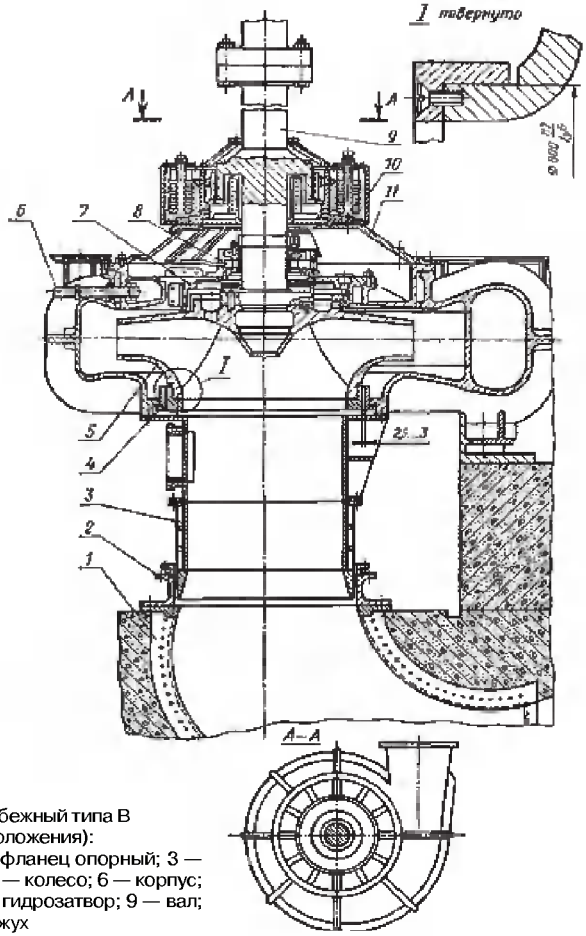


Рис. 2.202. Насос центробежный типа В (вертикального расположения):
1 — всасывающая полость; 2 — фланец опорный; 3 — входной патрубок; 4 — крышка; 5 — колесо; 6 — корпус; 7 — кольцо уплотнительное; 8 — гидрозатвор; 9 — вал; 10 — блок уплотнителей; 11 — кожух

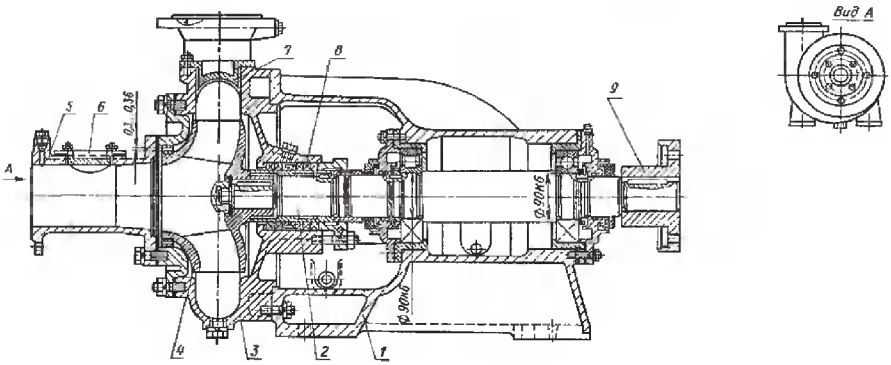


Рис. 2.203. Насос фекальный типа ФГ:
1 — корпус; 2 — вал; 3 — улитка; 4 — колесо; 5 — патрубок всасывающий; 6 — окно; 7 — насадка; 8 — уплотнение сальниковое; 9 — полумуфта

Рис. 2.204. Насос типа К с односторонним входом жидкости на колесо

Рис. 2.205. Насос типа Д с двусторонним входом жидкости на колесо

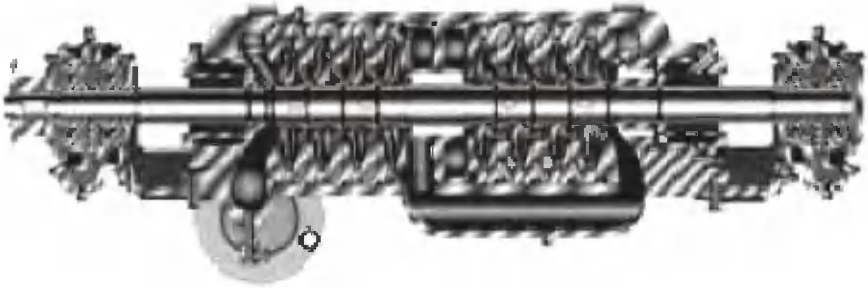


Рис. 2.206. Многоступенчатый насос с торцевым разъемом корпуса

У консольных насосов рабочее колесо закреплено на конце вала, как на консоли. Вал не проходит через подводящий канал, который поэтому имеет наиболее простую форму — прямоосного канала. У насосов двухстороннего всасывания вал проходит через подводящий канал, вследствие чего его форма усложняется, приобретает полуспиральный вид.

Кроме того, центробежные насосы подразделяют по разъему корпуса относительно вала на насосы с осевым и торцевым разъемами.

Осевой разъем корпуса лучше удовлетворяет требованиям строительно- эксплуатационной практики, так как обеспечивает уменьшение размеров машинного зала станций и позволяет выполнять разборку центробежного насоса без отсоединения его от всасывающего трубопровода.

Насосы вертикального исполнения отличаются от горизонтальных незначительными размерами площади для установки; поэтому их целесообразно использовать на насосных станциях с заглубленным машинным залом.

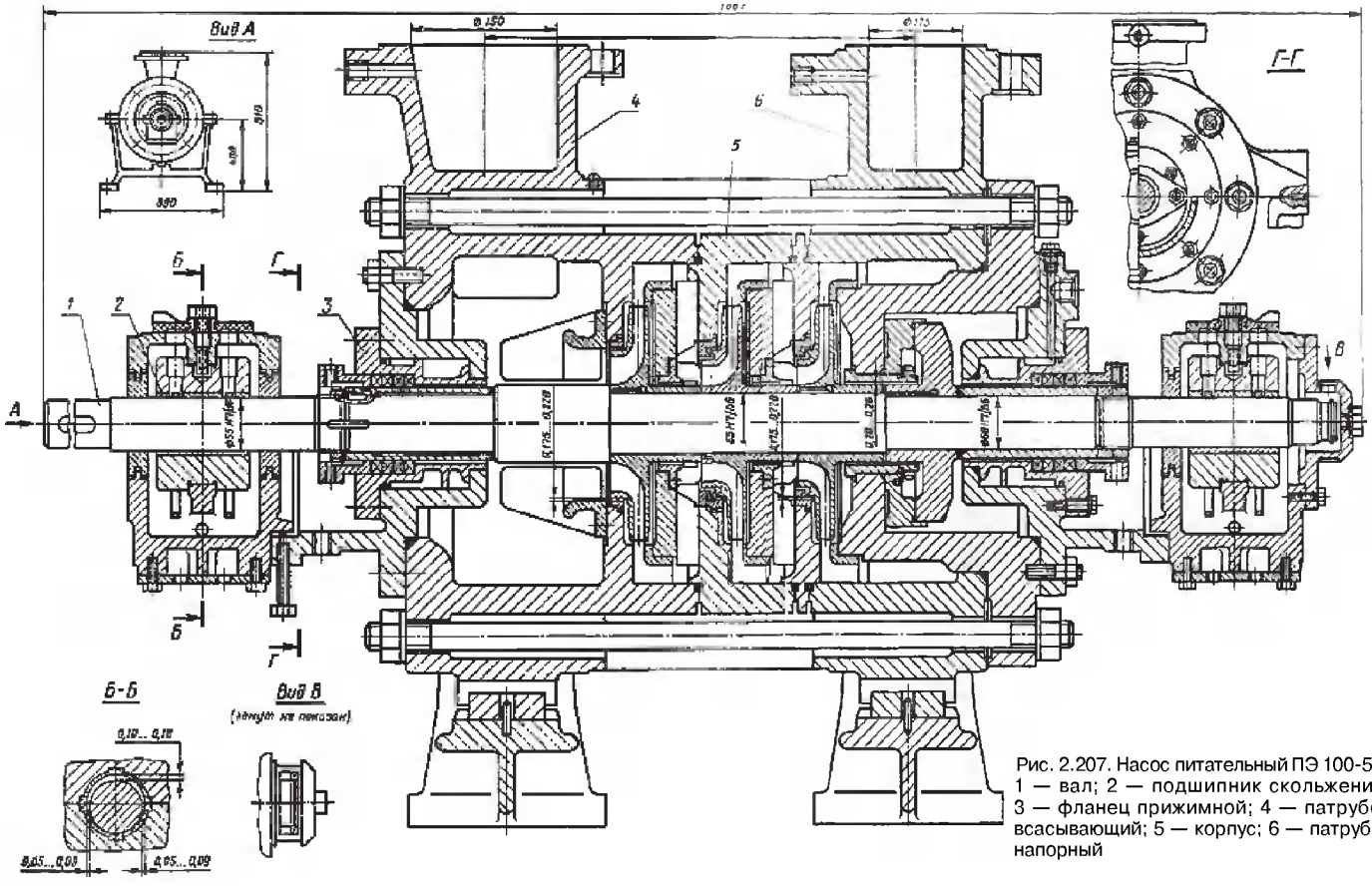


Рис. 2.207. Насос питательный ПЭ 100-53: 1 — вал; 2 — подшипник скольжения; 3 — фланец прижимной; 4 — патрубок всасывающий; 5 — корпус; 6 — патрубок напорный

Многоступенчатые насосы бывают трех типов:

- многоступенчатые секционные (МС);
- многоступенчатые спиральные, с рабочими колесами одностороннего входа (М);
- многоступенчатые спиральные, имеющие первое колесо с двухсторонним, а остальные – с односторонним входами (МД).

Многоступенчатые насосы применяются для водоснабжения, гидромеханизации, откачки шахтных вод, питания котлов и в других областях техники, где требуются большие напоры. В этих насосах вода проходит последовательно через несколько рабочих колес, смонтированных в одном корпусе.

Напор насоса равен сумме напоров последовательно расположенных колес, пропускающих один и тот же расход жидкости. Многоступенчатые секционные насосы имеют обозначения ЦНС. Например, марка ЦНС 180-212: ЦНС — центробежный секционный насос; подача $Q = 180\,м^3/ч$; напор Н = 212 м.

Особую группу (специального назначения) горизонтальных центробежных насосов составляют насосы для перекачки жидкостей, содержащих взвешенные частицы: фекальные, песковые, землесосы, багерные, изготавливаемые по типу консольных, и артезианские насосы.

Все центробежные насосы, предусмотренные стандартом, рассчитаны на привод от электродвигателей при непосредственном соединении упругой муфтой. Однако насосы типа К могут поставляться и со шкивом для ременной передачи.

2.7.4. Устройство и принцип действия центробежных насосов

На рис. 2.208 представлено устройство центробежного насоса, состоящего из рабочего колеса *1*, корпуса насоса *2*, подводящего канала *5* (входная часть корпуса от приемного патрубка насоса до рабочего колеса), отводящего канала *9* (часть корпуса, по которому жидкость, выброшенная из рабочего колеса, отводится к напорному патрубку *7*).

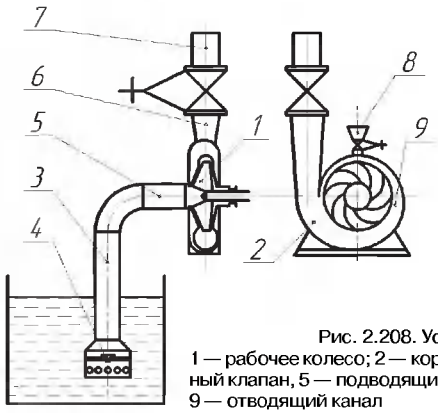


Рис. 2.208. Устройство центробежного насоса:
1 — рабочее колесо; 2 — корпус, 3 — всасывающий трубопровод; 4 — обратный клапан, 5 — подводящий канал; 6, 7 — напорный патрубок, 8 — воронка, 9 — отводящий канал

Центробежные насосы обычно располагают выше уровня жидкости в приемном резервуаре, поэтому насос перед пуском необходимо заполнить этой жидкостью. Заливать насос при наличии обратного клапана *4* с сеткой можно через воронку *8* до полного вытеснения воздуха из всасывающего трубопровода *3* и корпуса насоса *2*. Если нет обратного клапана, то для заливки воды нужно отсасывать воздух из корпуса насоса (при закрытой задвижке) специальным вакуумом-насосом.

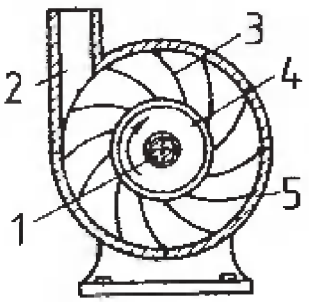


Рис. 2.209. Схема центробежного насоса
1 — вал; 2 — нагнетательный патрубок; 3 — лопасть; 4 — рабочее колесо; 5 — корпус

Центробежный насос (рис. 2.209) состоит из рабочего колеса, снабженного лопастями и установленного на валу в спиральном корпусе. Жидкость в рабочее колесо поступает в осевом направлении. Под действием центробежной силы, возникающей при вращении рабочего колеса, жидкость прижимается к стенке корпуса и выталкивается в нагнетательное отверстие по касательной к рабочему колесу. При этом на входе в насос давление падает, и в рабочее колесо устремляется жидкость, находящаяся под более высоким давлением, например под атмосферным давлением при выкачивании жидкости из открытого резервуара.

Наиболее распространены в нефтеперерабатывающей промышленности насосы типа К (консольные) Они предназначены для перекачки воды и других чистых жидкостей, вязкость и химическая активность которых близки к показателям воды. Название «консольный» насос получил по способу закрепления рабочего колеса на конце вала, который на участке от переднего подшипника до колеса работает как консоль. Корпус насоса имеет торцовый разъем. Крепится насос на фундаментной плите совместно с электродвигателем, с которым имеет непосредственное соединение.

Количество лопастей обычно от шести до восьми, но для насосов, предназначенных для перекачки загрязненных жидкостей, число их уменьшают до двух или четырех. Этим увеличивают сечение каналов для прохода взвешенных частиц. Форму и размеры проточной части колеса определяют расчетом. При этом учитывают его механическую прочность и технологичность изготовления.

Зазор между колесом и крышкой должен быть минимальным, но обеспечивающим свободное (без трения) вращение колеса. Обычно его выбирают в пределах 0,4...0,6 мм. С увеличением зазора возрастает

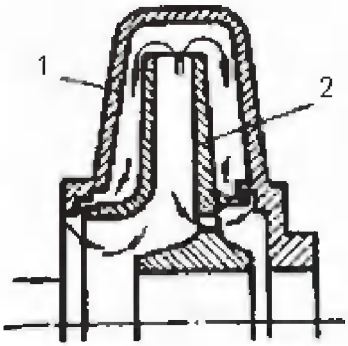


Рис. 2.210. Схема перетока жидкости в корпусе насоса:
1 — корпус; 2 — рабочее колесо

количество жидкости, перетекающей из напорной полости во всасывающую под влиянием разности давлений. Схема такого перетока показана на рис. 2.210. Такое перетекание нежелательно, так как оно снижает КПД насоса.

Колеса изготовляют путем литья, материалы для них выбирают с учетом агрессивности перекачиваемой среды. Большинство насосов имеют чугунные колеса. Для перекачивания агрессивных сред применяют колеса из бронзы, нержавеющей стали, керамики, пластмасс и др. Колеса крупных насосов, испытывающие большие напряжения, изготавливают из углеродистой или марганцовистой стали.

Передний диск колеса имеет обточенную цилиндрическую поверхность, которой он входит в крышку корпуса насоса. В крышке, в свою очередь, запрессовано уплотнительное кольцо.

2.7.5. Область применения и классификация компрессоров

Компрессором (рис. 2.211)называют машину, осуществляющую повышение давления газа или пара. Другими словами, компрессор — это машина для подвода энергии извне к газу или пару и превращения ее в потенциальную энергию давления газа или пара.

В практической деятельности находит применение термин «компрессорная машина».

Рис. 2.211. Центробежный компрессор MCL производства «Нуово Пиньоне» (Италия)

Обычно этот термин используют, имея в виду, что все компрессорные машины делятся на собственно компрессоры (машины, повышающие давление газа до 0,3 МПа и выше), нагнетатели (машины, повышающие давление газа менее чем до 0,3 МПа) и вакуум-компрессоры или вакуум-насосы, предназначенные для повышения давления газа, начиная со значения давления менее атмосферного. Наиболее широкое применение компрессорные машины нашли в холодильных установках.

Все компрессоры могут быть разделены на три группы по способу их действия, то есть по тому, каким образом энергия передается газу, и по тому, какие физические явления используются для повышения давления газа:

— объемные компрессоры;
— динамические компрессоры;
— тепловые компрессоры.

В некоторых типах компрессоров сочетается несколько способов повышения давления. Так, в термомеханических компрессорах внешняя энергия подводится к газу в результате механического (объемного) и теплового воздействия.

Объемные компрессоры повышают давление газа путем уменьшения замкнутого объема (камеры), содержащего определенное количество газа, то есть определенное число молекул газа. Уменьшение замкнутой полости сопровождается увеличением концентрации молекул в единице объема. Давление газовой среды на стенку согласно законам кинетической теории газов пропорционально суммарной энергии соударений молекул газа со стенкой. При увеличении числа молекул в единице объема возрастает число соударений молекул, приходящихся на единицу площади поверхности стенки, то есть увеличивается давление газа.

Наиболее типичным представителем объемных компрессоров является поршневой.

Центробежные компрессоры

Нагнетатели и компрессоры применяют:

— для получения сжатого воздуха, имеющего силовое назначение (для пневматического инструмента и бурильных машин, воздушных молотов, тормозов и т. д.);
— для обеспечения воздухом или газом производственных процессов (доменные и бессемеровские нагнетатели и компрессоры, машины для сжатия коксового, природного, нефтяного и попутного газа);
— для наддува двигателей внутреннего сгорания, в газотурбинных установках, для сжатия и перемещения различных газов на химических заводах, в холодильных установках, для пневматического транспорта.

Перечисленные примеры не исчерпывают области применения центробежных компрессорных машин.

В центробежных компрессорных машинах (ЦКМ) или турбокомпрессорах (рис. 2.212...2.214) давление газа повышается при непрерывном его движении через проточную часть машины в результате работы, которую совершают лопатки рабочего колеса компрессора.

Рис. 2.212. Вид компрессорной установки

Центробежные компрессоры применяются для сжатия газов до давления 0,8 МПа. По сравнению с поршневыми центробежные компрессоры имеют ряд преимуществ. Вследствие отсутствия возвратно-поступательного движения частей они не требуют тяжелого фундамента; их ротор вращается с постоянной угловой скоростью, а движущиеся детали соприкасаются с неподвижными деталями только в подшипниках, что позволяет использовать более дешевые быстроходные двигатели. Центробежные компрессоры более компактны.

Рис. 2.213. Внешний вид компрессорной установки

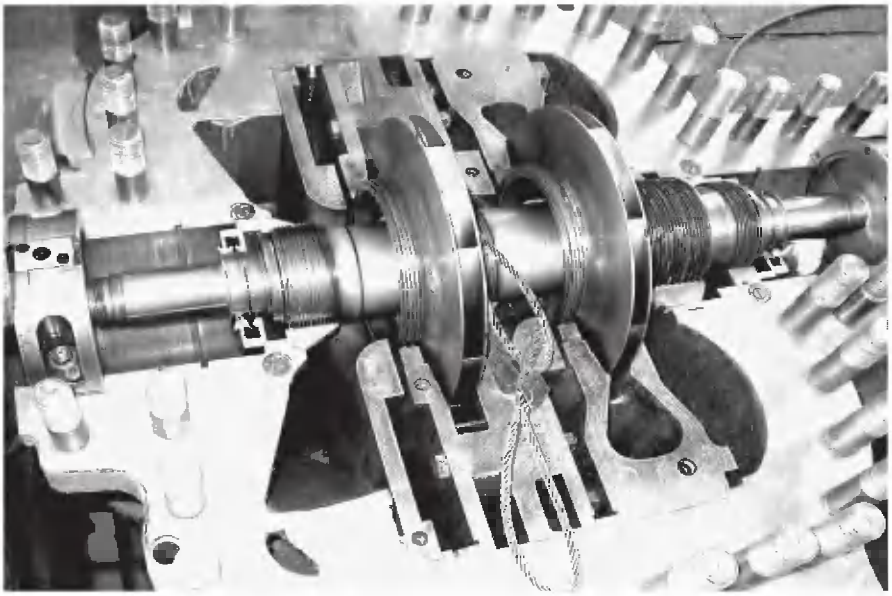


Рис. 2.214. Разборка центробежного турбокомпрессора

Основной недостаток центробежных компрессоров по сравнению с поршневыми заключается в том, что степень повышения давления в одной ступени компрессора зависит от физических свойств газа, в первую очередь от его плотности. При сжатии легких газов до значительных давлений требуется большое число ступеней. Поэтому для обеспечения требуемой жесткости вала необходимо иметь многокорпусную машину.

На рис. 2.215 показана в разрезе ступень центробежного компрессора. Находящемуся между лопатками газу при вращении рабочего колеса сообщается вращательное движение, в результате чего газ под действием центробежной силы движется к периферии колеса. Затем газ попадает в диффузор, площадь которого увеличивается с увеличением радиуса, скорость частичек газа при этом снижается, а давление возрастает. Для повышения эффективности работы диффузора по превращению кинетической энергии в потенциальную служат диффузорные лопатки, упорядочивающие движение газа.

При вращении рабочего колеса в зонах, расположенных у оси вращения, давление газа становится меньше, чем во всасывающем трубопроводе, вследствие чего образуется непрерывный поток газа через проточную часть колеса и диффузор. При работе одного колеса и диффузора, образующих ступень центробежного компрессора, где происходит

одноступенчатое сжатие газа, степень сжатия невелика и составляет не более 1,2. Для получения высокой степени сжатия газа используют несколько ступеней компрессора. Конструктивно это обеспечивается установкой на одном валу нескольких рабочих колес, располагаемых в одном корпусе. В этом случае газ поступает в следующую ступень по каналам, образованным лопатками направляющего аппарата.

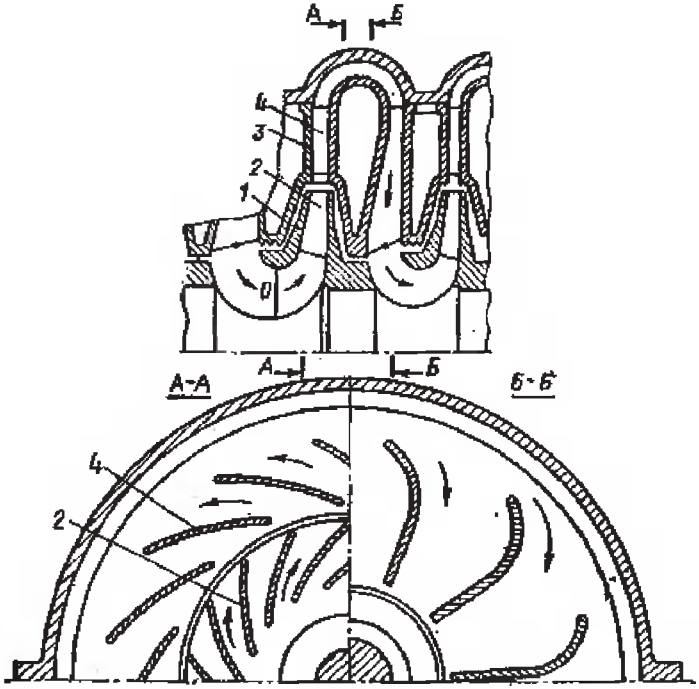


Рис. 2.215. Схема ступени центробежного компрессора:
1 — рабочее колесо; 2 — лопатки; 3 — кольцевой отвод;4 — диффузорные лопатки

Общая степень сжатия центробежного компрессора определяется степенью сжатия его отдельных ступеней и определяется отношением давления на выходе из компрессора к давлению на входе. Известно, что при сжатии газ нагревается, поэтому при использовании многоступенчатых компрессоров необходимо решить проблему охлаждения. Существуют два способа охлаждения: внутренний и внешний. При внешнем охлаждении газ, прежде чем попадает в следующую ступень, проходит через холодильник, а при внутреннем охлаждении корпус холодильника имеет «рубашку», через которую прокачивается охлаждающаяся вода. Обычно корпус холодильника представляет собой органически связанную с кожухом турбокомпрессора часть конструкции.

Большинство современных машин имеет внешнее охлаждение. Промежуточные холодильники присоединяются либо к нижней части корпуса компрессора, либо к обеим частям корпуса. Охлаждаемый газ протекает в межтрубном пространстве холодильника, а в трубах протекает охлаждающая вода.

Центробежные компрессоры, как правило, представляют собой многоступенчатую машину.

Схема трехступенчатого центробежного нагнетателя приведена на рис. 2.216.

Газ в нем последовательно сжимается в трех колесах(ступенях), за каждым колесом обычно установлен диффузор. После выхода из диффузора поток газа по неподвижным каналам обратного направляющего аппарата при мало изменяющейся скорости подводится к следующему рабочему колесу. После выхода из последнего рабочего колеса или диффузора газ поступает в улитку или сборную камеру и затем в нагнетательный патрубок.

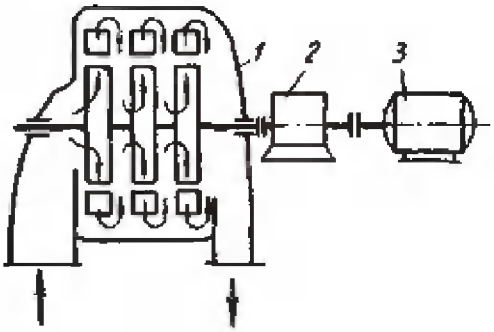


Рис. 2.216. Схема трехступенчатого центробежного нагнетателя:
1 — нагнетатель; 2 — повышающая передача; 3 — электродвигатель

Схема многоступенчатого центробежного компрессора с промежуточным охлаждением приведена на рис. 2.217.

После сжатия в одной секции, состоящей обычно из 1...3 ступеней (колес), газ направляется в промежуточный холодильник, а затем сжимается в следующей секции. Как правило, в одном корпусе выполняют не более трех-четырех секций. В последнее время в некоторых конструкциях компрессоров предусматривается охлаждение газа после каждой ступени.

Благодаря охлаждению газа удается значительно уменьшить работу сжатия. Во многих случаях наружный диаметр рабочих колес уменьшается с увеличением порядкового номера секции.

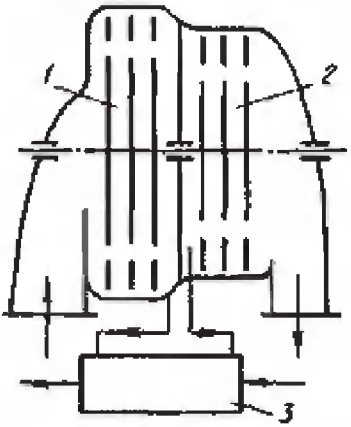


Рис. 2.217. Схема многоступенчатого центробежного компрессора:
1, 2 — первая и вторая секции компрессора; 3 — промежуточный холодильник

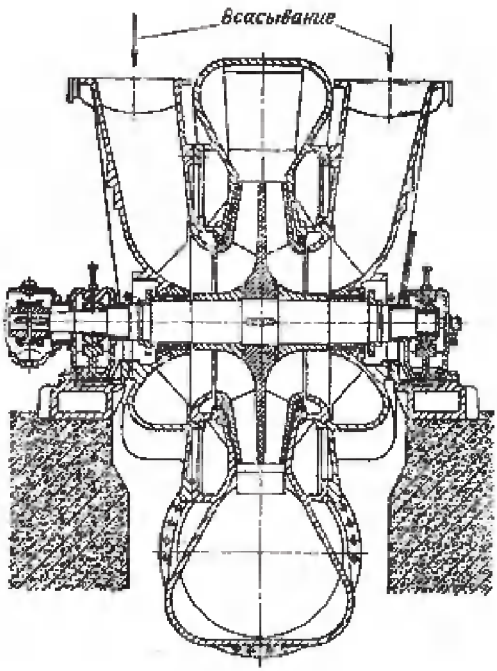


Рис. 2.218. Одноступенчатый нагнетатель с двусторонним колесом

Характерные конструктивные особенности нагнетателей и компрессоров можно проследить, рассмотрев несколько конструкций. На рис. 2.218 показана конструкция одноступенчатого нагнетателя с двусторонним закрытым колесом, рассчитанного на расход газа около 67 000 м^3/мин и при давлении сжатия 0,15 МПа; привод осуществляется от паровой турбины мощностью 6000 кВт.

На рис. 2.219 приведена типовая конструкция воздушного трехступенчатого нагнетателя.

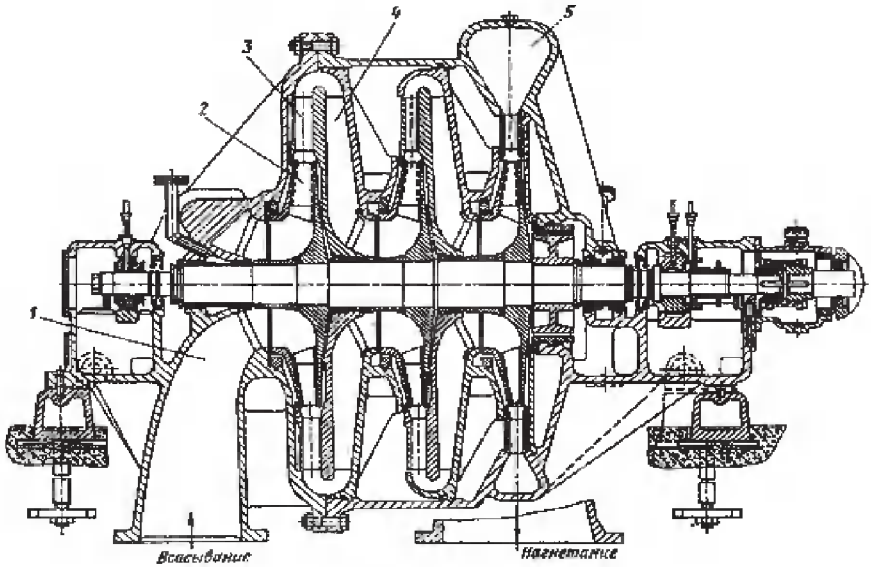


Рис. 2.219. Трехступенчатый нагнетатель типа 1200-25-1 НЗЛ:
1 — всасывающий патрубок; 2 — рабочее колесо; 3 — лопаточный диффузор; 4 — направляющий аппарат; 5 — улитка

Такие нагнетатели выпускают двух моделей:

1) расход воздуха $V_H = 880$ м^3/мин, $P_K = 0{,}29$ МПа, $n = 4600$ мин$^{-1}$;
2) $V_H = 970$ м^3/мин, $P_K = 0{,}34$ МПа, $n = 5070$ мин$^{-1}$.

Привод осуществляется от синхронных электродвигателей СТМ-3500-2. Все ступени имеют лопаточные диффузоры.

На рис. 2.220 показана конструкция первого корпуса двухкорпусного компрессора, предназначенного для комплектования крупных воздухоразделительных установок.

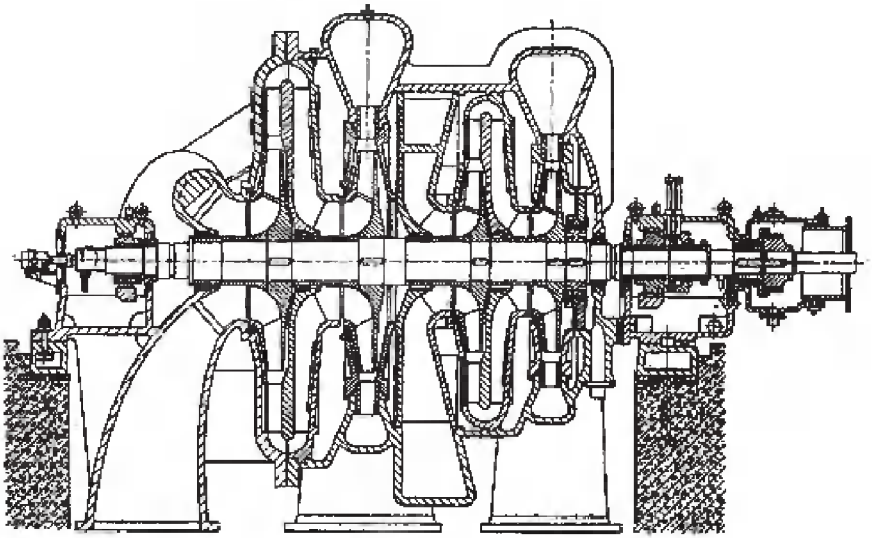


Рис. 2.220. Первый корпус двухкорпусного центробежного компрессора

Этот корпус — четырехступенчатый с одним промежуточным охлаждением. На 1-й и 3-й (после охлаждения) ступенях применены диффузоры лопаточного типа, на 2-й и 4-й — короткие лопаточные диффузоры и улитки, отводящие воздух в охладители промежуточный и концевой.

Характеристики компрессора:

— расход газа 3200 м^3/мин, $P_K = 0{,}66$ МПа;
— привод осуществляется от паровой турбины, чем обеспечивается широкий диапазон регулирования расхода воздуха.

В большинстве конструкций делают разъем в горизонтальной плоскости (рис. 2.218...2.220), а иногда в вертикальных плоскостях. Всасывающие и нагнетательные патрубки располагают в нижней или верхней половине корпуса с учетом удобства обслуживания, наличия промежуточных охладителей, подвального помещения и других соображений.

В одноступенчатых нагнетателях всасывающие патрубки часто располагают вдоль оси машины, обеспечивая равномерный осевой подвод газа к рабочему колесу.

Корпуса воздушных машин изготовляют из чугуна, толщина стенок в зависимости от размеров и давления составляет 15...30 мм, толщина фланцев в 1,3...1,5 раза больше толщины стенок.

Рабочие колеса многоступенчатых компрессоров в большинстве случаев радиального типа с покрывными дисками (рис. 2.219 и 2.221); в одноступенчатых нагнетателях применяют как радиальные, так и осерадиальные колеса (последние чаще без покрывного диска) с фрезерованными лопатками. Лопатки радиальных колес также часто выполняют фрезерованными из основного диска; покрывной диск крепят шипами, сделанными на лопатках, или заклепками, проходящими через лопатки и основной диск. Толщина заклепок 3...8 мм, шаг 25...50 мм.

Рабочие колеса центробежных многоступенчатых компрессоров (ЦКМ) изготовляют из легированных сталей (34ХН1М, 34ХН3М и др.), легких сплавов на основе алюминия (АК6, АК8, Д16) и титана. Допустимая окружная скорость для колес стационарных ЦКМ, изготовленных из легированных сталей, 300...320, из алюминиевых и титановых сплавов 400...450 м/с.

В авиационных нагнетателях для осерадиальных колес без покрывных дисков с радиальными лопатками на выходе, изготовленных из специальных сталей, допускается окружная скорость 500...550 м/с. Допустимые окружные скорости для литых колес — до 250 м/с.

Валы изготовляют из углеродистых сталей 35, 40, 45; колеса насаживают на вал с натягом после разогрева в электропечах до температуры 450...470 К.

В качестве опор стационарных ЦКМ применяют подшипники скольжения; в авиационных нагнетателях и в некоторых сериях вентиляторов наряду с подшипниками скольжения применяют подшипники качения. Последние проще в эксплуатации, однако менее долговечны. Кроме того, подшипники скольжения, которые смазывают маслом, обладают значительно большей демпфирующей способностью, что особенно важно для гибких валов. Один из подшипников делают опорно-упорным, другой опорным. Температура подшипников не должна превышать 65...70 °С; ее контролируют ртутными термометрами, реже терморезисторами. Корпусы подшипников скольжения в большинстве случаев отливают заодно с нижней половиной корпуса машины, крышки делают отдельно, чтобы подшипник можно было вскрыть не поднимая верхней половины корпуса машины.

Диффузоры в основном изготовляют в виде общего неподвижного элемента, который называется диафрагмой. В машинах, имеющих горизонтальный разъем, диафрагма также имеет разъем. Диафрагмы делают из чугуна. В целях уменьшения перетока газа между вращающимися частями и неподвижными элементами устанавливают лабиринтные уплотнения на покрывных дисках колес и на уплотнительных втулках между колесами; за последней ступенью часто помещают разгрузочный поршень, на внешней поверхности которого также находится лабиринтное уплотнение.

Для предотвращения утечек вредных для окружающей среды газов (аммиак, природный газ, фреон и др.) корпус делается герметичным: перед выходом вала из корпуса устанавливают сальник. Он может быть выполнен в виде графитового торцового уплотнения с масляной камерой.

Число ступеней в одном корпусе компрессора обычно не превышает восьми. Ограничение числа колес связано с возрастанием прогиба вала, так как его длина увеличивается, а диаметр вала ограничен конструктивными соображениями, прежде всего размерами колес.

Охлаждение применяют главным образом внешнее — в промежуточных охладителях; внутреннее охлаждение используют в случаях, когда нежелательно выпадение влаги из сжимаемого газа. Иногда используют охлаждение впрыском, однако при этом возникает опасность коррозии и эрозии. Промежуточный охладитель обычно выполняют в виде кожухотрубного аппарата, по межтрубному пространству которого идет газ, а по трубкам вода. Для улучшения теплообмена вода делает один или несколько ходов, газ движется поперек трубок.

Трубки диаметром 10...20 мм изготовляют из меди, латуни, а при газах, вызывающих коррозию, применяют легированную сталь. Эффективны охладители с оребренными трубками; ребра латунные, медные, алюминиевые или стальные. Скорость воды в трубках 1...3 м/с, подогрев воды в пределах 6...12 °С. Корпус охладителя выполняется сварным или литым из чугуна.

Фирма «Броун-Вовери» (Швейцария) выпускала ЦКМ с охлаждением газа после каждой ступени, что приближает процесс сжатия к изотермному и повышает КПД машины (рис. 2.222). Охлаждение осуществляется в трубчатых охладителях, расположенных над компрессором и под ним. Такие конструкции иногда называют ***изотерм-компрессорами***. Осевое усилие воспринимается разгрузочным поршнем и упорным подшипником. Для регулирования расхода газа установлен направляющий аппарат с поворотными лопатками.

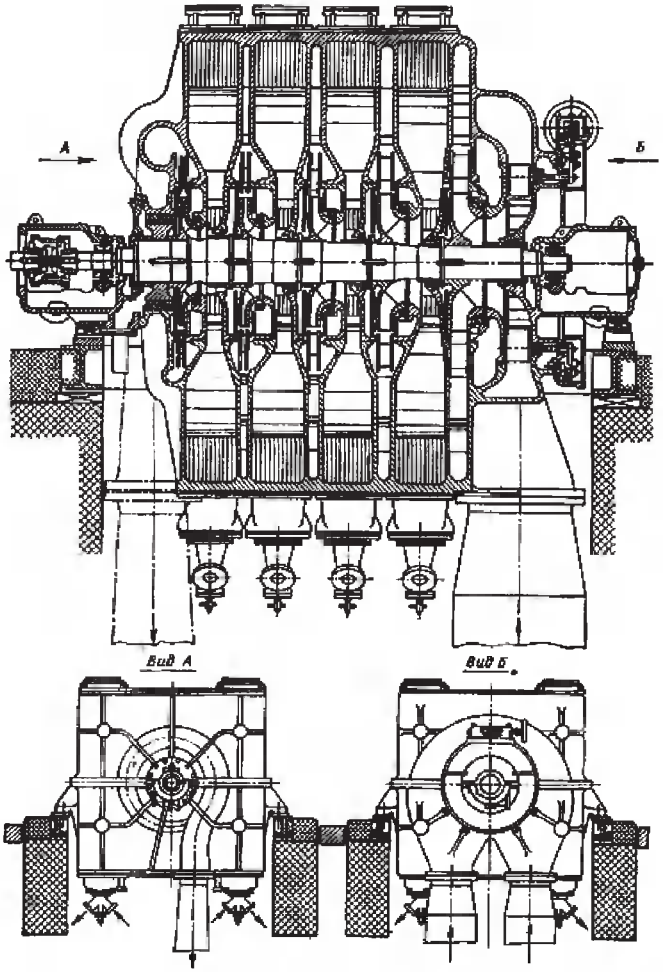


Рис. 2.221. Центробежный компрессор фирмы «Броун-Бовери»

Компрессоры рассмотренного типа выпускают на расходы воздуха 25 000...200 000 м^3/ч при степени сжатия 6,5...8.

В компрессоростроении широко развита унификация узлов и деталей, что снижает трудоемкость изготовления и стоимость машин. Так, в СКБК разработаны восемь баз для конструирования ЦКМ на различные рабочие давления. Каждая база характеризуется определенным диаметром рабочих колес и может включать конструкции корпусов с горизонтальным или вертикальным разъемом.

Например, у агрегата третьей базы диаметр рабочих колес 380 мм, корпусы агрегатов с горизонтальным разъемом предназначены для макси-

мального рабочего давления 4 МПа, корпус с вертикальным разъемом – для давления 38 МПа. На этой базе в СКБК разработан однокорпусный азотный агрегат ЗЦКК-160/6 мощностью 1250 кВт, однокорпусный воздушный агрегат ЗВЦ 1-95/6-28 мощностью 3150 кВт, двухкорпусный фреоновый агрегат 33 ЦКК-105/1,8-8 мощностью 500 кВт. Корпусы этой базы используют в двух- и трехкорпусных кислородных агрегатах 43 ЦКК-250/15, 543 ЦКК 400/40, 543 ЦК 2 440/35, углеводородных агрегатах 43 ЦКО-160/15.

На рис. 2.222 показан продольный разрез одного корпуса компрессора с горизонтальным разъемом, в котором расположены четыре ступени сжатия. Для машины с рабочим давлением 1 МПа корпус изготовляют из чугуна, для давления 4 МПа — из стали. Рабочий газ проходит последовательно через всасывающую камеру, рабочее колесо, диффузор и через направляющий аппарат поступает во 2-ю ступень компрессора. Привод компрессора осуществляется электродвигателем с частотой вращения 18 000 мин$^{-1}$.

Основными элементами конструкции являются корпус с подводящими коммуникациями, ротор и узлы подшипников скольжения с жидкостной смазкой маслом. Внутри корпуса расположены диафрагмы, несущие лопатки диффузоров и направляющие аппараты промежуточных ступеней. Диффузоры с фрезерованными лопатками выполнены из стали марки 12Х18Н9Т или стали 20. Литые направляющие аппараты изготовлены из медистого чугуна с последующим старением. Проставки и диафрагмы выполнены из стали 20.

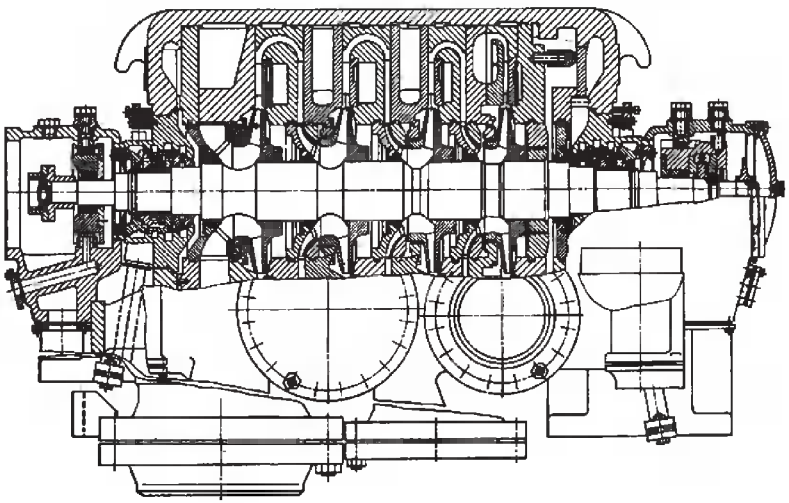


Рис. 2.222. Унифицированный 4-ступенчатый корпус центробежного компрессора СКБК

Между ступенями расположены лабиринтные уплотнения с латунной (Л63) или алюминиевой (Д1) втулкой и одиннадцатью гребнями.

Ротор состоит из вала (сталь 40Х), на котором с помощью установочных винтов закреплены четыре рабочих колеса. Колеса всех ступеней изготовлены из легированной стали с фрезерованными на основном диске лопатками. Покрывной диск припаивают к основному припоем ПЖК-1000. Возможно изготовление колес со штампованными лопатками, припаянными к основному и покрывному дискам. Число рабочих лопаток варьируется в зависимости от типа агрегата. После пайки все колеса подвергают дефектоскопии и статической балансировке, а ротор после сборки вала с рабочими колесами – динамической балансировке.

Ротор опирается на два гидродинамических подшипника скольжения с самоустанавливающимися подушками. Смазка — жидкостная маслом. Корпус и вкладыши подшипника выполнены из стали 20. Рабочие поверхности покрыты баббитом Б83. Для предотвращения утечек рабочего газа и его загрязнения маслом между подшипниками и проточной частью машины установлены масляные ловушки и обоймы уплотнения.

Представляет интерес конструкция четырехступенчатого компрессора фирмы «Демаг», имеющая два ротора, вращающиеся с разной частотой, и внешние перепуски газа из ступени в ступень (рис. 2.223).

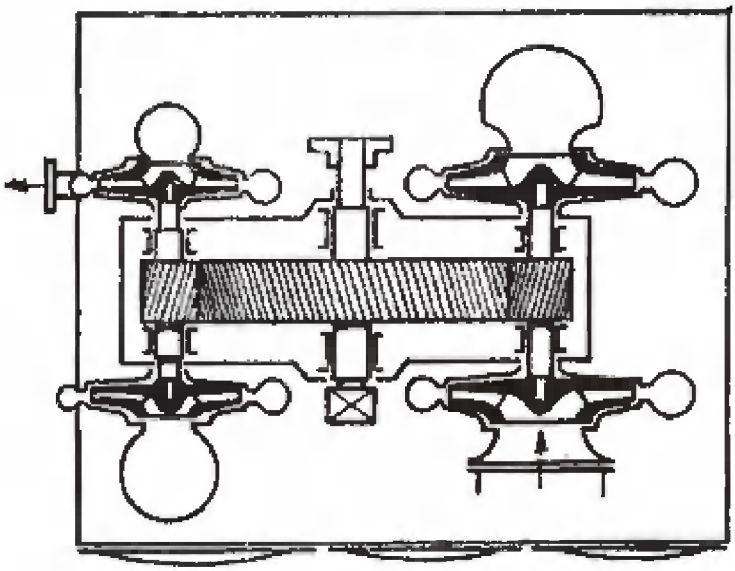


Рис. 2.223. Схема двухроторного четырехступенчатого нагнетателя фиры «Демаг» (Германия)

2.8. Конструкционные материалы, применяемые для изготовления оборудования нефтегазопереработки

2.8.1. Требования, предъявляемые к конструкционным материалам для технологической аппаратуры и их выбор

Специфические условия работы технологической аппаратуры, характеризуемые диапазоном давлений от глубокого разрежения (вакуума) до избыточных давлений порядка 250 МПа и выше, большим интервалом рабочих температур (от –254 до +1000 °С и выше) при агрессивном воздействии среды, предъявляют высокие требования к выбору конструкционных материалов проектируемой аппаратуры.

Наряду с обычными требованиями высокой коррозионной стойкости в определенных агрессивных средах к конструкционным материалам, применяемым в технологическом аппаратостроении, одновременно предъявляются также требования высокой механической прочности, жаростойкости и жаропрочности, сохранения удовлетворительных пластических свойств при высоких и низких температурах, устойчивости при знакопеременных или повторных однозначных нагрузках (циклической прочности), малой склонности к старению и др.

В расчетах на прочность технологической аппаратуры конструктору часто приходится учитывать общую равномерную по поверхности коррозию металлов и сплавов, для чего необходимо знать проницаемость материала в мм/год при заданных рабочих условиях агрессивной среды (концентрация, температура, давление). Она учитывается при выборе величины прибавки на коррозию к рассчитанной толщине стенки аппарата. В ряде случаев при конструировании технологической аппаратуры необходимо учитывать также и другие виды коррозионного разрушения материалов. Например, в химических аппаратах, выполненных из кислотостойкой стали и находящихся под постоянным повышенным давлением, при совместном действии коррозионной среды и растягивающих напряжений в ряде случаев наблюдается коррозионное растрескивание металла, происходящее обычно внезапно без видимых изменений материала. Это явление не имеет места при наличии в металле напряжений сжатия. Кроме того, коррозионное растрескивание происходит в небольшом количестве агрессивных сред и зависит от величины давления и температуры. Известно, что ускоренное растрескивание аппаратуры из кислостойких сталей, находящейся под постоянно действующей нагрузкой, имеет место в растворах $NaCl$, $MgCl_2$,

$ZnCI_2$, LiCL, H_2S, морской воде и т. д. Латуни обнаруживают склонность к коррозионному растрескиванию в среде аммиака.

Для технологической аппаратуры химических и нефтехимических производств преимущественно применяются конструкционные материалы, стойкие и весьма стойкие в агрессивных средах. Материалы пониженной стойкости применяются в исключительных случаях, когда доказана целесообразность использования их вместо стойких, но более дорогих и дефицитных материалов.

При выборе материалов для аппаратов, работающих под давлением при низких и высоких температурах, необходимо учитывать, что механические свойства материалов существенно изменяются в зависимости от температуры. Как правило, прочностные свойства металлов и сплавов повышаются при низких температурах и понижаются при высоких.

При статическом приложении нагрузки важными характеристиками для оценки прочности материала являются предел текучести σ_T (или условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ или $\sigma_{1,0}$) и предел прочности σ_B. Упругие свойства металлов характеризуются значениями модуля упругости E и коэффициентом Пуассона μ.

Указанные характеристики являются основными при расчетах на прочность деталей аппаратуры, работающей под давлением при низких (от –40 до –254 °С), средних (от +200 до –40 °С) и высоких (выше +200 °С) температурах.

Для работы при низких температурах по нормам Госгортехнадзора следует выбирать металлы, у которых порог хладоломкости лежит ниже заданной рабочей температуры. Однако в химической промышленности на протяжении многих лет безаварийно эксплуатируется при рабочих температурах до –40 °С большое количество аппаратов, трубопроводов, арматуры, насосов и другого оборудования, изготовленных из углеродистой стали обыкновенного качества и из серого или ковкого чугуна, т. е. из материалов, имеющих ударную вязкость KCU при указанной температуре менее 2 Дж/см^2.

Поэтому при выборе металла для работы при низких температурах следует исходить не только из величины ударной вязкости, но также учитывать величину и характер приложенной нагрузки (статическая, динамическая, пульсирующая), наличие и характер концентраторов напряжений и чувствительность металла к надрезам, начальные напряжения в конструкции, способ охлаждения металла (за счет содержащегося в аппарате хладоносителя или за счет окружающей среды).

При статическом приложении нагрузки в ряде случаев допускается изготовление аппаратов из металлов, приобретающих хрупкость при

пониженных рабочих температурах, но не имеющих дефектов, нарушающих однородность структуры и способствующих концентрации напряжений. Технология изготовления аппаратов из таких материалов должна исключать возможность возникновения высоких начальных напряжений в конструкции. К таким аппаратам можно отнести свободно опирающиеся емкости для жидких и газообразных продуктов, содержащихся в них под небольшим избыточным давлением, металлоконструкции неответственного назначения и др.

При динамическом приложении нагрузки кроме указанных выше характеристик необходимо учитывать также и величину ударной вязкости a_H. Для многих углеродистых и легированных сталей ударная вязкость при низких температурах (обычно ниже –10 °С) резко понижается, что исключает применение этих материалов в таких условиях. Ударная вязкость для большинства цветных металлов и сплавов (медь и ее сплавы, алюминий и его сплавы, никель и его сплавы), а также хромоникелевых сталей аустенитного класса при низких температурах, как правило, уменьшается незначительно и пластические свойства этих материалов сохраняются на достаточно высоком уровне, что и позволяет применять их при рабочих температурах порядка до –254 °С.

Для оборудования, подверженного ударным или пульсирующим нагрузкам и предназначенного для работы при низких температурах, следует применять металлы и сплавы с ударной вязкостью KCU не ниже 3 Дж/см^2 при рабочих температурах. Для деталей, имеющих концентраторы напряжений (болты, шпильки), рекомендуются материалы, у которых при рабочей температуре величина ударной вязкости KCU не менее 4 Дж/см^2.

При высокой температуре наблюдается значительное снижение основных показателей, характеризующих прочностные свойства металлов и сплавов. Кроме того, поведение металлов под нагрузкой при высоких температурах резко отличается от их поведения при нормальной температуре внутри производственных помещений. Предел прочности и предел текучести зависят от времени пребывания под нагрузкой и скорости нагружения, так как с повышением температуры металл из упругого состояния переходит в упругопластическое и под нагрузкой непрерывно деформируется (явление ползучести). Температуры, при которых начинается ползучесть, у разных металлов различны. Для углеродистых сталей обыкновенного качества ползучесть наступает уже при температурах выше 375 °С, для низколегированных сталей — при температурах выше 525 °С, для жаропрочных— при еще более высоких температурах.

С увеличением времени пребывания металла под нагрузкой характеристики прочности уменьшаются тем значительнее, чем выше температура эксплуатации оборудования. Поэтому при расчете на прочность аппаратов, работающих длительное время при высоких температурах, допускаемые напряжения определяют по отношению к условному пределу ползучести от или по пределу длительной прочности. Для химической аппаратуры допускаемая скорость ползучести принимается в пределах 7...10 мм/мм·ч (5...10 % в год), для крепежных деталей — 9...10 мм/мм·ч (7...10 % в год).

Понижение механических свойств при высоких температурах обусловлено происходящими в металле структурными и фазовыми превращениями. К структурным изменениям такого рода можно отнести явление графитизации углеродистой и молибденовой сталей, образование ферритной фазы в хромоникелевых сталях и др., присущие последним при длительной работе металла в условиях высокой температуры. В ряде случаев стабильность структуры стали в течение длительного срока службы оборудования удается обеспечить путем термической обработки стали. В большинстве случаев для аппаратуры, предназначенной для работы при высоких температурах, применяются специальные марки жаропрочных сталей, характеризуемых достаточной механической прочностью и стабильностью структуры при высоких температурах. Наряду с жаропрочностью эти металлы должны обладать жаростойкостью, т. е. способностью противостоять коррозионному воздействию среды в условиях длительной работы материала при высоких температурах. При непрерывном процессе окалинообразования рабочее сечение металла уменьшается, что приводит к повышению рабочего напряжения и ухудшению условий безопасной эксплуатации оборудования.

Некоторые детали аппаратуры (болты, шпильки, пружины и др.) вследствие повышения пластичности металла при высоких температурах работают в условиях постепенного снижения напряжений, вызванных первоначально приложенной нагрузкой (затягом), при сохранении геометрических размеров (явление релаксации напряжений). Расчет таких деталей следует производить на предварительную нагрузку (затяг), обеспечивающую на заданный период времени остаточную нагрузку, необходимую для нормальной работы конструкции.

При выборе конструкционных материалов для технологической аппаратуры необходимо также учитывать физические свойства материалов (теплопроводность, линейное температурное расширение), а также некоторые другие соображения технико-экономического порядка, такие

как технология изготовления аппаратуры, дефицитность и стоимость материала, наличие стандарта или утвержденных технических условий на его поставку, освоенность материала промышленностью и др.

Создаваемая конструкция технологической аппаратуры должна быть не только технически совершенной, отвечающей всем требованиям современного уровня машиностроения, но и технологичной в изготовлении, экономичной. Так как стоимость изделия в значительной мере определяется стоимостью примененных для его изготовления материалов, то при всех прочих равных условиях предпочтение должно быть отдано более дешевым и менее дефицитным материалам.

В технологическом аппаратостроении основным способом выполнения металлических неразъемных соединений является сварка и в ряде случаев пайка. Хорошая свариваемость металлов является одним из основных и необходимых условий, определяющих пригодность материала для создаваемой конструкции. Необходимо также стремиться к максимально возможному, без ущерба для конструкции, сокращению номенклатуры применяемых марок материалов и типоразмеров.

Аппаратуру не рекомендуется изготовлять целиком из дорогостоящих и дефицитных материалов. Технико-экономическая нецелесообразность применения монолитных толстолистовых высоколегированных сталей и цветных металлов не вызывает сомнения. Коррозии обычно подвержена лишь внутренняя поверхность аппаратов. Для обеспечения амортизационного срока службы аппарата достаточен слой коррозионностойкого металла толщиной в несколько миллиметров. Таким образом, представляется целесообразным изготовлять аппаратуру для активных коррозионных сред из двухслойного проката, облицовочный слой которого может быть выполнен из требуемого коррозионностойкого металла или сплава. Например, вместо монолитной толстолистовой нержавеющей стали 12Х18Н10Т или 10Х17Н13М2Т целесообразно применять двухслойную листовую сталь 16ГС + 12Х18Н10Т или Ст3сп5 + 10Х17Н13М2Т.

В настоящее время металлургической промышленностью освоен ряд новых марок высоколегированных сталей с малым содержанием никеля, которые и рекомендуется применять в технологическом аппаратостроении в качестве заменителей дефицитных хромоникелевых сталей или сталей с большим содержанием никеля. К таким сталям относятся 08Х22Н6Т, 08Х21Н6М2Т и др.

Для активных коррозионных сред наиболее целесообразно изготовление технологической аппаратуры из неметаллических материалов: природных кислотоупоров, керамики, фарфора, стекла, углеграфито-

вых материалов, пластических масс (фаолита, полиэтилена, винипласта и др.) или из углеродистой стали, покрытой кислотостойкими эмалями, резиной или пластмассами (для соответствующих сред, давления и температуры).

В последнее время в конструировании технологической аппаратуры все большее применение находят композиционные материалы, которые по механической прочности превосходят даже качественные стали, а по коррозиционной стойкости не уступают керамике, стеклу и эмалям.

Таким образом, при конструировании технологической аппаратуры к конструкционным материалам должны предъявлять следующие требования:

1) достаточная общая химическая и коррозионная стойкость материала в агрессивной среде с заданными концентрацией, температурой и давлением, при которых осуществляется технологический процесс, а также стойкость против других возможных видов коррозионного разрушения (межкристаллитная коррозия, электрохимическая коррозия сопряженных металлов в электролитах, коррозия под напряжением и др.);
2) достаточная механическая прочность при заданных давлении и температуре технологического процесса, с учетом специфических требований, предъявляемых при испытании аппаратов на прочность, герметичность и т. п. и в эксплуатационных условиях при действии на аппараты дополнительных нагрузок различного рода (ветровая нагрузка, прогиб от собственного веса и т. д.);
3) наилучшая способность материала свариваться с обеспечением высоких механических свойств сварных соединений и коррозионной стойкости их в агрессивной среде, обрабатываться резанием, давлением, подвергаться сгибу и т. п.;
4) низкая стоимость материала, недефицитность и освоенность его промышленностью. Необходимо стремиться применять двухслойные стали, неметаллические материалы, стали с покрытиями из неметаллических материалов. Номенклатура применяемых материалов как по наименованию, маркам, так и по сортаменту должна быть минимальной с учетом ограничений, предусматриваемых ведомственными нормами и действующими на заводах-изготовителях инструкциями;
5) качество, химический состав и механические свойства материалов и полуфабрикатов должны удовлетворять требованиям соответствующих стандартов и ТУ и быть подтверждены сертификатами заводов-поставщиков. При отсутствии сертификатов все необхо-

димые испытания должны быть проведены на заводе-изготовителе аппарата;

6) возможность простой утилизации при выработке сроков эксплуатации оборудования, узлов и деталей.

2.8.2. Основные конструкционные материалы

Основным конструкционным материалом для аппаратуры нефтехимии является сталь, поставляемая в виде листового и сортового проката, труб или отливок.

Применяют также чугун и цветные металлы. Неметаллические материалы; в том числе полимерные, в качестве конструкционных применяют редко; они служат в основном для облицовки или футеровки оборудования и отдельных узлов и деталей.

2.8.2.1. Сталь

Сталь обладает хорошей прочностью, весьма технологична при обработке и изготовлении полуфабрикатов, обладает низкой стоимостью по отношению к другим конструкционным материалам, выдерживает высокие температуры и агрессивное воздействие коррозионно-активных сред.

Промышленность выпускает разнообразные по назначению стали, отличающиеся по химическому составу и свойствам. Многообразие сталей необходимо в связи с тем, что машины и аппараты, отдельные их узлы и детали работают в различных условиях: при высоких и низких температурах (от –250 до +1100 °С) в вакууме и при повышенных давлениях, в коррозионной и абразивной среде, в условиях трения скольжения и качения, в условиях ударных, температурных и знакопеременных нагрузок и т.д.

Сталь — сплав железа с углеродом (до 2,1 %) и другими химическими элементами (примесями и легирующими добавками).

Легирующие элементы — химические элементы, специально введенные в сталь для получения требуемых строения, структуры, физико-химических и механических свойств.

Основными легирующими элементами в сталях являются Mn, Si, Cr, Ni, Mo, W, Co, Cu, Ti, V, Zr, Nb, Al, B. В некоторых сталях легирующими элементами могут быть также P, N, S, Pb и др. Перечисленные элементы, а также H, O, Sn, Sb, Bi могут быть и примесями в стали. Содержание легирующих элементов может колебаться от тысячных долей процента до десятков процентов.

Примесями называют химические элементы, перешедшие в состав стали в процессе ее производства как технологические добавки или как составляющие шихтовых материалов. Их содержание обычно ограничивается следующими пределами: Mn ⇐ 0,8 %, Si ⇐ 0,4 %, Cr ⇐ 0,3 %, Ni ⇐ 0,3 %, Cu ⇐ 0,3 %, Mo ⇐ 0,1 %, W ⇐ 0,2 %, P ⇐ 0,025...0,04 %, S ⇐ 0,015...0,05 %. В литейных марках в качестве примесей может содержаться до 0,9 % Mn, до 0,5 % Si, до 0,06 % S и до 0,08 % P.

Отнесение химических элементов к примесям или легирующим элементам зависит от их количества и роли в стали.

КЛАССИФИКАЦИЯ СТАЛЕЙ

Единой классификации сталей практически не существует, так как многие из них можно применять в самых различных областях техники, поэтому стали обычно классифицируют по наиболее общим признакам.

По химическому составу стали и сплавы черных металлов условно подразделяют на углеродистые (без легирующих элементов), низколегированные, среднелегированные, высоколегированные, сплавы на основе железа.

Углеродистые стали не содержат специально введенных легирующих элементов. В низколегированных сталях суммарное содержание легирующих элементов должно быть не более 2,5 % (кроме углерода), в среднелегированных — от 2,5 до 10 %, в высоколегированных — более 10 % при содержании в них железа не менее 45 %. Сплавы на основе железа содержат железа менее 45 %, но его количество больше, чем любого другого элемента.

В зависимости от количества легирующих элементов стали называют марганцовистыми, кремнистыми, хромистыми, никелевыми либо хромоникелевыми, хромомарганцовистыми и т. д.

По назначению стали разделяют на конструкционные, инструментальные и стали с особыми физическими и химическими свойствами. Внутри классификации существуют более узкие подразделения сталей как по назначению, так и по свойствам.

По структуре классификация в значительной степени условна.

В равновесном состоянии стали подразделяют на доэвтектоидные, эвтектоидные и заэвтектоидные.

После охлаждения на воздухе образцов небольшого сечения с температуры приблизительно 900 °C стали подразделяют на перлитные, бейнитные, мартенситные, ледебуритные, ферритные и аустенитные.

По качеству стали подразделяют на стали обыкновенного качества, качественные, высококачественные и особо высококачественные. Главными признаками по качеству стали являются более жесткие требования по химическому составу, и прежде всего по содержанию вредных примесей, таких как фосфор и сера. Содержание фосфора и серы в сталях разной категории качества представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 — **Категории качества сталей**

	Категория качества			
	Обыкновенная	**Качественная**	**Высококачественная**	**Особо высококачественная (ЭШП)**
P, %., не более	0,04	0,05	0,025	0,025
S, %., не более	0,05	0,035	0,025	0,015

Категория обыкновенного качества относится только к углеродистым сталям, все остальные категории качества могут относиться к любым по степени легирования сталям.

2.8.2.1.1. Углеродистые стали

Углеродистые стали подразделяются на две подгруппы – стали углеродистые конструкционные обыкновенного качества и стали углеродистые качественные.

СТАЛИ КОНСТРУКЦИОННЫЕ УГЛЕРОДИСТЫЕ ОБЫКНОВЕННОГО КАЧЕСТВА

Широко применяются в строительстве и машиностроении, как наиболее дешевые, технологичные и обладающие необходимым комплексом свойств при изготовлении конструкций массового назначения. В основном эти стали используют в горячекатаном состоянии без дополнительной термической обработки с ферритно-перлитной структурой. Ранее в зависимости от назначения эти стали подразделяли на 3 группы: А, Б и В (табл. 2.11).

Стали группы А поставляют с регламентированными механическими свойствами. Химический состав их не регламентируется. Стали применяют в конструкциях, узлы которых не подвергаются горячей обработке – ковке, штамповке, термической обработке, в связи с чем механические свойства горячекатаной стали сохраняются.

Стали группы Б поставляют с регламентированным химическим составом, без гарантии механических свойств. Их применяют для изделий, подвергаемых горячей обработке, технология которой зависит от состава сталей, а конечные механические свойства определяются самой обработкой.

Стали группы В поставляют с регламентируемыми механическими свойствами и химическим составом. Они применяются для изготовления сварных конструкций, так как их свариваемость определяется химическим составом, а механические свойства вне зоны сварки определены в состоянии поставки. Стали группы В применяют для более ответственных деталей.

В настоящее время углеродистые стали не подразделяются на группы и при маркировке не ставятся буквы Б и В.

Углеродистые стали обыкновенного качества, бывают спокойными (сп), полуспокойными (пс) и кипящими (кп). В их составе разное содержание кремния: спокойные содержат 0,12...0,3 % Si, полуспокойные 0,05...0,17 % Si, кипящие < 0,07 % Si.

Таблица 2.11 — **Углеродистая сталь обыкновенного качества.**

Группа	Поставляется по:	Марка стали	Степень раскисления	Способ выплавки	Категории	Обозначение марки с содержанием Mn до 0,8 % от 0,8 до 1,2 % *	Область применения
А	Механическим св-вам	Ст0...Ст6 (группа не ставится)	Для СТ0...Ст5 кп, пс, сп	К, М, Б	1 2 3	Ст.3сп Ст3Гкп Ст3сп2 Ст5Гкп2 Ст3сп3	кп *t* от 20 до + 200 °С Р до1,6 МПа пс сп *t* от –20 до + 425 °С *P* до 5 МПа
Б	Химическому составу	БСт-БСт6 пс, сп	Для Ст5...Ст6К	К, М, Б	1 2	БСт3сп Бст6Гпс2 (МСт3сп) (КСт3сп) БСТ3сп2 (МСт3сп) (КСт3сп)	
В	Механическим св-вам и химическому составу	ВСт0... ВСт6	Для Ст5...Ст6К	К, М	1 2 3 4 5 6	ВСт3сп (ВМСт3сп) ВСт3сп2 (ВКСт3сп) ВСт3Гпс4	

* в обозначении марки стали стоит буква «Г».

Углеродистые стали обыкновенного качества обозначаются буквами «Ст», за которыми следует цифра, указывающая порядковый номер марки стали, а не среднее содержание углерода в ней, хотя с повышением номера от Ст1 до Ст6 содержание углерода в стали увеличивается. Буквы «Б» и «В» указывают перед маркой. Для стали группы А — «А» перед маркой не ставилась. Для обозначения степени раскисления после номера марки добавляют один из индексов – сп, пс, кп, а категория нормируемых свойств (кроме категории 1) указывается последующей цифрой. Полуспокойные стали могут иметь повышенное содержание марганца (до 1,2 %). В этом случае после номера стали ставится буква «Г». Так, ВСт3сп5 означает, что сталь Ст3, спокойная, группы В, категории 5 (нормируемыми для этой категории показателями являются: химический состав, временное сопротивление при растяжении, предел текучести, относительное удлинение, изгиб, ударная вязкость при 20 °С); Ст2кп означает, что сталь Ст2, кипящая, группы А, категории 1 (нормируемые показатели: временное сопротивление при растяжении и относительное удлинение); БСт5Гпс2 означает, что сталь Ст5, полуспокойная, с повышенным содержанием марганца, группы Б, категории 2 (нормируется содержание C, Mn, Si, P, S, As, N, Cr, Ni, Cu).

СТАЛИ УГЛЕРОДИСТЫЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ

Углеродистые конструкционные качественные стали обозначают двузначным числом, указывающим среднее содержание углерода в сотых долях процента (например, 05, 10, 15, 80, 85) для обозначения котельных марок в конце ставится буква К (например 20К).

Качественные углеродистые стали — стали марок 08, 10, 15, 20, ..., 75, 80, 85. К этому классу относятся также стали с повышенным содержанием марганца (0,7...1,0 %) марок 15Г, 20Г, 25Г, ..., 65Г, имеющих повышенную прокаливаемость. Низкоуглеродистые стали марок 08, 08кп, 08пс относятся к мягким сталям, применяемым чаще всего в отожженном состоянии для изготовления деталей методом холодной штамповки — глубокой вытяжки. Стали марок 10, 15, 20, 25 обычно используют как цементуемые, а высокоуглеродистые стали 60, 65, 70, 75, 80 и 85 в основном применяют для изготовления пружин, рессор, высокопрочной проволоки и других изделий с высокой упругостью и износостойкостью. Среднеуглеродистые стали 30, 35, 40, 45, 50 и аналогичные стали с повышенным содержанием марганца 30Г, 40Г, 50Г применяют для изготовления самых разнообразных деталей машин. При этом в зависимости от условий работы деталей применяют различ-

ные виды термической обработки: нормализацию, улучшение, закалку с низким отпуском, закалку ТВЧ и др. Механические свойства каждой стали можно изменять в широком диапазоне в зависимости от режима термической обработки и для каждой конкретной детали, условий ее эксплуатации должны быть выбраны оптимальный комплекс механических свойств и соответствующая обработка.

2.8.2.1.2. Легированные стали

Легированные стали — это сплавы на основе железа, в химический состав которых специально введены легирующие элементы, обеспечивающие при определенных способах производства и обработки требуемую структуру и свойства. В легированных сталях содержание отдельных элементов больше, чем этих же элементов в виде примесей.

Такие легирующие элементы, как V, Nb, Ti, Zr, B, могут оказывать существенное влияние на структуру и свойства стали при их содержании в стали в сотых долях процента. Иногда такие стали называют микролегированными.

Легированные стали маркируются комплексом цифр и букв, причем первые две цифры указывают на содержание углерода в сотых долях процента (отсутствие цифр означает, что среднее содержание углерода составляет около 0,01 %), затем последовательно указываются буквы, означающие наличие в стали того или иного легирующего элемента, за каждой из букв одной или двумя цифрами указывается примерное содержание данного элемента в процентах (отсутствие цифр означает, что содержание данного элемента составляет до 1,5 %).

Обозначения в марках стали: Г — марганец, С — кремний, Х — хром, Н — никель, М — молибден, В — вольфрам, Ф — ванадий, Т — титан, Д — медь, Ю — алюминий, Б — ниобий, Р — бор, А — азот (в конце обозначения не ставятся). Буква «А» в конце марки указывает, что сталь относится к категории высококачественной (30ХГСА), если та же буква в середине марки – сталь легирована азотом (16Г2АФ), в начале марки буква «А» указывает на то, что сталь повышенной обрабатываемости (автоматная) — А35Г2. Индекс «АС» в начале марки указывает, что сталь повышенной обрабатываемости (автоматная) со свинцом (АС35Г2), а Ш (через дефис) означает особо высококачественную.

Цифры после буквы в обозначении марки стали показывают примерное количество того или иного элемента, округленное до целого числа. При среднем содержании легирующего элемента до 1,5 % цифру за буквенным индексом не приводят. Содержание углерода указывается в начале марки в сотых (конструкционные стали) или десятых (инстру-

ментальные стали) долях процента. Например, конструкционная сталь, содержащая 0,42...0,5 % C; 0,5...0,8 % Mn; 0,8...1,0 % Cr; 1,3...1,8 % Ni; 0,2...0,3 % Mo и 0,1...0,18 % V, обозначается маркой 45ХН2МФ.

В зависимости от количества легирующего элемента легированная сталь, как было сказано ранее, подразделяется на:

— *низколегированные* с содержанием легирующего элемента до 2,5 %,
— *среднелегированные* (легированные) с содержанием легирующего элемента от 2,5 до 10 %,
— *высоколегированные* с содержанием легирующего элемента >10 %.

К ***низколегированным конструкционным сталям*** относятся низкоуглеродистые свариваемые стали, содержащие недорогие и недефицитные легирующие элементы (до 2,5 %) и обладающие повышенной прочностью и пониженной склонностью к хрупким разрушениям по сравнению с углеродистыми сталями. В общем объеме производства эти стали составляют 10...15 %, их наиболее широко применяют в капитальном строительстве и для изготовления труб магистральных газопроводов, металлоконструкций машин и механизмов, в судостроении и других отраслях народного хозяйства.

Легированные конструкционные стали применяются для наиболее ответственных и тяжело нагруженных деталей машин. Практически всегда эти детали подвергаются окончательной термической обработке — закалке с последующим высоким отпуском в районе 550...680 °С (улучшение), что обеспечивает наиболее высокую конструктивную прочность, т. е. высокую прочность в сочетании с высокой пластичностью, вязкостью и малой склонностью к хрупким разрушениям. Ведущая роль легирующих элементов в этих сталях заключается в существенном повышении их прокаливаемости. Основными легирующими элементами для этой группы сталей являются хром, марганец, никель, молибден, ванадий и бор, содержание углерода находится в пределах 0,25...0,50 %.

Легированным конструкционным сталям свойственна повышенная анизотропия свойств, т. е. различие свойств в зависимости от направления деформации при ковке или прокатке. Уменьшение анизотропии свойств достигается металлургическими способами (уменьшением в стали сульфидов и других неметаллических включений, изменением условий горячей пластической деформации и пр.). Эти стали чувствительны также к образованию флокенов, что требует проведения после ковки специальной термической обработки.

По основным свойствам (по специальным свойствам) в зависимости от назначения легированная сталь разделяется на следующие группы:

Сталь повышенной прочности. Обычно это низколегированные стали (табл. 2.12).

Применяются для аппаратуры, работающей при повышенных давлениях и температуре до 475° С. Легируют в основном Mn от 1 до 2%, введение которого повышает прочность стали и позволяет экономить до 20% металла. Это стали марок 16ГС; 09Г2С; 10Г2С1. Стали неустойчивы во многих агрессивных средах.

Теплоустойчивые стали. Механические свойства этих сталей изменяются незначительно с повышением температуры: отличаются высоким сопротивлением ползучести и пределом длительной прочности.

Теплоустойчивые стали предназначены для изготовления деталей, работающих в нагруженном состоянии при температуре от 200 до 600°С в течение длительного времени (до 100 000 часов). Основным легирующим элементом является Mo. К этим сталям относятся стали марок: 15М; 20М; 12ХМ; 12МХ; 15ХМ; 15Х5М; 20Х5МЛ; 15Х5ВФ; 20Х8ВЛ. Обычно это низко- и среднелегированные стали.

Коррозионно-стойкие (нержавеющие или кислотостойкие) стали обладают стойкостью против различных видов коррозии и хорошо сопротивляются воздействию кислых сред.

Во всех сталях, предназначенных работать в агрессивных средах, в первую очередь содержится Cr. Однако чисто хромистые стали обладают низкой прочностью, поэтому их легируют Ni; Mn; Ti; Mo.

Наиболее распространены стали типа 18-8 (18 % Cr и 8 % Ni); 12Х18Н10Т (Х18Н10Т); 08Х18Н10Т (0Х18Н10Т).

Жаростойкие стали и сплавы (окалиностойкие), обладающие стойкостью против химического разрушения поверхности в газовых средах при $t > 550$°С, работающие в ненагруженном или слабонагруженном состоянии.

Окалиностойкость сталям придают главным образом Cr; Si; Al; Ni. К окалиностойким относятся стали марки 10Х17; 08Х13 и т. д., хромоникелевые стали типа 18-8 и сплавы типа нихром: с 80% Ni и 20% Cr, сплавы на никелевой основе с высоким содержанием Cr — Н78Т.

Маркировка марок жаропрочных и жаростойких сплавов на железоникелевой и никелевой основах состоит только из буквенных обозначений элементов, за исключением никеля, после которого указывается цифра, обозначающая его среднее содержание в процентах.

Например, сплав, содержащий <0,07% С; 19,0...22,0% Cr; 2,4...2,8% Ti; 0,6...1,0% Al; <4,0% Fe, остальное никель, обозначается ХН77ТЮ (ЭИ437).

Стали для отливок маркируют так же, как и деформируемые, но с добавлением буквы «Л» в конце марки.

Жаропрочные стали и сплавы, способные работать в нагруженном состоянии в течение определенного времени и обладающие при

этом достаточной жаростойкостью, то есть обладающие одновременно свойствами теплоустойчивости и окалиностойкости (применяются при $t > 550\,°C$).

Эти стали легируют в основном Cr и Mo; 15Х5М; Cr и Ni; 14Х17Н2; 20Х23Н18; 15Х5ВФ.

При выборе марки легированной стали необходимо тщательно изучить требования, предъявляемые к ней по условиям эксплуатации: прочность при температуре эксплуатации и коррозионную стойкость в данной среде.

В табл. 2.12 указаны пределы применяемости легированной стали по назначению.

Таблица 2.12 — **Классификация легированной стали по назначению**

Название стали	Основной легирующий элемент	Марка стали	Область применения
Сталь повышенной прочности	Mn (от 1 до 2 %)	16ГС; 09Г2С	Давление не ограничено $t < 475\,°C$
Теплоустойчивая сталь. Механические св-ва изменяются незначительно с повышением температуры, отличается повышенным сопротивлением ползучести и пределом длительной прочности	Mo (B, Ф) При $t = 450...600\,°C$ графитизация, поэтому добавляют Cr	12ХМ; 15ХМ 15Х5ВФ	Для изготовления деталей, работающих в нагруженном состоянии при $t = 200...600\,°C$ в течение длительного времени
Коррозионностойкие (нержавеющие стали) обладают стойкостью против различных видов коррозии и хорошо сопротивляются воздействию кислых сред	Cr Снижает прочность; для повышения прочности добавляют Ni, Mn Cr > 12 %	12Х18Н10Т 8Х18Н10Т 8Х17Т 15Х25Т	При повышенных давлении и температуре
Жаростойкие (окалиностойкие) стали обладают стойкостью против хим. разрушения поверхности в газовых средах при высоких температурах	Cr (образует защитные пленки окислов)	2Х13, 15Х25 8Х13, ХН78Т сплавы на ник. осн. ХН60Ю	> 550 °C, небольшие нагрузки
Жаропрочные, способные работать в нагруженном состоянии в течение длительного времени и обладающие при этом свойствами теплоустойчивости и окалиноустойчивости	Cr (Mo, Ni)	12Х8ВФ 15Х5М 14Х17Н2	До 1100 °C в нагруженном состоянии

2.8.2.1.3. Марки сталей, рекомендуемых для сварных аппаратов

Для изготовления стальных аппаратов применяются следующие стали в виде полуфабрикатов:

— сталь углеродистая обыкновенного качества по ГОСТ 380, поставляемая в виде листового, сортового и фасонного проката, труб, поковок и т. д., по степени раскисления — спокойная (сп), полуспокойная (пс), реже — кипящая (кп), по требованиям от 2-й до 6-й категорий;
— сталь качественная углеродистая конструкционная, поставляемая в виде листового проката по ГОСТ 5520 и в виде сортового проката и труб по ГОСТ 1050;
— сталь низколегированная (с содержанием легирующих элементов до 2,5 %), поставляемая в виде листового проката по ГОСТ 5520 и ГОСТ 19282, сортового и фасонного проката, труб и поковок по ГОСТ 19281;
— сталь легированная конструкционная (с содержанием легирующих элементов до 10 %), поставляемая в виде сортового проката, труб и поковок по ГОСТ 4543;
— сталь теплоустойчивая по ГОСТ 20072, поставляемая в виде листового и сортового проката и труб;
— стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные по ГОСТ 5632, поставляемые в виде листового проката, труб и поковок;
— стали и сплавы с особыми свойствами, поставляемые в виде листового и сортового проката и труб по специальным ТУ;
— стали двухслойные, поставляемые в виде листового проката по ГОСТ 10885 и специальным ТУ с основным слоем из углеродистых, низколегированных и легированных сталей и плакирующим слоем из коррозионностойких материалов;
— отливки из конструкционной, нелегированной и легированной сталей, поставляемые по ГОСТ 977.

В табл. 2.13 приведены марки стали, рекомендуемые для сварных аппаратов с инертными средами, работающих без давления и устанавливаемых на открытом воздухе или в неотапливаемом помещении в зависимости от средней температуры самой холодной пятидневки.

Таблица 2.13 — **Марки сталей, рекомендуемые для сварных аппаратов, работающих без давлений с инертными средами (ОСТ 26—291—94)**

Средняя температура воздуха наиболее холодной пятидневки, °С	Марка стали и обозначение стандарта
Не ниже –30	СтЗпсЗ, СтЗспЗ, СтЗГпсЗ по ГОСТ 14637—89
	15К-3, 16К-3, 18К-3, 20К-3 по ГОСТ 5520—79
	16ГС-3, 09Г2С-3, 10Г2С1-3 по ГОСГ 5520—79
От –31 до –40	СтЗпс4, СтЗсп4, СтЗГпс4 по ГОСТ 14637—89
	15К-5, 16К-5, 18К-5, 20К-5 по ГОСТ 5520—79
От – 41 до – 60	16ГС-6, 09Г2С-6, 10Г2С1-6 по ГОСТ 5520—79
	09Г2С-8, 10Г2С1-8 по ГОСТ 5520—79

2.8.2.1.4. Листовая сталь

Из листовой стали изготовляются корпусы (обечайки), днища, фланцы, различные тарелки, трубные решетки и многие другие детали аппаратов. Листовой прокат – основной материал для большинства аппаратов.

Рекомендуемые марки, технические требования, виды испытаний и условия применения листовой стали в зависимости от рабочих параметров приведены в табл. 2.14 для листовой и двухслойной стали.

При заказе углеродистых сталей обыкновенного качества по ГОСТ 14637, углеродистых и низколегированных сталей по ГОСТ 5520 должна указываться категория сталей.

В табл. 2.14 представлены рекомендуемые марки листовой стали.

Рекомендуемые состав и размеры стального листового проката приведен в табл. 2.15, в табл. 2.16 приведены рекомендуемые размеры листовой горячекатаной стали, рекомендуемые размеры листовой холоднокатаной стали приведены в табл. 2.17.

Технологическое оборудование кроме высоких нагрузок испытывает в ряде случаев агрессивное воздействие коррозионноактивных сред. В этом случае агрегаты, узлы и детали оборудования должны изготавливаться из коррозионностойких сталей. В нашей стране принята десятибалльная шкала коррозионной стойкости материалов, которая приведена в таблице 2.19.

Таблица 2.14 — **Рекомендуемые марки листовой стали (ОСТ 26–291–94)**

Марка стали, обозначение стандарта или технических условий	Технические требования	Рабочие условия температура стенки, °С	Виды испытаний и дополнительные требования давление среды, МПа (кгс/см²), не более	Примечания	–
Ст3кп2, Ст3пс2, Ст3сп2 ГОСТ 380–94, ГОСТ 14637–89	ГОСТ 14637–89	От +10 до +200	1,6 (16)	ГОСТ 14637–89	п. 2
		От –15 до +350	0,07 (0,7)		
Ст3кп2, Ст3пс2, Ст3сп2 ГОСТ 380–94, ГОСТ 14637–89		От – 30 до +550	–		п. 3
Ст3сп4, Ст3пс4, Ст3Гпс4 ГОСТ 380–94, ГОСТ 14637–89		От –20 до + 200	5 (50)	ГОСТ 14637–89 и полистно при температуре стенки выше 200 °С	пп. 4, 11, 13, 17, 20
Ст3пс3, Ст3сп3, Ст3Гпс3 ГОСТ 380–94, ГОСТ 14637–89		Св. 0 до +200			
Ст3сп5, Ст3пс5, Ст3Гпс5 ГОСТ 380–94, ГОСТ 14637–89		От –20 до +425			
Ст4сп3 ГОСТ 380–88, ГОСТ 14637–89		Св. 0 до + 200	Не ограничено	ГОСТ 14637–89	пп. 6, 11
Ст3сп, Ст3пс, Ст3Гпс категорий 3, 4, 5 в зависимости от температуры стенки ГОСТ 380–94, ГОСТ 14637–89	Группы 1 и 2 по ТУ 14–1–3023–80	От –20 до +425	5 (50)	ТУ 14–1–3023–80	пп. 4, 11, 13
08кп ГОСТ 1050–88	ГОСТ 9045–80	От –40 до +475	Не ограничено	ГОСТ 9045–80	п. 7
	ГОСТ 1577–81			Категория 2 по ГОСТ 1577–811577–81	п. 7

Продолжение таблицы 2.14

Марка стали, обозначение стандарта или технических условий	Технические требования	Рабочие условия температура стенки, °С	Виды испытаний и дополнительные требования давление среды, МПа (кгс/см²), не более	Примечания	–
20К ТУ 14–1–4088–86	ТУ 14–1–4088–86	От –20 до +425	Не ограничено	ТУ 14–1–4088–86, полистно при температуре стенки выше 200° С и п. 2.2.7 ОСТ 26–291–94	п. 11
16К, 18К, 20К, 22К категории 5 ГОСТ 5520–79	ГОСТ 5520–79	От –20 до +200		ГОСТ 5520–79	пп. 1, 5, 11, 12, 18, 19
16К, 18К, 20К, 22К категории 3 ГОСТ 5520–79		Св. 0 до +200			
16К, 18К, 20К, 22К категории 18 ГОСТ 5520–79		От +200 до +475			
16К, 18К, 20К, 22К категории 11 ГОСТ 5520–79		От –20 до +475			
22К ТУ 108.11–543–80	ТУ 108.11–543–80	От –20 до +35		ТУ 108.11–543–80	
09Г2С, 10Г2С1 категорий 7, 8, 9 в зависимости от температуры стенки ГОСТ 5520–79	ГОСТ 5520–79	От –70 до + 200		ГОСТ 5520–79	пп. 5, 8, 10, 11, 18
17ГС,17Г1С,16ГС, 09Г2С, 10Г2С1 категории 6 ГОСТ 5520–79	ГОСТ 5520–79	От –40 до +200		ГОСТ 5520–79	пп. 5, 8, 10, 11, 18
17ГС, 17Г1С, 16ГС, 09Г2С, 10Г2С1 категории 3 ГОСТ 5520–79	ГОСТ 5520–79	От –30 до +200	Не ограничено		пп. 5, 11, 18
17ГС, 17Г1С категории 12 16ГС, 09Г2С, 10Г2С1 категорий 11, 12,17 ГОСТ 5520–79	ГОСТ 5520–79	От –40 до +475	Не ограничено	ГОСТ 5520–79	пп. 5, 9, 11, 18, 19

Продолжение таблицы 2.14

Марка стали, обозначение стандарта или технических условий	Технические требования	Рабочие условия температура стенки, °С	Виды испытаний и дополнительные требования давление среды, МПа (кгс/см²), не более	Примечания	–
09Г2С, 09Г2СА ТУ 302.02.122–91	ТУ 302.02.122–91	От –70 до +475		ТУ 302.02.122–91	п. 11
17ГС, 17Г1С, 16ГС, 14Г2, 09Г2С категории 3 ГОСТ 19281–89	ГОСТ 19281–89	От –30 до +200		ГОСТ 19281–89	пп. 11, 14, 15, 16, 18, 16, 27
17ГС, 17Г1С, 16ГС, 14Г2,09Г2С категории 4 ГОСТ 19281–89		От –40 до +200			
17ГС, 17Г1С, 16ГС, 14Г2, 09Г2С категории 4 ГОСТ 19281–89		От –40 до +475	Не ограничено	ГОСТ 19281–89	пп. 11, 14, 15, 16, 18, 26, 27
09Г2С–ш ТУ 14–1–2072–77	ТУ 14–1–2072–77	От –60 до + 450		ТУ 14–1–2072–77	п. 11
09Г2СЮЧ, 09ХГ2СЮЧ ТУ 14–1–5065–91	ТУ 14–1–5065–91	От –70 до +475		ТУ 14–1–5065–91	п. 11
12МХ ГОСТ 20072–74	ТУ 14–1–5093–92	От –40 до + 540		ТУ 14–1–5093–92	–
12МХ ГОСТ 20072–74	ТУ 14–1–642–73; ТУ 24–10–003–70	От –40 до + 540		ТУ 14–1–642–73 ТУ 24–10–003–70	–
12ХМ ТУ 14–1–642–73, ТУ 24–10–003–70		От – 40 до +560			
12ХМ категории 3 ГОСТ 5520–79	ГОСТ 5520–79	От – 40 до + 560		ГОСТ 5520–79	–
12ХМ ТУ 14–1–2304–78	ТУ 14–1–2304–78	От –40 до +560		ТУ 14–1–2304–78	
12ХМ ТУ 302.02.031–89	ТУ 302.02.031–89	От –40 до +550		ТУ 302.02.031–89	
08Х18Н10Т, 08Х17Н13М2Т ГОСТ 5632–72	Группа М2б по ГОСТ 7350–77	От –253 до +610	Не ограничено	ГОСТ 7350–77	пп. 21, 25

Продолжение таблицы 2.14

Марка стали, обозначение стандарта или технических условий	Технические требования	Рабочие условия температура стенки, °С	Виды испытаний и дополнительные требования давление среды, МПа (кгс/см²), не более	Примечания	–
08Х18Н10Т ГОСТ 5632–72	Группа М2б по ГОСТ 7350–77; группы М2а и М3а по ГОСТ 5582–75; ТУ 14–1–31–99–81; ТУ 14–1–31–08–80	От –253 до +610	Не ограничено	ГОСТ 7350–77; группы М2а и М3а по ГОСТ 5582–75; ТУ 14–1–31–99–81; ТУ 14–1–31–08–80	пп. 21, 25
Ст3ст4+08Х13 ГОСТ 10855–85	ГОСТ 10885–85	От –20 до +200	5 (50)	ГОСТ 10885–85	пп. 1, 3
Ст3сп3+08Х13 ГОСТ 10885–85		Св. 0 до +200			
Ст3сп5+8Х13 ГОСТ 10885–85		От –20 до +425			пп. 1, 3, 5
Ст3сп4 с плакирующим слоем из сталей марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М3Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х17Н15М3Т, 06Х28МДТ ГОСТ l0885–85	–	От –20 до +200	–	–	пп. 1, 3
08Х18Н10Т ГОСТ 5632–72	ТУ 14–1–2542–78; ТУ 108–930–80; ТУ 108–1151–82; ТУ 14–1–394–72	От –253 до +610	Не ограничено	ТУ 14–1–2542–78; ТУ 14–1–394–72; ТУ 108–930–80; ТУ 108–1151–82	
		От +610 до +700	5 (50)		
12Х18Н9Т, 12Х18Н10Т ГОСТ 5632–72	Группа М2б по ГОСТ 7350–77	От –253 до +610	Не ограничено	Группа М2б поГОСТ 7350–77	пп. 21, 22, 25
Ст3спЗ с плакирующим слоем из сталей марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М3Т, 10Х17Н13М2Т, 08Х17Н15М3Т, 06ХН28МДТ ГОСТ 10885–85	ГОСТ 10885–85	Св. 0 до +200	5 (50)	ГОСТ 10885–85	пп. 1, 3

Продолжение таблицы 2.14

Марка стали, обозначение стандарта или технических условий	Технические требования	Рабочие условия температура стенки, °С	Виды испытаний и дополнительные требования давление среды, МПа (кгс/см²), не более	Примечания	–
Ст3сп5 с плакирующим слоем из сталей марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М3Т, 10Х17Н13М2Т, 08Х17Н15М3Т, 06ХН28МДТ ГОСТ 10885–85	ГОСТ 10885–85	От –20 до +425	5 (50)	ГОСТ 10885–85	пп. 1,3,5
20К-5+08Х13 ГОСТ 10885–85		От –20 до +200	Не ограничено		
20К-3+08Х13 ГОСТ 10885–85	ГОСТ 10885–85	От 0 до +200			
20К-10+08Х13 ГОСТ 10885–85		Св. 0 до +475			пп. 1,3
20К-11+08Х13 ГОСТ 10885–85	ГОСТ10885–85	От –20 до +475			
20К-5 с плакирующим слоем из сталей марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М3Т, ЮХ17Н13М2Т, 08Х17Н15М3Т, 06ХН28МДТ ГОСТ 10885–85	ГОСТ 10885–85	От –20 до +200			
20К-3 с плакирующим слоем из сталей марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М3Т, 0Х17Н13М2Т, 08Х17Н15М3Т, 06ХН28МДТ		От 0 до +200			
20К-10 с плакирующим слоем из сталей марок 12Х18Н10Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М3Т, 0Х17Н13М2Т, 8Х17Н15М3Т, 06ХН28МДТ ГОСТ 10885–85		Св. 0 до +425			пп. 1,2,3,5

Таблица 2.15 — **Рекомендуемые состав и размеры стального листового проката**

Основные размеры	Листовой прокат		
	Сталь листовая горячекатаная (ГОСТ 19903—74)	**Сталь листовая холоднокатаная (ГОСТ 19904—90)**	**Сталь листовая горячекатаная двухслойная коррозионно-стойкая (ГОСТ 10885—85)**
Ширина	500...3800	500...2300	1200...2800
Длина	1200...12 000	1000...6000	2000...9400
Толщина листа стали:			
углеродистой обыкновенного качества (ГОСТ 380—94)	0,5...160 (в листах) 1,2...12 (в рулонах)	0,5...5 (в листах) 0,5...3 (в рулонах)	4...160 —
Качественной углеродистой низколегированной (ГОСТ 5520—79)	4...160	—	4...160
котельной (ГОСТ 5520—79)	4...60	—	4...160
коррозионно-стойкой, жаростойкой и жаропрочной	1,5...3,9 (ГОСТ 5582—75) 4...50 (ГОСТ 7350—77)	0,7...3,9 (ГОСТ 5582—75) 4...5 (ГОСТ 7350—77)	—

Таблица 2.16 — **Рекомендуемые размеры листовой горячекатаной стали, мм**

Толщина	Ширина	Длина	Толщина	Ширина
В листах			**В рулонах**	
0,4...0,6	500...1000	750...2000	1,2...12,0	500...630
0,63...0,75	500...1250	710...2500	1,5...12,0	650...950
0,8...0,9	500...1250	710...2500	1,2...12,0	1000...1250
1,0	600...1250	1420...2500	1,5...12,7	1400...1500
1,2...1,4	600...1250	1420...3000	3...12	1600...1800
1,5...1,8	600...1500	1420...6000	6...10	1900...2000
2,0...2,8	600...1500	1420...6000	7...10	2100...2200
3,0...3,9	600...1800	1420...6000		
4,0...5,6	600...1800	1420...6000		
6,7...7,0	760...2000	2000...7000		
8...10	710...2500	2000...12000		
11...12	1000...2500	2000...12000		

Продолжение таблицы 2.16

Толщина	Ширина	Длина	Толщина	Ширина
В листах			**В рулонах**	
13...25	1000...2800	2500...12000		
26...40	1250...3600	2500...12000		
42...160	1250...3800	2500...9000		

Таблица 2.17 — **Рекомендуемые размеры листовой холоднокатаной стали, мм**

Толщина	Ширина	Длина	Толщина	Ширина
В листах			**В рулонах**	
0,35...0,5	500...1100	1000...3000	0,5...3,0	500...1000
0,55...0,65	500...1250	1000...3500	0,55...3,0	1100...1250
0,7...0,75	500...1420	1000...4000	0,7...3,0	1400
0,8...1,0	500...1500	1000...4000	0,7...2,5	1420
1,1...1,3	500...1800	1000...4200	0,8...2,5	1500
1,4...2,0	500...1800	1000...6000	1,1...2,5	1600...1800
2,2...3,2	500...2300	1000...6000	2,1...2,5	1900...2300
3,5...3,9	250...2300	2000...4750		
4,0...5,0	1250...2300	3000...4500		

2.8.2.1.5. Биметалл

Для изготовления нефтезаводской аппаратуры широко применяется биметалл — двухслойный лист, состоящий из двух различных металлов. Основной (толстый) лист воспринимает нагрузку. Тонкий слой, называемый защитным или плакирующим, предохраняет основной слой от коррозионного действия среды: обычно в расчетах на прочность толщину тонкого слоя не учитывают. Толщина двухслойных листов по ГОСТ может быть в пределах от 4 до 160 мм.

Основной слой биметалла выполняется обычно из углеродистых сталей ВСт3сп5; 20К; марганцовистых сталей 16ГС, 09Г2С, теплоустойчивой хромомолибденовой стали 12ХМ и др. Защитный слой биметалла толщиной 1...6 мм выполняют из сталей 08Х13, 12Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т (для особо агрессивных сред), монеля, никеля и др. марок высоколегированных сталей и сплавов.

Для изготовления труб конденсационно-холодильного оборудования находит применение и биметалл: внутренняя часть труб изготовляется из стабилизированной алюминиевой латуни, а наружная часть — из малоуглеродистой стали.

Применение таких труб дает возможность значительно сократить потребление дефицитных медных сплавов.

Для устранения коррозии холодильников и теплообменников легких дистиллятов под действием H_2S, NH_3, и CO_2 с успехом применяются биметаллические трубы (алюминий – латунь). Алюминиевое покрытие трубы играет роль протектора

В таблице 2.18 приведены сведения о двуслойных коррозионностойких листах.

Таблица 2.18 — **Листы двухслойные коррозионностойкие**

Общая толщина листов, мм	Толщина коррозионно-стойкого слоя, мм	Общая толщина листов, мм	Толщина коррозионно-стойкого слоя, мм
4; 4,5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14; 15; 16; 17; 18; 19; 20; 21	0,7...1,1; 0,8...1,2; 1,0...1,8; 2,0...3,0; 2,5...3,1	22; 24; 25; 26; 28; 30; 32; 34; 36; 38; 40; 42; 45; 48; 50; 52; 55; 60	3,0...4,0; 3,5...5,0; 4,0...6,0

Примечание. В двухслойной стали, изготовленной электрошлаковой сваркой, промежуточный слой относится к основному. Длина и ширина двухслойных листов соответствуют ГОСТ 19903—74

Таблица 2.19 — **Десятибалльная шкала коррозионной стойкости**

Группа стабильности	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	0,001	1
Весьма стойкие	0,001 до 0,005	2
	0,005 >> 0,01	3
Стойкие	0,01 >> 0,05	4
	0,05 >> 0,1	5
Пониженностойкие	0,1 >> 0,5	6
	0,5 >> 1,0	7
Малостойкие	1,0 >> 5,0	8
	5,0 >> 10,0	9
Нестойкие	10,0	10

2.8.2.2. Чугун

Чугун — это железоуглеродные сплавы на основе железа, содержащие углерода более 2,14 % (до 4 %), примесей Mn, Si, S до 0,8 %, P – до 2,5 %.

Чугуны, как материалы, обладающие хорошими литейными свойствами, жаростойкостью, коррозионной стойкостью и антифрикционными качествами, находят широкое применение при изготовлении технологических аппаратов, узлов и деталей. Однако данные материалы обладают рядом недостатков: высокая хрупкость, сложность обработки резанием, высокие коэффициенты линейного расширения, сильная зависимость прочностных характеристик от температуры, трудность, а в ряде случаев и невозможность сварки этих материалов.

Правила Госгортехнадзора регламентируют использование чугунного литья для работы при следующих параметрах: серый чугун при температуре от –15 до +250 °С и давлении до 1 МПа; щелочестойкий чугун при температуре от –15 до +300 °С и давлении до 1 МПа; ферросилид при температуре от 0 до +700 °С и давлении до 2,5 МПа.

Чугунные отливки (высокопрочный чугун) по показателям качества успешно конкурируют со стальным литьем и даже с кованой сталью, вытесняя их в областях благоприятного использования.

КЛАССИФИКАЦИЯ ЧУГУНОВ

Чугуны могут быть классифицированы по многим признакам:

– ***по степени графитизации*** (рис. 2.224):

а) на *белый* (не графитизированный), в котором весь углерод находится в связанном состоянии в виде цементита (Fe_3C) или в карбидах других элементов (Cr, Mo, V, Ti и др.);

б) *отбеленный или половинчатый* (частично графитизированный);

в) *графитизированный* (серый – СЧ, высокопрочный – ВЧ и ковкий – КЧ), в котором большая часть или даже весь углерод находится в свободном состоянии.

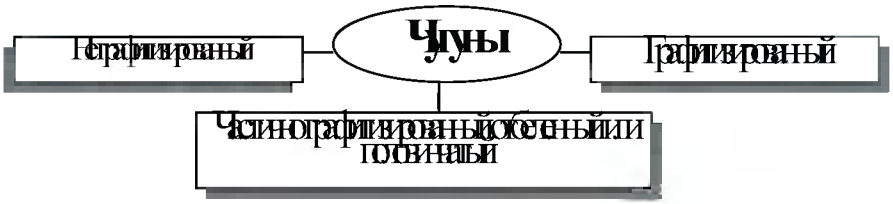


Рис. 2.224. Классификация чугуна по степени графитизации

— ***по эксплуатационным характеристикам***:
  а) износостойкие;
  б) антифрикционные;
  в) коррозионно-стойкие;
  г) жаропрочные;
  д) жаростойкие;
  е) немагнитные.
— ***по прочности***:
  а) обыкновенной прочности ($\sigma_B < 200$ МПа);
  б) повышенной прочности ($\sigma_B = 200...380$ МПа);
  в) высокой прочности ($\sigma_B > 380$ МПа).
— ***по твердости***:
  а) мягкие (НВ < 149);
  б) средние (НВ 149...197);
  в) повышенной твердости (НВ 197...269);
  г) твердые (НВ > 269).
— ***по пластичности***:
  а) непластичные ($\delta < 1$ %);
  б) малопластичные ($\delta = 1...5$ %);
  в) пластичные ($\delta = 5...10$ %);
  г) повышенной пластичности ($\delta > 10$ %).
— ***по структуре металлической матрицы***:
  а) ферритные;
  б) перлитные;
  в) аустенитные;
  г) белые;
  д) со смешанной структурой
  — перлито-ферритные;
  — половинчатые (перлит + цементит);
  — аустенитно-мартенситные и др.

Графитизированный чугун подразделяется по форме графита на чугун (рис. 2.225):

а) с пластинчатым графитом (СЧ);
б) с шаровидным или глобулярным графитом (ВЧ);
в) хлопьевидным или гнездообразным графитом (КЧ).

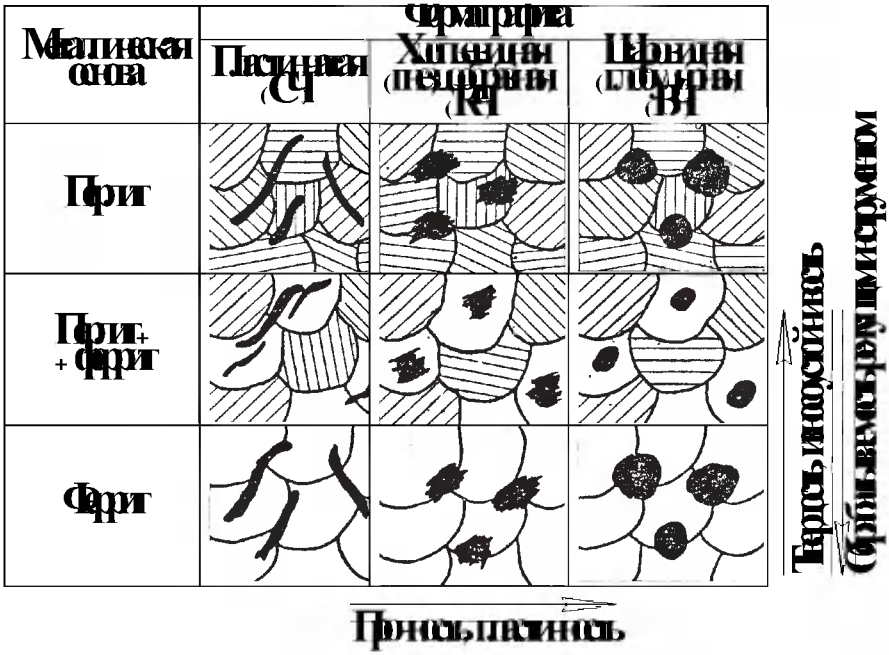


Рис. 2.225. Влияние металлической основы и формы включения графита на свойство чугунов

МАРКИРОВКА И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ЧУГУНОВ

Серые чугуны

В серых чугунах (рис. 2.226) большая часть или даже весь углерод находится в свободном состоянии в виде пластинчатого графита, что определяет серый цвет излома отливок. Эти графитовые включения уменьшают рабочее сечение основной металлической массы и играют роль надрезов, что создает концентрацию напряжений и уменьшает по сравнению со сталями среднюю прочность чугуна. Но благодаря смазывающему действию графита он обладает удовлетворительной износостойкостью и повышенным внутренним трением.

Серый чугун обозначается начальными буквами СЧ и значениями временного сопротивления при растяжении σ_B (кгс/мм^2).

Например, СЧ15 означает: серый чугун с временным сопротивлением (пределом прочности) при растяжении σ_B = 15 кгс/мм^2 (150 МПа). Ранее серый чугун обозначался следующим образом: СЧ 12–28; СЧ 15–32; СЧ 40–60, где цифры 12, 15, 40 — это предел прочности (временное сопротивление), кгс/мм^2, при изгибе.

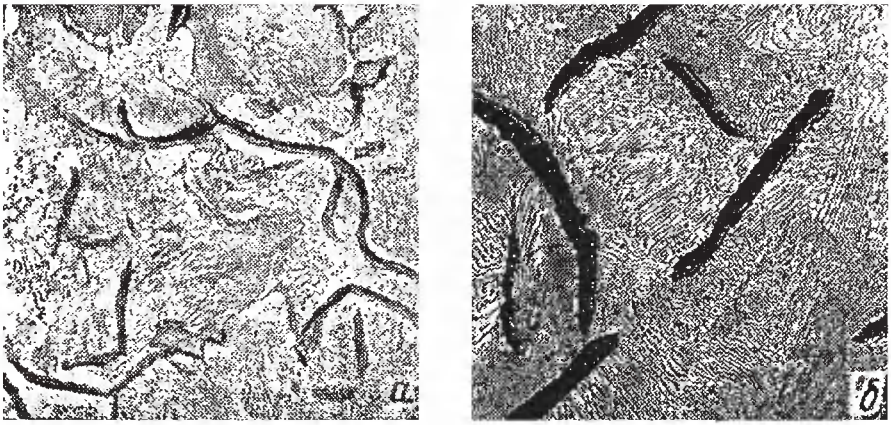


Рис. 2.226. Структура серых чугунов с ферритно-перлитной (а) и перлитной (б) металлической основой ×200

Серые чугуны используют преимущественно для деталей относительно сложной конфигурации, требующих литой заготовки. Из него изготавливают: стойки опор, крышки, колпачки и тарелки ректификационных колонн, гарнитуру печей (шиберы, заслонки, задвижки, дверцы), элементы погружных конденсаторов, корпусы, втулки и поршни паровых насосов, корпусы трубопроводной арматуры, литье для компрессоров и насосов и т.д.

Из серого чугуна допускается изготавливать детали аппаратов, работающих под давлением до 1 МПа при температуре от –15 до +250 °С. Серый чугун не применяют для изготовления деталей, подверженных значительным динамическим нагрузкам из-за низкой ударной вязкости.

В таблице 2.20 приведены основные свойства серого литейного чугуна и его применение.

Таблица 2.20 — **Основные свойства серого литейного чугуна и его применение**

Марка	σ_u, МПа	Твердость по Бринеллю, НВ	Примечание
Чугун с пластинчатым графитом			
СЧ10	275	139...274	Малоответственные отливки с толщиной стенок до 15 мм (корпуса, крышки, кожухи и др.)
СЧ15	314	160...224	Малоответственные отливки с толщиной стенок 10...30 мм (трубы, корпуса клапанов, вентили при давлении до 20 МПа и др.)

Марка	$\sigma_и$, МПа	Твердость по Бринеллю, НВ	Примечание
Чугун с пластинчатым графитом			
СЧ18	354	167...224	Ответственные отливки с толщиной стенок 10...20 мм (шкивы, зубчатые колеса, станины, суппорты и др.)
СЧ20	397	167...236	Ответственные отливки с толщиной стенок до 30 мм (блоки цилиндров, поршни, тормозные барабаны, каретки и др.)
СЧ25	450	176...245	Ответственные отливки с толщиной стенок до 40 мм (кокильные формы, поршневые кольца и др.)
СЧ30	490	177...250	Ответственные отливки с толщиной стенок до 60 мм (поршни, гильзы дизелей, рамы, штампы и др.)
СЧ35	540	193...264	Ответственные высоконагруженные отливки с толщиной стенок до 100 мм (малые коленчатые валы, детали паровых двигателей и др.)

Высокопрочный чугун

Высокопрочные (модифицированные) чугуны (рис. 2.227) (с шаровидным графитом). Их получают обработкой расплавленного чугуна магнием или другими модифицирующими присадками. Присадки в значительной степени улучшают структуру чугуна, размельчая и распределяя графит равномерно по объему отливки, придавая графиту шаровидную форму и тем самым сильно уменьшая внутреннюю концентрацию напряжений и повышая механические свойства чугуна. Это позволяет применить его вместо сталей для деталей, работающих в условиях значительных переменных напряжений (коленчатые валы). Стоимость изготовления литых валов во много раз меньше, чем штампованных.

В нефтепереработке из высокопрочного чугуна изготавливают узлы и детали с повышенными механическими свойствами: колеса центробежных насосов, цилиндры поршневых насосов, литье для компрессоров, корпусы насосов и т. д.

ВЧ имеет хорошие литейные свойства – высокую жидкотекучесть, незначительную склонность к образованию горячих трещин, вместе с тем его склонность к образованию усадочных раковин и литейных напряжений выше, чем у серого чугуна. Кроме того, ВЧ имеет удовлетворительную коррозионную стойкость (не ниже, чем СЧ), жаростой-

кость, хладостойкость, антифрикционные свойства, обрабатываемость резанием и может подвергаться сварке и автогенной резке.

Высокопрочный чугун обозначают: ВЧ35, ВЧ40, ..., ВЧ100, где 35, 40, 100 – (временное сопротивление) предел прочности при растяжении σ_B (кгс/мм^2). Ранее высокопрочный чугун обозначался ВЧ 42–12, где 42 — предел прочности при растяжении, 12 — относительное удлинение, δ в %.

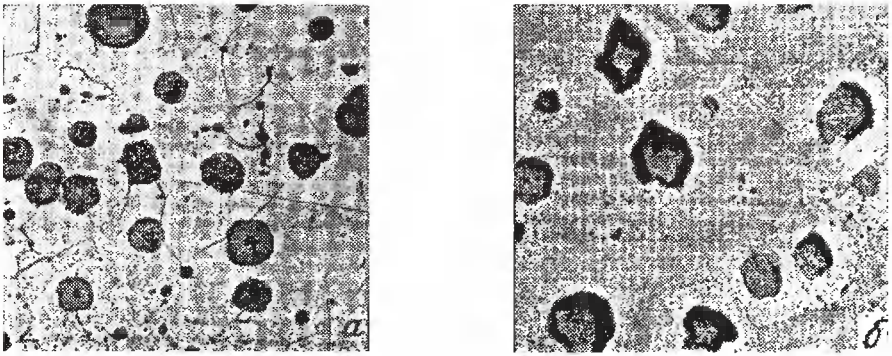


Рис. 2.227. Высокопрочный чугун на ферритной (а) и ферритно-перлитной (б) основе × 200

Ковкий чугун

Ковкий чугун (рис. 2.228) получают отжигом белого чугуна, его применяют для деталей, требующих по своей форме литой заготовки, не допускающих хотя бы случайную ударную нагрузку.

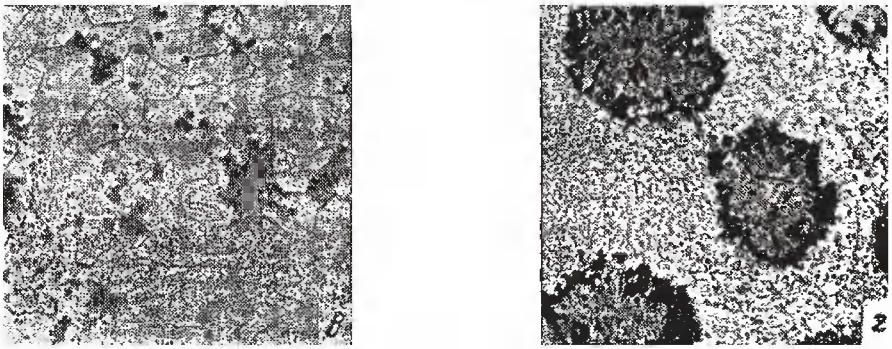


Рис. 2.228. Ковкий чугун на ферритной (в) и перлитной (г) основе × 200

При термообработке белого чугуна изменяется его структура (ферритная с хлопьевидным графитом), благодаря этому получаемый ковкий чугун обладает хорошими литейными свойствами, высокой прочностью, высоким модулем упругости.

В таблице 2.21 приведены механические свойства ковкого чугуна и его применение

Ковкий чугун обозначают: КЧ 30–6, КЧ 33–8, КЧ 60–3, где цифры 30, 33, 60 обозначают временное сопротивление $\sigma_в$, равное соответственно 300, 330 и 600 МПа, а цифры 6, 8 и 3 — относительное удлинение в процентах.

Таблица 2.21 — **Механические свойства ковкого чугуна и его применение**

Марка	Твердость по Бринеллю, ИВ	Примечание
КЧ30-6 КЧ33-8 КЧ35-10 КЧ37-12 КЧ45-7 КЧ50-5 КЧ55-4 КЧ60-3 КЧ65-3 КЧ70-2 КЧ80-1.5	160 160 160 160 203 226 236 264 264 280 314	В основном для небольших отливок, работающих в условиях динамических нагрузок (детали в автомобильной, тракторной и сельскохозяйственной промышленности). Ограниченное применение обусловлено сложностью изготовления отливок, длительностью термической обработки, ограниченными допускаемыми размерами сечений (не более 30...40 мм)

Специальные чугуны

Широкое применение находят чугуны, обладающие повышенной прочностью (высокопрочные чугуны), жаро- и коррозионно-стойкие, антифрикционные, ковкие чугуны и некоторые специальные марки чугуна.

Жаростойкие, жаропрочные, коррозионно-стойкие, высококремнистые и высокохромистые — это чугуны, легированные хромом, медью, никелем, молибденом и другими элементами.

Жаростойкие чугуны предназначены для работы при высоких температурах. Обладают достаточной жаростойкостью, т.е. способностью оказывать сопротивление окалинообразованию (не более 0,5 г/(м^2·ч)) и росту отливки (не более 0,2 %) при температуре эксплуатации.

Жаростойкие чугуны обозначают ЖЧХ, ЖЧХ16, ЖЧС5, ЖЧО30.

ЖЧХ отличается повышенной коррозионной стойкостью в газовой, воздушной и щелочной средах, в условиях трения и износа. Жаростоек в воздушной среде до 500 °С.

Жаростойкие чугуны, содержащие до 32 % Cr и 1...2 % Si, применяются в котельно-топочном оборудовании. Чугуны марки ЖЧХ 0,8, ЖЧХ1,5, ЖЧ6 5,5 (ГОСТ 7769—82) используют при изготовлении узлов и деталей, работающих при температурах соответственно +550, 600 и 800 °С,

а чугуны ЖЧХ16 и ЖЧХ30 обладают хорошей стойкостью до температур 1000...1200 °С при действии дымовых газов, содержащих сернистые соединения.

ЖЧХ16 содержит 15...32 % Cr и 1...2 % Si жаростоек в воздушной среде до 900 °С, износостоек при нормальной и повышенной температурах, устойчив против воздействия неорганических кислот высокой концентрации. Области применения: арматура машин и аппаратов химических производств, печная арматура, детали печей.

Жаропрочные чугуны легируют хромом и никелем, они могут иметь пластинчатую или шаровидную формы графита; металлическая основа чаще бывает аустенитной. Чугуны ЧН19Х3Ш, ЧН11Г7Х2Ш применяют в нефтяной и химической промышленности, в газотурбиностроении для изготовления деталей компрессоров по сжижению газов, выпускных патрубков дизелей.

Коррозионно-стойкие чугуны легируют хромом, никелем, медью, молибденом и кремнием. Эти чугуны стойки в щелочах, растворах соды, морской воде. Чугуны СЧЩ-1 и СЧЩ-2 применяют при изготовлении котлов для плавки каустика. Чугуны ЧНХТ, ЧН1ХМД, ЧН1МШ применяют в двигателестроении для отливки поршневых колец, направляющих втулок головок цилиндров, выпускных патрубков, поршней и гильз.

Высококремнистые чугуны (ферросилиды) С15, С17 (ГОСТ 2233–85) применяют для изготовления корпусов, деталей и узлов простой конфигурации для работы с сильноагрессивными средами (растворы солей, азотная и серная кислоты), при давлении до 0,25 МПа и температуре от 0 до +700 °С: поршневых насосов (цилиндры, поршни, клапаны, седла), для оборудования по производству концентрированных серной и азотной кислот (лопатки мешалок, фитинги, втулки, реакционные аппараты, трубопроводы).

При разработке конструкции следует учитывать, что кремнистые чугуны очень хрупки, чувствительны к колебаниям температуры и трудно обрабатываются резанием. Поэтому изделия из них изготавливают отливкой, предусматривая плавные переходы. Ферросилиды широко применяют при изготовлении арматуры.

Следует иметь в виду, что ферросилиды легко корродируют под воздействием соляной кислоты, крепких щелочей и фтористых соединений.

Высокохромистые сплавы обладают коррозионной стойкостью в азотной, серной, уксусной, фосфорной кислотах, в растворах солей, щелочей и морской воде. Из этих чугунов изготавливают детали насосов, реторты, конденсаторы, вентили, трубы, мешалки для химических производств.

В таблице 2.22 приведены механические свойства легированного чугуна для отливок со специальными свойствами

Таблица 2.22 — **Механические свойства легированного чугуна для отливок со специальными свойствами**

Марка чугуна	$\sigma_в$, МПа	σ, %	$\sigma_и$, МПа	Твердость по Бринеллю, НВ	Свойства
4Х1	170	—	350	203...280	Жаростойкий
4Х2	150	—	310	203...280	>>
4Х3	150	—	310	223...356	>>, износостойкий
ЧХЗТ	200	—	400	440...580	Износостойкий
ЧХ9Н5	350	—	700	490...607	>>
4Х16	350	—	700	390...440	>>, жаростойкий
ЧХ16М2	170	—	490	490...607	То же
4Х22	290	—	540	333...607	>>
ЧХ22С	290	—	540	215...333	Коррозионно- и жаростойкие
4Х28	370	—	560	215...264	То же
ЧХ28П	200	—	400	245...390	Стойкий в цинковом расплаве
ЧХ28Д2	390	—	690	390...635	Износо- и коррозионно-стойкий
4Х32	390	—	690	245...333	Жаро-и износостойкий
ЧС5	150	—	290	140...294	Жаростойкий
ЧС5Ш	290	—	-	223...294	>>
ЧС13	100	—	210	294...390	Коррозионно-стойкие в жидкой среде
ЧС15	60	—	170	294...390	То же
ЧС17	40	—	140	390...450	>>
ЧС15М4	60	—	140	390...450	>>
ЧС17МЗ	60	—	100	390...450	Жаростойкий
ЧЮХШ	390	—	590	183...356	Жаро-и износостойкие
ЧЮ6С5	120	—	240	236...294	То же
ЧЮ7Х2	120	—	170	254...294	Жаро- и износостойкие при высокой температуре
ЧЮ22Ш	290	—	490	235...356	
ЧЮЗО	200	—	350	356...536	
ЧГ6СЗШ	496	—	680	215...254	Износостойкий
ЧГ7Х4	150	—	330	490...586	>>
ЧГ8ДЗ	150	—	330	176...285	Маломагнитный

Продолжение таблицы 2.22

Марка чугуна	$\sigma_в$, МПа	σ, %	$\sigma_и$, МПа	Твердость по Бринеллю, НВ	Свойства
ЧНХГ	280	—	430	196...280	Коррозионно-стойкие в газовых средах двигателей внутреннего сгорания
ЧНХМД	290	—	690	196...280	
ЧНМШ	490	2	—	183...280	
ЧН2Х	290	—	490	215...280	Износостойкий
4Х4Х2	200	—	400	460...645	>>
ЧН11Г7Ш	390	4	—	120...250	Жаропрочный
ЧН15Д7	150	—	350	120...250	Маломагнитный
ЧН15ДЗШ	340	4	—	120...250	>>
4Н19ХЗШ	340	4	—	120...250	Маломагнитный
4Н20Д2Ш	500	25	—	120...220	Жаропрочный, хладостойкий, маломагнитный

2.9. Обеспечение безопасного технического состояния оборудования

2.9.1. Гидравлическое (пневматическое) испытание сосудов

Гидравлическому испытанию подлежат все сосуды после их изготовления. Сосуды, изготовление которых заканчивается на месте установки, транспортируемые на место монтажа частями, подвергаются гидравлическому испытанию на месте монтажа. Сосуды, имеющие защитное покрытие или изоляцию, подвергаются гидравлическому испытанию до наложения покрытия или изоляции. Сосуды, имеющие наружный кожух, подвергаются гидравлическому испытанию до установки кожуха.

Гидравлическое испытание сосудов, за исключением литых, должно производиться пробным давлением $P_{пр}$:

$$P_{пр} = 1{,}25 \cdot P_p \frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_t},$$

где P_p — расчетное давление сосуда, МПа; $[\sigma]$ — допускаемые напряжения для материала сосуда при его элементе соответственно при $t = 20\,°C$ и расчетной t, МПа.

Отношение $\frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_t}$ принимается по тому из используемых материалов, для которых оно наименьшее.

Гидравлическое испытание сосудов из литья должно производиться пробным давлением:

$$P_{пр} = P_p \frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_t} .$$

Гидравлические испытания сосудов и деталей, изготовленных из неметаллических материалов с ударной вязкостью более 20 Дж/см^2, должны производить пробное давление $P_{пр}$:

$$P_{пр} = 1{,}3 P_p \frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_t} .$$

Гидравлические испытания сосудов и детали, изготовляемые из неметаллических материалов с ударной вязкостью 20 Дж/см^2 и менее, с пробным давлением:

$$P_{пр} = 1{,}6 P_p \frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_t} .$$

Расчетное давление больше $P_{раб}$:

1) для сосудов, содержащих нейтральные продукты на 10 %, но не менее 0,1 МПа;
2) для сосудов со взрывоопасными веществами, с давлением до 4,0 МПа, но не менее чем на 3 МПа;
3) для аппаратов со взрывоопасными, пожароопасными и токсическими веществами с $P_p > 4{,}0$ МПа на 15 %.

Гидравлическое испытание вертикально установленных сосудов допускается производить в горизонтальном положении при условии обеспечения прочности корпуса сосуда, для чего расчет на прочность должен быть выполнен разработчиком проекта сосуда с учетом принятого способа опирания в процессе гидроиспытания.

При этом пробное давление следует принимать с учетом гидростатического давления.

В комбинированных сосудах с двумя и более полостями, рассчитанными на разные давления, гидроиспытаниям пробным давлением должна подвергаться каждая полость. Пробное давление определяется в зависимости от расчетного давления полости.

Порядок проведения испытания оговаривается в техническом проекте и указан в инструкции предприятия-изготовителя по монтажу и эксплуатации сосуда.

При заполнении сосуда водой воздух должен быть удален.

Для гидроиспытаний применяется вода с температурой от 5 до 40 °С, если нет указаний в проекте. Разность температуры стенки сосуда

и окружающего воздуха во время испытания не должна вызывать выпадения влаги на поверхность стенок сосуда.

Давление в испытываемом сосуде повышают плавно. Скорость подъема давления должна быть указана: для испытания сосуда на заводе-изготовителе — в технической документации, для испытания сосуда в процессе работы — в инструкциях по монтажу и безопасной его эксплуатации.

Использование сжатого воздуха или газа для создания давления запрещено.

Время выдержки сосуда под пробным давлением устанавливается разработчиками проекта. При отсутствии указаний в проекте время выдержки следующее (табл. 2.23).

Таблица 2.23 — **Время выдержки сосуда под пробным давлением**

Толщина стенки, мм	***t* выдержки, мин**
До 50	10
Свыше 50 до 100	20
Свыше 100	30
Для литых, неметаллических и многослойных сосудов независимо от толщины стенки	60

Давление в сосуде контролируется двумя манометрами.

Скорость подъема давления должна быть указана в технической документации для испытания на заводе-изготовителе; для испытания сосуда в процессе работы — в инструкции по монтажу.

В комбинированных сосудах гидравлическое испытание проводят в каждой полости. Давление контролируется по двум манометрам. Футеровка, изоляция и другие виды зашиты от коррозии должны быть частично или полностью удалены, если имеются признаки, указывающие на возможность возникновения дефектов металла, сосудов под защитным покрытием (неплотность футеровки, гуммировки, следы промокания изоляции и т. п.).

Сосуды, работающие с вредными веществами 1 и 2 классов опасности по ГОСТ 12.1.007—76, до начала выполнения внутри каких-либо работ, а также перед внутренним осмотром должны подвергаться тщательной обработке (нейтрализация, дегазация) в соответствии с инструкцией по безопасному ведению работ, утвержденной главным инженером. Нейтрализация и дегазация должны быть заактированы с предъявлением акта комиссии, проводившей техническое освидетельствование.

Сосуд считается выдержавшим испытание, если при его осмотре не обнаружены:

— течи, трещины, следы, потение;
— течи в разъемных соединениях.

Гидравлические испытания могут быть заменены пневматическими при условии контроля этого испытания методом акустической эмиссии.

Сосуд и его элементы, в которых при испытании выявлены дефекты, после их устранения подвергаются повторным гидравлическим испытаниям.

В случаях, когда проведение гидравлического испытания невозможно (большое напряжение от веса воды в фундаменте, междуэтажных перекрытиях или самом сосуде; трудность удаления воды; наличие внутри сосуда футеровки, препятствующей заполнению сосуда водой), разрешается заменять его пневматическим испытанием (воздухом или инертным газом). Этот вид испытания допускается при условии его контроля методом акустической эмиссии (или другим согласованным с Ростехнадзором России методом).

Значение пробного давления и результаты испытаний заносятся в паспорт сосуда лицом, проводившим эти испытания.

2.9.2. Гидравлическое испытание трубопроводов на прочность и плотность

Гидравлическое испытание трубопроводов должно производиться преимущественно в теплое время года при положительной температуре воздуха. Для гидравлических испытаний должна применяться, как правило, вода с температурой не ниже +5 °С и не выше +40 °С или специальные смеси (для трубопроводов высокого давления).

Если гидравлическое испытание производится при температуре окружающего воздуха ниже 0 °С, следует принять меры против замерзания воды и обеспечить надежное опорожнение трубопровода.

После окончания гидравлического испытания трубопровод следует полностью опорожнить и продуть до полного удаления воды.

Величина пробного давления на прочность (гидравлическим или пневматическим способом) устанавливается проектом и должна составлять не менее:

$$P_{пр} = 1{,}25 \cdot P_p \frac{[\sigma]_{20}}{[\sigma]_t} \qquad (2.1)$$

где P_p — расчетное давление трубопровода, МПа; $[\sigma]_{20}$ — допускаемое напряжение для материала трубопровода при 20 °С; $[\sigma]_t$ — до-

пускаемое напряжение для материала трубопровода при максимальной положительной расчетной температуре.

Во всех случаях величина пробного давления должна приниматься такой, чтобы эквивалентное напряжение в стенке трубопровода при пробном давлении не превышало 90 % предела текучести материала при температуре испытания. Величину пробного давления на прочность для вакуумных трубопроводов и трубопроводов без избыточного давления для токсичных и взрывопожароопасных сред принимают равной 0,2 МПа.

Арматура подвергается гидравлическому испытанию пробным давлением после изготовления или ремонта.

При заполнении трубопровода водой воздух следует удаляется полностью. Давление в испытываемом трубопроводе следует повышать плавно, обстукивание трубопроводов не допускается. Скорость подъема давления должна быть указана в технической документации.

Испытываемый трубопровод допускается заливать водой непосредственно от водопровода или насосом при условии, чтобы давление, создаваемое в трубопроводе, не превышало испытательного давления. Требуемое давление при испытании создается гидравлическим прессом или насосом, подсоединенным к испытываемому трубопроводу через два запорных вентиля. После достижения испытательного давления трубопровод отключается от пресса или насоса.

Испытательное давление в трубопроводе выдерживают в течение 10 минут (испытание на прочность), после чего его снижают до рабочего давления, при котором производят тщательный осмотр сварных швов (испытание на плотность). По окончании осмотра давление вновь повышают до испытательного и выдерживают еще 5 минут, после чего снова снижают до рабочего и вторично тщательно осматривают трубопровод. Продолжительность испытания на плотность определяется временем осмотра трубопровода и проверки герметичности разъемных соединений. После окончания гидравлического испытания все воздушники на трубопроводе должны быть открыты и трубопровод должен быть полностью освобожден от воды через соответствующие дренажи.

Результаты гидравлического испытания на прочность и плотность признаются удовлетворительными, если во время испытания не произошло разрывов, видимых деформаций, падения давления по манометру, а в основном металле, сварных швах, корпусах арматуры, разъемных соединениях и во всех врезках не обнаружено течи и запотевания.

Одновременное гидравлическое испытание нескольких трубопроводов, смонтированных на общих несущих строительных конструкциях или эстакаде, допускается, если это установлено проектом.

2.9.3. *Пневматическое испытание трубопроводов на прочность и плотность*

Пневматическое испытание на прочность проводится для трубопроводов на P_y 10 МПа и ниже. Величина испытательного давления принимается в соответствии с (2.1).

Пневматическое испытание должно проводиться воздухом или инертным газом и только в светлое время суток. В случае установки на трубопроводе арматуры из серого чугуна величина давления испытания на прочность должна составлять не более 0,4 МПа.

Пневматическое испытание трубопроводов на прочность в действующих цехах, а также на эстакадах и в каналах, где уложены трубопроводы, находящиеся в эксплуатации, допускается в обоснованных случаях безопасными методами, по документации, согласованной и утвержденной в установленном порядке.

При пневматическом испытании трубопроводов на прочность подъем давления следует производить плавно со скоростью, равной 5 % от $P_{пр}$ в мин, но не более 0,2 МПа в минуту с периодическим осмотром трубопровода на следующих этапах:

— при рабочем давлении до 0,2 МПа — осмотр производится при давлении 0,6 от пробного давления, и при рабочем давлении;
— при рабочем давлении выше 0,2 МПа — осмотр производится при давлении 0,3 и 0,6 от пробного давления и при рабочем давлении.

Во время осмотра подъем давления не допускается. При осмотре обстукивание молотком трубопровода, находящегося под давлением, не допускается. Места утечки определяются по звуку просачивающегося воздуха, а также по пузырям при покрытии сварных швов и фланцевых соединений мыльной эмульсией и другими методами.

Дефекты устраняются при снижении избыточного давления до нуля и отключении компрессора. На время проведения пневматических испытаний на прочность как внутри помещений, так и снаружи должна устанавливаться охраняемая (безопасная) зона. Минимальное расстояние зоны должно составлять не менее 25 м при надземной прокладке трубопровода и не менее 10 м при подземной. Границы зоны огораживаются.

Во время подъема давления в трубопроводе и при достижении в нем испытательного давления на прочность пребывание людей в охранной зоне не допускается. Окончательный осмотр трубопровода допускается после того, как испытательное давление будет снижено до расчетного, и проводится в установленном порядке. Компрессор и манометры, используемые при проведении пневматического испытания трубопроводов, следует располагать вне охранной зоны.

2.9.4. Проведение неразрушающего контроля

Контролю неразрушающими методами следует подвергать сварные соединения и основной металл сосуда.

Контроль выполняет специализированная организация, имеющая опыт работ, обладающая методической документацией на контроль, аттестованными специалистами, технической базой.

Контроль сварных соединений предусматривает применение не менее двух неразрушающих методов, один из которых предназначен для обнаружения поверхностных дефектов, а другой – для выявления внутренних дефектов в сварных соединениях. Методы выбираются по усмотрению специалистов, проводящих техническое диагностирование.

Для выявления дефектов в сварных соединениях могут использоваться следующие неразрушающие методы контроля:

— визуально-измерительный;
— ультразвуковая дефектоскопия;
— радиографический контроль;
— капиллярная дефектоскопия или магнитопорошковый контроль;
— акустико-эмиссионный контроль;
— токовихревой метод контроля и другие, обеспечивающие требуемый объем контроля и точность выявления дефектов.

Контроль сварных соединений ультразвуковым или радиографическим методом

Неразрушающий контроль сварных соединений следует проводить ультразвуковым (УЗК) или радиографическим (РК) методом в соответствии с действующими на данный момент нормативно-техническими документами на данные методы для выявления внутренних дефектов сварных соединений в виде трещин, непроваров, пор и неметаллических включений.

Для проведения контроля методом УЗК или РК применяется аппаратура, предназначенная для этих целей и обладающая необходимой чувствительностью.

При разработке индивидуальных программ технического диагностирования в них следует указывать зоны и объем контроля сварных соединений сосудов.

Контроль сварных соединений и основного металла сосудов и устранение выявленных недопустимых дефектов рекомендуется проводить в следующем порядке:

— анализ технической документации по изготовлению, эксплуатации, ремонтам и контролю, ранее проведенным на сосуде;

— визуальный контроль;
— выдача задания на подготовку сварных соединений для дефектоскопии;
— магнитопорошковый или капиллярный контроль;
— ультразвуковой или радиационный контроль;
— устранение выявленных недопустимых дефектов;
— дефектоскопия ремонтируемых участков.

Объем дефектоскопического контроля сварных соединений сосудов зависит от группы сосуда, от объема контроля, выполненного в процессе изготовления сосуда и в процессе его эксплуатации, и определяется в каждом конкретном случае специалистами, проводящими диагностирование. Необходимо, чтобы объем полученной информации позволял достоверно судить о техническом состоянии всех несущих элементов сосуда. Объем контроля сварных соединений определяется в процентах от общей длины сварных швов.

В случае обнаружения локально-деформированных участков (вмятин, выпучин, гофров и т. п.) деформированную зону и прилегающую к ней зону недеформированного металла шириной 100...150 мм по периметру следует проверить на отсутствие трещин.

Дефектоскопии следует подвергать также элементы оборудования или сварные соединения, качество металла которых вызывает сомнение.

При назначении выборочного (неполного) контроля сварных соединений следует учитывать, что участки пересечения продольных и кольцевых сварных швов обязательно должны быть включены в зоны контроля.

При технической невозможности осмотра внутренней или наружной поверхности сосуда объем контроля сварных соединений независимо от группы сосуда должен составлять 100 %.

При обнаружении недопустимых дефектов в процессе неполного контроля сварных соединений объем контроля должен быть увеличен не менее чем вдвое. В первую очередь следует расширить зоны контроля сварных швов в местах обнаружения дефектов.

После проведения ультразвукового контроля в необходимых случаях дополнительно для уточнения характера дефектов и глубины их расположения может быть применен радиографический метод, метод послойного вскрытия сварного соединения или металлографический метод.

Шероховатость поверхности сварных соединений, подлежащих УЗК, должна соответствовать нормативным требованиям. Для зачистки поверхности сварных соединений рекомендуется применять щетки, шлифмашинки, пескоструйную, химическую и другую обработку.

Качество сварных соединений сосуда признается неудовлетворительным, если при любом виде контроля будут выявлены наружные или внутренние дефекты, выходящие за пределы допускаемых величин, установленных нормативными документами.

Результаты контроля оформляются в виде заключения или протокола. Расположение участков контроля с привязкой к основным размерам элементов сосуда следует условно изображать на прилагаемой к заключению или протоколу схеме.

Контроль методами цветной и магнитопорошковой дефектоскопии

Контроль внутренней и наружной поверхностей элементов сосудов методами цветной (ЦД) и магнитопорошковой (МПД) дефектоскопии следует проводить в соответствии с действующими на данный момент нормативно-техническими документами на данные методы для выявления и определения размеров и ориентации поверхностных и подповерхностных трещин, расслоений и других трещиноподобных дефектов.

Контроль методами ЦД и МПД проводят на контрольных участках поверхности элементов, указанных в программах диагностирования, и, кроме того, на участках поверхности, где по результатам визуального контроля или анализа эксплуатационно-технической документации предполагается наличие трещин, а также в местах выборок трещин, коррозионных язв и других дефектов и в местах ремонтных заварок.

Результаты контроля поверхности элементов сосуда методом ЦД или МПД рекомендуется оформлять в виде заключений (протоколов), в которых следует приводить описание размеров, формы и месторасположения выявленных дефектов. Расположение участков контроля и выявленных дефектов следует условно изображать на прилагаемой к заключению (протоколу) схеме.

Метод акустико-эмиссионного контроля

Метод акустико-эмиссионного контроля (АЭК) должен применяться в соответствии с требованиями Правил организации и проведения акустико-эмиссионного контроля сосудов, аппаратов, котлов и технологических трубопроводов.

Метод АЭК обеспечивает обнаружение и регистрацию только развивающихся дефектов. Поэтому он позволяет классифицировать дефекты не по размерам, а по степени их опасности.

Метод АЭК обеспечивает контроль всего сосуда с использованием одного или нескольких преобразователей акустической эмиссии (АЭ), неподвижно установленных на поверхности сосуда.

Положение и ориентация дефекта не влияют на его выявляемость.

Особенностью метода АЭК является сложность выделения полезного сигнала из помех в том случае, когда дефект мал, и вероятность выявления такого источника АЭ высока только при резком развитии дефекта и при приближении его размеров к критическому значению.

Поэтому метод АЭК рекомендуется применять в сочетании с другими методами НК в зависимости от характера дефектов.

При диагностировании сосудов, находящихся в эксплуатации, в целях сокращения объема работ по подготовке сосуда и контролю традиционными методами желательно первоначально провести АЭК объекта. В случае выявления источников АЭ в месте их расположения провести контроль одним из традиционных методов неразрушающего контроля (УЗК, РК, МПД или ЦД).

Возможна схема, при которой в случае обнаружения дефектов традиционными методами опасность того или иного дефекта выявляется в результате контроля сосуда методом АЭК. Кроме того, в отдельных случаях, при возникновении сомнения в достоверности результатов применяемых методов контроля также может быть использован метод АЭК. В этих случаях решение о допуске сосуда в эксплуатацию или о его ремонте принимается по результатам проведенного АЭК.

В случае наличия в сосуде дефекта, выявленного одним из методов НК, метод АЭК может быть использован для слежения за развитием этого дефекта.

Метод АЭК в соответствии с Правилами устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, должен применяться при пневмоиспытаниях сосудов в качестве сопровождающего метода, повышающего безопасность проведения испытаний. В этом случае целью применения АЭК является обеспечение предупреждения возможности разрушения сосуда.

Рекомендуется использовать метод АЭК и при гидравлических испытаниях сосудов.

АЭК сосудов проводится специализированными организациями и аттестованными специалистами не ниже уровня квалификации, установленного действующими нормативно-техническими документами.

Ультразвуковая толщинометрия

Ультразвуковая толщинометрия (УЗТ) применяется в целях определения количественных характеристик уменьшения толщины стенок элементов сосуда в процессе его эксплуатации. По результатам УЗТ определяют скорость коррозионного или коррозионно-эрозионного изнашивания стенок и устанавливают расчетом на прочность допустимый

срок эксплуатации изношенных элементов, уровень снижения рабочих параметров или сроки проведения восстановительного ремонта.

Для измерений толщины металла могут быть использованы ультразвуковые толщиномеры, соответствующие требованиям действующей нормативно-технической документации и обеспечивающие погрешность измерения не более ±0,1 мм.

Контроль толщины стенки проводят в местах элементов сосуда, указанных в специальных инструкциях, в типовых или индивидуальных программах диагностирования, а также в зонах интенсивного коррозионно-эрозионного износа металла, в местах выборок дефектов и на поверхности вмятин или выпучин.

Толщинометрия может проводиться как по наружной, так и по внутренней поверхностям сосуда. Измерения осуществляются по четырем образующим обечайки и четырем радиусам днищ через 90° по окружности элемента. На каждой царге обечайки сосуда проводится не менее трех измерений по каждой образующей (в середине и по краям).

На днищах проводится не менее пяти измерений: на каждом из четырех радиусов и в центре. При обнаружении зон с расслоением металла число точек измерения в этом месте должно быть увеличено до количества, достаточного для установления границ (контура) зоны расслоения металла.

Измерения толщины стенки вварных патрубков диаметром d_0 (d_0 — диаметр отверстия, не требующий укрепления) и более согласно ГОСТ 24755–88 следует проводить в одном сечении в четырех точках, расположенных равномерно по окружности элемента.

В случае невозможности выполнения УЗТ сосуда по полной программе число точек замера толщины стенок должно быть таким, чтобы обеспечить максимально надежное представление о состоянии сосуда и проведение прочностных расчетов. Для повышения достоверности результатов замеров толщины стенок рекомендуется использовать статистический подход.

В местах измерения толщины поверхность должна быть защищена до металлического блеска. Толщина металла определяется как среднее значение из результатов трех измерений.

Результаты УЗТ элементов сосуда рекомендуется оформлять в виде заключений (протоколов), в которых следует приводить схему расположения мест замера толщины и таблицу значений измеренной толщины.

Вихретоковая дефектоскопия

Вихретоковый неразрушающий контроль основан на взаимодействии внешнего электромагнитного поля с электромагнитным полем

вихревых токов, наводимых этим полем в объекте контроля. Этот метод эффективен для выявления поверхностных и подповерхностных трещин в ферромагнитных материалах. Достоинством вихретокового контроля является сравнительная простота, высокая производительность и чувствительность. Метод может быть использован для контроля металла в околошовных зонах сварных швов, особенно в местах концентрации напряжений (местах приварки патрубков, люков, горловин, фланцев и др.). Метод эффективен для выявления трещин коррозионного растрескивания и межкристаллитной коррозии, но не рекомендован для контроля сварных швов в целях выявления внутренних дефектов. Поэтому при диагностировании сосудов и аппаратов наиболее целесообразно применять вихретоковый метод в сочетании с ультразвуковым, радиографическим или акустико-эмиссионным методами.

Замеры твердости

Замеры твердости основного металла и сварных соединений сосудов рекомендуется производить в следующих случаях:

— если показатель твердости является одной из определяющих характеристик свойств основного металла и сварных соединений по паспорту и в результате условий эксплуатации сосуда (температура, давление, среда) или в результате аварийной ситуации могли произойти необратимые изменения этого показателя;
— для оценки механических свойств по показателю твердости в случае необратимых изменений этих свойств в результате условий эксплуатации сосуда или в результате аварийной ситуации;
— для оценки механических свойств в случае необходимости идентификации основных и сварочных материалов при отсутствии сведений о них (например, при утрате и связанной с этим необходимостью восстановления паспорта сосуда), а также в случае необходимости идентификации импортных сталей.

Вероятность необратимых изменений и соответственно необходимость замера твердости в этом случае определяет специализированная организация, выполняющая техническое диагностирование сосудов.

Для измерения твердости ударным методом деталей с толщиной менее 10 мм рекомендуется пользоваться только приборами с малой энергией удара типа «Эквотип» с индентором-датчиком «С», либо приборами типа УЗИТ-2М или ХПО-10. В каждой точке (шов, зона термического влияния, основной металл) производится не менее трех замеров; в протокол заносятся минимальные, максимальные и средние значения твердости.

В случае получения результатов измерения твердости, не соответствующих требованиям стандартов, производится не менее двух до-

полнительных замеров на расстоянии 20...50 мм от точек, показавших неудовлетворительный результат.

При подтверждении полученного значения твердости производится выявление размеров участка или длины шва с отклонениями по твердости. Количество дополнительных замеров твердости и их частоту определяют специалисты, проводящие диагностирование.

Зачистку площадок для измерения твердости рекомендуется производить шлифовальными машинами. Размер площадок определяется исходя из конструкции инденторов твердомера. Оптимальный размер 50×50 мм. Глубина вышлифовки при первой серии замеров твердости должна быть в пределах 0,5 мм, при второй серии замеров — 1,5...2,5 мм. Чистота поверхности должна быть не ниже R_z20.

Оценку механических свойств по показателям твердости производят аналоговым путем или по формулам, полученным расчетно-экспериментальным методом.

Временное сопротивление и предел текучести могут быть определены с помощью переносных твердомеров по ГОСТ 22761—77 и ГОСТ 22762—79.

Результаты замера твердости и перевода показателей твердости в показатели механических свойств оформляются в виде заключения, подписываемого специалистами организации, проводящей диагностирование сосудов.

Металлографический анализ

Металлографический анализ следует производить в следующих случаях:

— для подтверждения изменений характеристик твердости и механических свойств;
— при необходимости уточнения характера дефектов, выявленных при контроле наразрушающими методами.

Металлографический анализ выполняется путем приготовления микрошлифа непосредственно на сосуде, травления, снятия с него полистирольной реплики и последующего осмотра и фотографирования структуры со снятой реплики на оптическом микроскопе с разрешающей способностью до ×400.

При технической возможности вырезки образцов из сосуда металлографический анализ производится на микрошлифах, изготовленных из этих образцов.

Результаты металлографического анализа оформляются в виде заключения, подписываемого специалистами организации, проводящей диагностирование сосудов.

2.9.5. *Определение остаточного ресурса сосудов и аппаратов*

Остаточный ресурс сосуда определяется на основании анализа условий эксплуатации, результатов технического диагностирования и критериев предельного состояния. Когда остаточный ресурс определяется на основании рассмотрения нескольких критериев предельного состояния, то остаточный ресурс назначается по тому критерию, который определяет минимальный срок остаточного ресурса.

Если полученный в результате расчетов остаточный ресурс превышает 10 лет, то его следует принять равным 10 годам.

2.9.5.1. *Прогнозирование ресурса аппаратов, подвергающихся коррозии и изнашиванию (эрозии)*

Остаточный ресурс аппарата, подвергающегося действию коррозии (эрозии), определяется по формуле

$$T_К(T_Э) = \frac{S_ф - S_р}{a}, \qquad (2.2)$$

где $S_ф$ — фактическая минимальная толщина стенки элемента, мм; $S_р$ — расчетная толщина стенки элемента, мм; а — скорость равномерной коррозии (эрозионного износа), мм/год.

Формула (2.2), используется, если число замеров N толщины стенок за время эксплуатации сосуда не превышает 3. При $N \geq 3$ остаточный ресурс сосуда определяется по Методике прогнозирования остаточного ресурса безопасной эксплуатации сосудов и аппаратов по изменению параметров технического состояния.

Скорость равномерной коррозии a определяется следующим образом.

Если после проведения очередного обследования имеется только одно измерение контролируемого параметра $S_ф(t1)$, полученное при рассматриваемом обследовании, то скорость коррозии определяется по формуле

$$a = \frac{S_и + C_0 - S_ф}{t_1}, \qquad (2.3)$$

где $S_и$ — исполнительная толщина стенки элемента, мм; C_0 — плюсовой допуск на толщину стенки, мм; t_1 — время от момента начала эксплуатации до момента обследования, лет.

Если после проведения очередного обследования имеются два измерения контролируемого параметра $S_ф(t_2)$, $S_ф(t_1)$, то скорость коррозии определяется по формуле

$$a = \frac{S_ф(t_1) - S_ф(t_2)}{(t_2 - t_1) K_1 K_2}, \qquad (2.4)$$

где $S_ф(t_1), S_ф(t_2)$ — фактическая толщина стенки, определенная при первом и втором обследованиях соответственно, мм; t_1, t_2 — время от момента начала эксплуатации до момента первого и второго обследования соответственно, лет; K_1 — коэффициент, учитывающий отличие средней ожидаемой скорости коррозии (эрозии) от гарантированной скорости коррозии (эрозии) с доверительной вероятностью γ = 0,7...0,95; K_2 — коэффициент, учитывающий погрешность определения скорости коррозии (эрозии) по линейному закону, от скорости коррозии, рассчитанной по более точным (нелинейным) законам изменения контролируемого параметра.

Коэффициенты K_1 и K_2 выбираются на основе анализа результатов расчета скорости коррозии для аналогичного оборудования при $N \geq 4$. При отсутствии данных для такого анализа значения коэффициентов K_1 и K_2 следует принимать в пределах K_1 = 0,5...0,75; K_2 = 0,75...1,0. При этом большие значения K_1 и K_2 принимаются при незначительной фактической скорости коррозии (меньше 0,1 мм/год) и при общей величине коррозии, не превышающей проектной прибавки на коррозию (2...3 мм), меньшие значения K_1 и K_2 принимаются при значительной скорости коррозии и при общей величине коррозии, превышающей проектную прибавку на коррозию.

Если после проведения очередного диагностирования имеются три значения контролируемого параметра $S_ф(t_1)$, $S_ф(t_2)$, $S_ф(t_3)$ полученные при обследованиях в моменты времени t_1, t_2, t_3, то для определения скорости коррозии а проводятся следующие вычисления. Вычисляются величины:

$$S_1 = \sum_{i=1}^{3} S_ф(t_i); \; S_2 = \sum_{i=1}^{3} S_ф(t_i) t_i; \; X_1 = \sum_{i=1}^{3} t_i, \; X_2 = \sum_{i=1}^{3} t_i^2.$$

После чего a определяется по формуле

$$a = \frac{S_1 X_1 - 3S_2}{\left(3X_2 - X_1^2\right) K_1 K_2}. \qquad (2.5)$$

Если число измерений N контролируемого параметра $S_ф(t_i)$ больше или равно четырем ($N \geq 4$), то расчет остаточного ресурса проводится в соответствии с нормативно-технической документацией.

2.9.5.2. *Прогнозирование ресурса аппаратов при циклических нагрузках*

Для аппарата, эксплуатируемого в условиях малоциклового нагружения (до $5 \cdot 10^5$ циклов), допускаемое число циклов нагружения $[N]$ определяется из расчета циклической долговечности по ГОСТ 25859–83. Для сосудов, у которых расчетное давление свыше 10 МПа, расчет циклической долговечности по ГОСТ 25859—83 определяется с учетом требований ОСТ 26–1046—87. Ресурс циклической работоспособности сосуда определяется по формуле

$$T_ц = \frac{T_э [N]}{N_э}, \qquad (2.6)$$

где $T_э$ — время эксплуатации сосуда с момента его пуска, лет; $[N]$ — допускаемое количество циклов нагружения; $N_э$ — количество циклов нагружения за период эксплуатации.

При определении $[N]$ используются минимальные толщины стенок элементов сосуда $S_ф$, определенные при толщинометрии сосуда с учетом прибавки на коррозию на момент исчерпания ресурса циклической работоспособности сосуда $T_ц$.

В случае если сосуд нагружен циклами различного вида, ресурс определяется по формуле

$$T_ц = \frac{T_э}{\sum_{j=1}^{n} \left[\frac{N_j}{[N_j]} \right]}, \qquad (2.7)$$

где N_j — количество циклов нагружения j-го вида за время эксплуатации $T_э$; $[N_j]$ — допускаемое количество циклов нагружения для j-го типа нагружения.

Ресурс остаточной работоспособности определяется по формуле

$$T_{остц} = T_ц - T_э. \qquad (2.8)$$

Если аппарат эксплуатируется в условиях многоциклового нагружения ($N_j > 5 \cdot 10^5$), то допускаемое количество циклов нагружения $[N]$ (до $N \leq 10^{12}$) может быть определено с помощью зависимостей, приведенных в нормах расчета на прочность оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок ПНАЭ Г–7–002—86.

После этого ресурс остаточной работоспособности сосуда определяется также с помощью формул (2.6...2.8).

Если ресурс остаточной работоспособности, определенный по формулам (2.6...2.8), оказался исчерпанным, то необходимо провести очередное диагностирование соответствующего сосуда или аппарата. При этом необходимо подвергнуть 100%-му контролю места концентраторов и сварные швы аппарата. Если в проконтролированных местах не обнаружено растрескивания, то рассматриваемые сосуды можно допустить к дальнейшей эксплуатации при регулярном дефектоскопическом контроле зон концентраторов напряжений и сварных швов сосудов.

Этот контроль должен проводиться через промежутки времени, за которые число циклов нагружения сосуда не превосходит 0,1 [N]. Промежутки времени между очередным контролем могут быть увеличены, если с помощью стандартных испытаний определить статические механические характеристики материала (R_m^t, R_e^t, Z^t, A^t) сосуда, находящегося в эксплуатации. Размеры образцов и методика их испытаний должны соответствовать ГОСТ 1497—90, ГОСТ 9651—90, ГОСТ 11150—90.

После определения статических механических характеристик, допускаемое число циклов нагружения для дальнейшей эксплуатации сосуда определяется с помощью зависимостей, приведенных ГОСТ 25859—83.

Ресурс циклической долговечности, определенный по результатам испытаний образцов, вырезанных из сосуда, может быть распространен на партию сосудов, имеющих однотипную конструкцию, изготовленных из одного материала и находящихся в идентичных условиях эксплуатации. При этом в качестве представителя группы для вырезки темплетов для образцов выбирается сосуд, подвергшийся наибольшему из данной группы количеству циклов нагружения или имевший большой уровень нагрузок за предшествующий период эксплуатации.

2.9.5.3. Прогнозирование ресурса аппаратов по изменению механических характеристик металла

В процессе эксплуатации оборудования в ряде случаев происходит снижение механических свойств материала отдельных элементов сосудов и аппаратов (R_m^t, R_e^t, Z^t, A^t, KCU).

Такое снижение механических свойств может быть определено путем испытания образцов, изготовленных из контрольных вырезок, либо путем замера твердости металла и определения механических характеристик по существующим корреляционным зависимостям.

В случае если снижение механических свойств оказалось менее 5 % нормативных, то все расчеты отбраковочных размеров либо допускае-

мого количества циклов проводят по фактическим механическим свойствам материала.

Если снижение механических свойств оказалось более 5 % нормативных, то определяют скорость снижения механических свойств аналогично определению скорости и путем экстраполяции определяют механические свойства материала к концу ожидаемого остаточного периода эксплуатации. Отбраковочные размеры конструктивных элементов или остаточный ресурс определяются по этим механическим характеристикам.

2.9.5.4. Прогнозирование ресурса сосуда, работающего в условиях ползучести материала

Остаточный ресурс с учетом ползучести материалов (длительной прочности) определяется для сосудов, работающих при повышенных температурах, когда в расчетах на прочность допускаемое напряжение определяется по пределу длительной прочности или 1 % предела ползучести для заданного срока эксплуатации (105 ч). Если нет таких данных, то температура, когда учитывается ползучесть, принимается равной и выше 380 °С для углеродистых сталей, 420 °С — для низколегированных сталей, 525 °С — для аустенитных сталей.

Остаточный ресурс сосудов, работающих при непрерывном режиме нагружения, определяется по формуле

$$T = \frac{S_ф - S_p}{a},$$

где $S_ф$ — фактическая минимальная толщина стенки элемента, мм; S_p — расчетная толщина стенки элемента, определенная по допускаемым напряжениям, учитывающим предел длительной прочности материала элемента (1 % предела ползучести) для планируемого срока службы, мм; a — скорость равномерной коррозии (эрозионного изнашивания), мм/год.

Предел длительной прочности (1 % предела ползучести) или допускаемое напряжение для планируемого срока службы определяется по нормативной документации (например, по ГОСТ 14249—89, ОСТ 108.031.08—85, ПНАЭ Г–7–002–86).

Если имеется какой-либо установленный фактический размер $L_ф(t)$ диаметра сосуда или другого фиксированного размера в кольцевом направлении в местах с наиболее высокой температурой и при очередном диагностировании (не более 4 лет) выявлена остаточная деформация

ползучести, то ресурс сосуда может быть определен по следующей зависимости:

$$T_n = \frac{1}{a_n},$$

где a_n — скорость установившейся ползучести, %/год.

Остаточный ресурс сосуда в этом случае определяется по формуле

$$T_n^0 = T_n - T_э,$$

где $T_э$ — продолжительность эксплуатации от начала до последнего обследования.

Скорость установившейся ползучести определяется по формуле:

$$a_n = \frac{100\left[L_ф(t_1) - L_ф(t_2)\right]}{L_ф(t_1)\Delta t K_1 K_2},$$

где $L_ф(t_1), L_ф(t_2)$ — фактический диаметр сосуда или другой фиксированный линейный размер в кольцевом направлении при первом и втором обследованиях соответственно, мм; Δt — время между первым и вторым обследованиями, лет; K_1 — коэффициент, учитывающий отличие средней ожидаемой скорости ползучести от гарантированной скорости ползучести с доверительной вероятностью $\gamma = 0{,}7...0{,}95$; K_2 — коэффициент, учитывающий погрешность определения скорости ползучести по линейному закону, от скорости ползучести, рассчитанной по более точным нелинейным законам изменения контролируемого параметра.

Значения коэффициентов K_1 и K_2 следует принимать в пределах: $K_1 = 0{,}5...0{,}75$; $K_2 = 0{,}75...1{,}0$. При этом большие значения K_1, K_2 принимаются при незначительной скорости ползучести (меньше 0,05 % в год) и при общей остаточной деформации меньше 0,5 %; меньшие значения K_1, K_2 принимаются при значительной скорости ползучести (более 0,05 % в год) и при общей остаточной деформации, превышающей 0,5 %.

Если после проведения очередного диагностирования имеются три значения контролируемого параметра $L_ф(t_1), L_ф(t_2), L_ф(t_3)$, полученные в моменты времени t_1, t_2, t_3, то для определения скорости ползучести a_n проводятся следующие вычисления. Вычисляются величины:

$$L_1 = \sum_{i=1}^{3} L_ф(t_i)\ ;\ L_2 = \sum_{i=1}^{3} L_ф(t_i)t_i\ ;\ X_1 = \sum_{i=1}^{3} t_i\ ;\ X_2 = \sum_{i=1}^{3} t_i^2.$$

После этого скорость ползучести определяется по формуле

$$a_{\eta}=\frac{100\left(L_1X_1-3L_2\right)}{L_{\eta}\left(X_1^2-3X_2\right)K_1K_2}.$$

Если число измерений N контролируемого параметра $L_{\phi}(t_i)$ больше или равно четырем ($N\geq 4$), то расчет остаточного ресурса проводится в соответствии с нормативно-технической документацией.

Прогнозирование остаточного ресурса при циклических нагрузках в условиях ползучести проводится, если аппарат работает при температурах, вызывающих ползучесть, и при этом нагружается повторными тепловыми или механическими усилиями. В этом случае элементы аппарата должны быть рассчитаны на длительную циклическую прочность.

Расчеты на длительную циклическую прочность проводятся по нормам ПНАЭГ–7–002–86 с помощью тех же формул, что и расчеты на циклическую прочность при температурах, не вызывающих ползучести. При этом в формулах вместо кратковременных механических характеристик материала используются механические характеристики, полученные при испытаниях на длительную статическую прочность ($R_m^t/10^5, Z^t, A^t$). $R_m^t/10^5$ — предел длительной прочности при максимальной температуре цикла нагружения за время t; Z^t — равномерное сужение поперечного сечения при длительном статическом разрушении; A^t — относительное удлинение образца при длительном статическом разрушении.

2.9.5.5. Прогнозирование ресурса сосудов по критерию хрупкого разрушения

Определение остаточного ресурса по критерию хрупкого разрушения (трещиностойкости) проводится в следующих случаях.

1. Минимальная температура стенки сосуда при рабочих режимах эксплуатации или при гидроиспытании может быть меньше минимальной температуры, предусмотренной для применения стали в Правилах устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением (ПБ 10–115–96).
2. Сталь или сварные соединения при рабочих режимах эксплуатации или испытаний имеет ударную вязкость ниже значений, предусмотренных табл. 8 Правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением (ПБ 10–115–96), например, в результате наводораживания сталей.
3. При проведении дефектоскопии сосуда обнаружены дефекты, выходящие за пределы норм, установленных Правилами проектирова-

ния, изготовления и приемки сосудов и аппаратов стальных сварных (ПБ 03–384—00) и ОСТ 24.201.03—90 «Сосуды и аппараты стальные высокого давления. Общие технические требования». При этом проведение ремонта дефектных мест связано с большими техническими трудностями.

4. При проведении дефектоскопии выявлены отдельные трещины, которые после выборки были заварены и места ремонта проконтролированы на отсутствие дефектов.

Условие сопротивления хрупкому разрушению проверяется выполнением следующего соотношения:

$$K_1 \le [K_1],$$

где K_1 — коэффициент интенсивности напряжений; $[K_1]$ — допускаемый коэффициент интенсивности напряжений.

Коэффициент интенсивности напряжений определяется в соответствии с нормами, изложенными в ПНАЭ Г–7–002—86.

При отсутствии информации о дефекте для определении K_1 принимается условная поверхностная трещина глубиной $a = 0{,}25S$ и полудлиной $C = 1{,}5a$.

При оценке хрупкой прочности можно провести расчет по критерию «течь перед разрушением». Использование критерия «течь перед разрушением» предусматривает выполнение условия, при котором процессу неконтролируемого роста трещины (хрупкому разрушению) предшествует образование сквозного дефекта на стадии ее медленного подрастания, то есть значение критического размера дефекта $l_{кр}$ больше, чем толщина стенки S элемента сосуда, в котором имеется дефект:

$$l_{кр} > S.$$

Критический размер дефекта рассчитывается по формуле

$$l_{кр} = \frac{K_{1c}^2}{M\sigma_1^2},$$

где K_{1c} — критический коэффициент интенсивности напряжений в материале сосуда; M — параметр, зависящий от конструкции сосуда, формы трещины и напряженного состояния; σ_1 — максимальное напряжение в зоне дефекта.

Параметр M определяется по справочной литературе.

Условие трещиностойкости по критерию «течь перед разрушением» может быть записано в следующем виде:

$$l_{кр} \ge Sn_e,$$

где n_e — коэффициент запаса по критическому размеру дефекта.

Учитывая, что коэффициент запаса прочности по коэффициенту интенсивности напряжений равен 2, значение коэффициента n_e следует принимать $n_e = 4$.

Если снижение температуры по сравнению с требованиями Правил устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением (ПБ 10–115–96), не более 20 °С, то проверку на хрупкое разрушение можно провести на основании выполнения расчетов на прочность при пониженных допускаемых напряжениях. При толщине стенки меньше 36 мм и проведении термообработки сосуда допускаемое напряжение, определяемое по ГОСТ 14249, должно быть понижено в 1,35 раза. При отсутствии термообработки допускаемое напряжение снижается в 2,85 раза.

Если в процессе дефектоскопии обнаружены недопустимые один или несколько дефектов, расчет проводится для трещиноподобного дефекта. Размеры дефекта и глубина его залегания определяются по результатам дефектоскопии. Учитывая, что коэффициент интенсивности напряжений зависит от размеров дефекта и величины напряжений, в расчете (при наличии нескольких дефектов) рассматривается наихудшее их сочетание и определяется максимальная возможная интенсивность напряжений.

Для случая, когда в процессе дефектоскопии обнаружены отдельные трещины, расчет коэффициента интенсивности напряжений проводится для фактических размеров трещины, обнаруженной в сосуде.

Допускаемый коэффициент интенсивности напряжений определяется по формуле

$$[K_1] = \frac{K_{1кр}}{n_к},$$

где $K_{1кр}$ — критический коэффициент интенсивности напряжений; $n_к$ — коэффициент запаса прочности по трещиностойкости. Для рабочих условий $n_к = 2$; для условий испытаний $n_к = 1{,}5$.

Критический коэффициент интенсивности напряжений может определяться на основании результатов испытания материала на хрупкое разрушение в соответствии с требованиями ГОСТ 25.506–85 для рабочих условий эксплуатации или условий испытаний. Если проведение таких испытаний невозможно, то значение допускаемого коэффициента интенсивности напряжений рекомендуется определять по ПНАЭ Г–7–002–86. При определении допускаемого коэффициента интенсивности напряжений по ПНАЭ Г–7–002–86 за критическую температуру хрупкости материала следует принимать минимальную температуру применения сталей, предусмотренную Правилами проектиро-

вания, изготовления и приемки сосудов и аппаратов стальных сварных (ПБ 03–384–00) и ОСТ 24.201.03–90 «Сосуды и аппараты стальные высокого давления. Общие технические требования».

Определение остаточного ресурса

Остаточный ресурс определяется в зависимости от первоначального расчетного срока $T_{нр}$, объема контроля при техническом диагностировании и вероятности хрупкого разрушения сосуда.

Остаточный ресурс определяется по формуле

$$T_{хр} = bT_{нр},$$

где $T_{нр}$ — расчетный срок службы сосуда. Если в паспорте сосуда срок не указан, то принимается 20 лет; b — коэффициент, определяемый по рис. 2.229 в зависимости от объема контроля $V_к$ при техническом диагностировании.

Определение гарантированного (гамма-процентного) и среднего остаточных ресурсов сосудов и аппаратов

В заключении, подготавливаемом по результатам диагностирования сосудов и аппаратов, должен указываться допускаемый срок их безопасной эксплуатации или гарантированный остаточный ресурс.

Этот ресурс должен рассчитываться для возможного наименее благоприятного режима предстоящей эксплуатации с учетом максимальной возможной погрешности контроля параметров, определяющих техническое состояние сосуда (аппарата).

В тех случаях, когда указанные факторы определяются в детерминированных значениях (однозначно), то гарантированный остаточный ресурс определяется по минимальным (либо максимальным) значениям установленных при диагностировании сосуда параметров.

Например, если при периодическом контроле скорости коррозии стенок сосуда установлены максимальная скорость коррозии a_{max}, минимальная толщина стенки сосуда S_{min}, определенная при последнем диагностировании, расчетная толщина стенки S_p, то в этом случае остаточный гарантированный ресурс сосуда по критерию коррозионной стойкости определяется по формуле

$$T_{ог} = (S_{min} - S_p)/a_{max}. \qquad (2.9)$$

В тех случаях, когда прогнозирование ресурса осуществляют по результатам выборочного контроля параметров, имеющих некоторый естественный разброс, то при определении остаточного ресурса рассчитывают средний и гамма-процентный остаточные ресурсы.

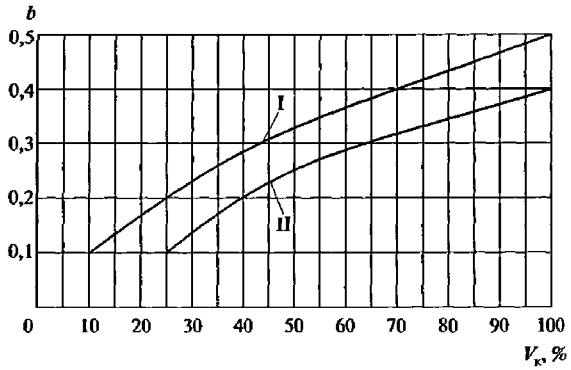


Рис. 2.229. Определение коэффициента *b* для нахождения остаточного ресурса

Средний ресурс представляет собой наиболее вероятное (ожидаемое) значение ресурса сосуда, по которому можно планировать необходимые затраты на ремонт или замену сосуда. Гамма-процентный ресурс определяет минимальное значение ресурса, которое способен отработать сосуд при обеспечении нормативных запасов прочности с доверительной вероятностью γ, достаточно близкой к единице. При этом остается некоторая вероятность $(1 - \gamma)$ выхода контролируемых параметров за пределы нормативных значений; при реализации этой вероятности потребуется остановка сосуда для проведения внепланового диагностирования.

В соответствии с Методическими указаниями по определению остаточного ресурса потенциально опасных объектов, поднадзорных Госгортехнадзору России (РД 09- 102—95), при определении гамма-процентного ресурса рекомендуется принимать значение $\gamma \geq 90\,\%$.

Формулы для вычисления гамма-процентного и среднего остаточного ресурса сосудов и аппаратов для различных вариантов исходных данных по параметрам технического состояния приведены в Методике прогнозирования остаточного ресурса безопасной эксплуатации сосудов и аппаратов по изменению параметров технического состояния.

Если в процессе эксплуатации исходные характеристики материала сосуда могут изменяться под воздействием среды или минусовых температур, то предельное состояние сосуда определяется с учетом хрупкого разрушения или трещиностойкости.

Глава 3

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОЦЕССОВ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗОВ

3.1. Научные основы и технология процессов подготовки нефти и горючих газов к переработке

3.1.1. Сбор и подготовка нефти на промыслах

Нефть, извлекаемая из скважин, всегда содержит в себе попутный газ, механические примеси и пластовую воду, в которой растворены различные соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и магния, реже — карбонаты и сульфаты. Обычно в начальный период эксплуатации месторождения добывается безводная или малообводненная нефть, но по мере добычи ее обводненность увеличивается и достигает до 90...98%. Очевидно, что такую «грязную» и сырую нефть, содержащую к тому же легколетучие органические (от метана до бутана) и неорганические (H_2S, CO_2) газовые компоненты, нельзя транспортировать и перерабатывать на НПЗ без тщательной ее промысловой подготовки.

Присутствие пластовой воды в нефти существенно удорожает ее транспортировку по трубопроводам и переработку. С увеличением содержания воды в нефти возрастают энергозатраты на ее испарение и конденсацию (в 8 раз больше по сравнению с бензином). Возрастание транспортных расходов обусловливается не только перекачкой балластной воды, но и увеличением вязкости нефти, образующей с пластовой водой эмульсию. Так, вязкость ромашкинской нефти с увеличением содержания в ней воды от 5 до 20% возрастает с 17 до 33,3 сСт, то есть почти вдвое. Механические примеси нефти, состоящие из взвешенных в ней высокодисперсных частиц песка, глины, известняка и других пород, адсорбируясь на поверхности глобул воды, способствуют стабилизации нефтяных эмульсий. Образование устойчивых эмульсий приводит к увеличению эксплуатационных затрат на обезвоживание и обессоливание промысловой нефти, а также оказывает вредное воздействие на окружающую среду. Так, при отделении пластовой воды от нефти в отстойниках и резервуарах часть нефти сбрасывается вместе с водой в виде эмульсии, что загрязняет сточные воды. Та часть эмульсии, которая улавливается в ловушках, собирается и накапливается в земляных амбарах и нефтяных прудах,

образуя так называемые «амбарные» нефти, которые не находят рационального применения или утилизации. При большом содержании механических примесей усиливается износ труб и образование отложений в нефтеаппаратах, что приводит к снижению коэффициента теплопередачи и производительности установок.

Еще более вредное воздействие, чем вода и механические примеси, оказывают на работу установок промысловой подготовки и переработки нефти хлористые соли, содержащиеся в нефти. Хлориды, в особенности кальция и магния, гидролизуются с образованием соляной кислоты даже при низких температурах. Под действием соляной кислоты происходит разрушение (коррозия) металла аппаратуры технологических установок. Особенно интенсивно разъедается продуктами гидролиза хлоридов конденсационно-холодильная аппаратура перегонных установок. Кроме того, соли, накапливаясь в остаточных нефтепродуктах – мазуте, гудроне и коксе, ухудшают их качество.

При переработке сернистых и высокосернистых нефтей, в результате разложения сернистых соединений, образуется сероводород, который в сочетании с хлористым водородом является причиной наиболее сильной коррозии нефтеаппаратуры:

$$Fe + H_2S \longrightarrow FeS + H_2,$$

$$FeS + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S.$$

Хлористое железо переходит в водный раствор, а выделяющийся сероводород вновь реагирует с железом.

Таким образом, при совместном присутствии в нефтях хлоридов металлов и сероводорода во влажной среде происходит взаимно инициируемая цепная реакция разъедания металла. При отсутствии или малом содержании в нефтях хлористых солей интенсивность коррозии значительно ниже, поскольку образующаяся защитная пленка из сульфида железа частично предохраняет металл от дальнейшей коррозии.

Для оценки товарных качеств подготовленных на промыслах нефтей в 2002 г. был разработан применительно к международным стандартам и принят новый ГОСТ России Р 51858—2002, в соответствии с которым (табл. 3.1) их подразделяют (классифицируют):

— по содержанию общей серы на четыре класса;
— по плотности при 20 °С на пять типов;
— по содержанию воды и хлористых солей на три группы;
— по содержанию сероводорода и легких меркаптанов на три вида.

Таблица 3.1. — **Классификация и требования к качеству подготовленных на промыслах нефтей по ГОСТ Р 51858—2002**

Показатель	Класс	Тип	Группа			Вид		
			1	2	3	1	2	3
Массовая доля серы, %:								
до 0,6 — малосернистая	1							
0,6...1,8 — сернистая	2							
1,8...3,5 —высокосернистая	3							
более 3,5 — особо высокосернистая	4							
Плотность при 20 °С, кг/м^3:								
до 830 — особо легкая		0 ($0_э$)						
830,1...850,0 — легкая		1 ($1_э$)						
850,1...870,0 — средняя		2 ($2_э$)						
870,1...895,0 — тяжелая		3 ($3_э$)						
более 895,0 — битуминозная		4 ($4_э$)						
Массовая доля воды, %, не более			0,5	0,5	1,0			
Концентрация хлористых солей, мг/дм^3, не более			100	300	900			
Содержание механических примесей, % мас., не более			0,05	0,05	0,05			
Давление насыщенных паров:								
кПа			66,7	66,7	66,7			
мм рт. ст.			500	500	500			
Массовая доля, %, не более								
сероводорода						20	50	100
метил- и этилмеркаптанов						40	60	100

Кроме того, тип нефти, поставляемой на экспорт, определяется помимо плотности при 15 °С дополнительно по следующим показателям:

Выход фракции, в %, не менее	$0_э$	$1_э$	$2_э$	$3_э$	$4_э$
До температуры:					
200 °С	30	27	21	—	—
300 °С	52	47	42	—	—
400 °С	62	57	53	—	—
Массовая доля парафина, %, не более	6,0	6,0	6,0	—	—

Условное обозначение марки нефти состоит из четырех цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида нефти. Например, нефть марки 2,2$_э$,1,2 означает, что она сернистая, поставляется на экспорт, средней плотности, по качеству промысловой подготовки

соответствует 1-й группе и по содержанию сероводорода и легких меркаптанов — 2-му виду.

Подготовленную на промыслах нефть далее на НПЗ подвергают вторичной, более глубокой очистке до содержания солей менее 5 мг/л и воды менее 0,1 % мас.

На нефтепромыслах эксплуатируются различные системы сбора и подготовки нефти. На смену негерметизированным схемам, эксплуатация которых была связана с потерями газа и легких фракций нефти, пришли экологически более безопасные герметизированные системы сбора, очистки и хранения. Сырая нефть из группы скважин поступает в трапы-газосепараторы, где за счет последовательного снижения давления попутный газ отделяется от жидкости (нефть и вода), затем частично освобождается от увлеченного конденсата в промежуточных приемниках и направляется на газоперерабатывающий завод (или закачивается в скважины для поддержания в них пластового давления). После трапов-газосепараторов в нефтях остаются еще растворенные газы в количестве до 4 % мас. В трапах-газосепараторах одновременно с отделением газа происходит и отстой сырой нефти от механических примесей и основной массы промысловой воды, поэтому эти аппараты называют также отстойниками. Далее нефть из газосепараторов поступает в отстойные резервуары, из которых она направляется на установку подготовки нефти (УПН), включающую процессы ее обезвоживания, обессоливания и стабилизации.

В основе процесса обезвоживания лежит разрушение (дестабилизация) нефтяных эмульсий, образовавшихся в результате контакта нефти с водой, закачиваемой в пласт через нагнетательные скважины.

При обессоливании обезвоженную нефть смешивают с пресной водой, создавая искусственную эмульсию (но с низкой соленостью), которую затем разрушают. Вода очищается на установке и снова закачивается в пласт для поддержания пластового давления и вытеснения нефти.

Стабилизацию нефти осуществляют на промыслах с целью сокращения потерь от испарения при транспортировке ее до НПЗ. Кроме того, присутствие в нефтях газов способствует образованию в трубопроводах газовых пробок, которые затрудняют перекачивание.

Для стабилизации промысловой нефти с малым содержанием растворенных газов применяют одноколонные установки. Двухколонные установки используют для стабилизации нефтей с высоким содержанием газов (более 1,5 % мас.), где вторая колонна служит для стабилизации газового бензина.

Принципиальная технологическая схема двухколонной установки стабилизации нефти приведена на рис. 3.1 (без насосов и подробной схемы теплообмена потоков).

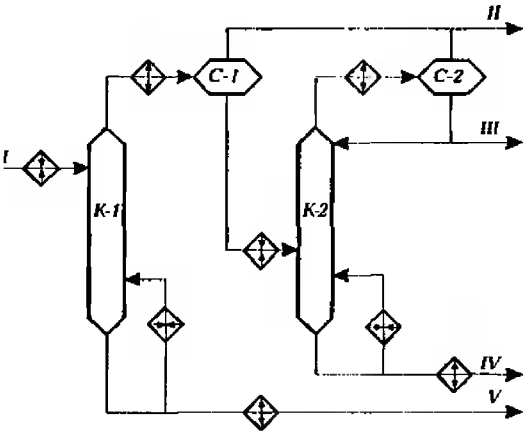


Рис. 3.1. Принципиальная схема установки стабилизации нефти:
I — нестабильная нефть; II — сухой газ; III — сжиженный газ; IV — газовый бензин; V — стабильная нефть

Нестабильную нефть из промысловых резервуаров после нагрева в теплообменнике и пароподогревателе до температуры около 60 °С подают на верхнюю тарелку первой стабилизационной колонны *К-1*. В *К-1* поддерживается избыточное давление от 0,2 до 0,4 МПа с целью создания лучших условий для конденсации паров бензина водой или воздухом. Температуру низа *К-1* поддерживают в пределах 130...150 °С циркуляцией части стабильной нефти, нагретой в печи. Стабильную нефть, выводимую с низа *К-1* после охлаждения в теплообменнике и холодильнике, направляют в резервуары и далее транспортируют на НПЗ. Легкие фракции нефти, выводимые с верха *К-1*, охлаждают в конденсаторе-холодильнике и подают в газосепаратор *С-1*, где сверху выводят сухой газ, состоящий из метана и этана, а снизу — сконденсированный бензин, который после нагрева в теплообменнике направляется в колонну *К-2* для стабилизации. Давление в *К-2* поддерживают в пределах 1,3...1,5 МПа (то есть выше, чем в *К-1*, поскольку здесь требуется конденсировать не бензин, а жирный газ, состоящий в основном из пропана и части бутана). Температуру низа *К-2* регулируют в пределах 130...160 °С рециркуляцией части стабилизированного бензина через паровой кипятильник. Требуемую температуру верха *К-2* (40...50 °С) обеспечивают подачей части сжиженного газа в виде холодного орошения колонны. С верха *К-2* выводят газ, тяжелую часть которого (пропан и бутан) конденсируют в конденсаторе-холодильнике и отделяют в газосепараторе *С-2* от несконденсировавшейся сухой части. Конденсат — сжиженный газ — выводят с установки и транспортируют на ГПЗ. Стабильный бензин, выводимый с низа *К-2*, смешивают со стабилизированной нефтью и направляют на НПЗ.

3.1.2. Обессоливание нефтей на НПЗ

В связи с продолжающимся укрупнением и комбинированием технологических установок и широким применением каталитических процессов требования к содержанию хлоридов металлов в нефтях, поступающих на переработку, неуклонно повышаются. При снижении содержания хлоридов до 5 мг/л из нефти почти полностью удаляются такие металлы, как железо, кальций, магний, натрий и соединения мышьяка, а содержание ванадия снижается более чем в 2 раза, что исключительно важно с точки зрения качества реактивных и газотурбинных топлив, нефтяных коксов и других нефтепродуктов. На НПЗ США еще с 60-х гг. обеспечивается глубокое обессоливание нефти до содержания хлоридов менее 1 мг/л и тем самым достигается бесперебойная работа установок прямой перегонки нефти в течение двух и более лет. На современных отечественных НПЗ считается вполне достаточным обессоливание нефтей до содержания хлоридов 3...5 мг/л и воды до 0,1 % мас.

Чистая нефть, не содержащая неуглеводородных примесей, особенно солей металлов, и пресная вода взаимно нерастворимы, и при отстаивании эта смесь легко расслаивается. Однако при наличии в нефти таковых примесей система нефть–вода образует трудноразделимую нефтяную эмульсию.

Эмульсии представляют собой дисперсные системы из двух взаимно мало- или нерастворимых жидкостей, в которых одна диспергирована в другой в виде мельчайших капель (глобул). Жидкость, в которой распределены глобулы, является дисперсионной средой, а диспергированная жидкость — дисперсной фазой.

Различают два типа нефтяных эмульсий: нефть в воде (Н/В) — гидрофильная и вода в нефти (В/Н) — гидрофобная. В первом случае нефтяные капли образуют дисперсную фазу внутри водной среды, во втором — капли воды образуют дисперсную фазу в нефтяной среде.

Образование эмульсий связано с поверхностными явлениями на границе раздела фаз дисперсной системы, прежде всего поверхностным натяжением — силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) обладают способностью понижать поверхностное натяжение. Это свойство обусловлено тем, что добавленное ПАВ избирательно растворяется в одной из фаз дисперсной системы, концентрируется и образует адсорбционный слой — пленку ПАВ на границе раздела фаз. Снижение поверхностного натяжения способствует увеличению дисперсности дисперсной фазы, а образование адсорбционного слоя — своеобразного панциря на поверхности глобул — препятствует их коалесценции при отстаивании.

Вещества, способствующие образованию и стабилизации эмульсий, называются эмульгаторами; вещества, разрушающие поверхностную адсорбционную пленку стойких эмульсий — деэмульгаторами.

Эмульгаторами обычно являются полярные вещества нефти, такие как смолы, асфальтены, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды, соли нафтеновых кислот, а также различные органические примеси. Установлено, что в образовании стойких эмульсий принимают участие также различные твердые углеводороды — парафины и церезины нефтей. Тип образующейся эмульсии в значительной степени зависит от свойств эмульгатора: эмульгаторы, обладающие гидрофобными свойствами, образуют эмульсию типа В/Н, то есть гидрофобную, а эмульгаторы гидрофильные — гидрофильную эмульсию типа Н/В. Следовательно, эмульгаторы способствуют образованию эмульсии того же типа, что и тип эмульгатора. В промысловой практике чаще всего образуется гидрофобная эмульсия, так как эмульгаторами в этом случае являются растворимые в нефти смолисто-асфальтеновые вещества, соли органических кислот, а также тонкоизмельченные частицы глины, окислов металлов и др. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности раздела нефть–вода, попадают в поверхностный слой со стороны нефти и создают прочную оболочку вокруг частиц воды. Наоборот, хорошо растворимые в воде и хуже в углеводородах гидрофильные эмульгаторы типа щелочных металлов нефтяных кислот (продукт реакции при щелочной очистке) адсорбируются в поверхностном слое со стороны водной фазы, обволакивают капельки нефти и таким образом способствуют образованию гидрофильной нефтяной эмульсии. При наличии эмульгаторов обоих типов возможно обращение эмульсий, то есть переход из одного типа в другой. Этим явлением пользуются иногда при разрушении эмульсий.

Разрушение нефтяных эмульсий применением деэмульгаторов, представляющих собой синтетические ПАВ, обладающих по сравнению с содержащимися в нефтях природными эмульгаторами более высокой поверхностной активностью, может быть результатом:

1) адсорбционного вытеснения с поверхности глобул воды эмульгатора, стабилизирующего эмульсию;
2) образования нестабильных эмульсий противоположного типа;
3) химического растворения адсорбционной пленки.

В результате на поверхности глобул воды образуется гидрофильный адсорбционный слой со слабой структурно-механической прочностью, то есть происходит дестабилизация водонефтяной эмульсии. Образовавшиеся из стойких нестойкие эмульсии затем легко коалесцируют

в крупные глобулы воды и осаждаются из дисперсионной среды (нефти). Именно стадия дестабилизации является лимитирующей суммарный процесс обезвоживания и обессоливания нефти. Она состоит, в свою очередь, из двух этапов:

а) доставки деэмульгатора на поверхность эмульсии, то есть транспортной стадии, являющейся диффузионным процессом;
б) разрушения бронирующей оболочки, образованной эмульгатором нефти, или кинетической стадии.

На установках обезвоживания и обессоливания нефти широко применяются водорастворимые, водонефтерастворимые и нефтерастворимые деэмульгаторы. Последние более предпочтительны, поскольку:

— они легко смешиваются (даже при слабом перемешивании) с нефтью, в меньшей степени вымываются водой и не загрязняют сточные воды;
— их расход практически не зависит от обводненности нефти;
— оставаясь в нефти, предупреждают образование стойких эмульсий и их «старение»;
— обладают ингибирующими коррозию металлов свойствами;
– являются легкоподвижными жидкостями с низкой температурой застывания и могут применяться без растворителя, удобны для транспортирования и дозировки.

В качестве растворителей нефтерастворимого деэмульгатора применяются низкомолекулярные спирты (метиловый, изопропиловый и др.), ароматические углеводороды и их смеси в различных соотношениях.

Водорастворимые деэмульгаторы применяют в виде 1–2%-х водных растворов. Они частично вымываются дренажной водой, что увеличивает их расход на обессоливание.

К современным деэмульгаторам предъявляются следующие основные требования:

— они должны обладать максимально высокой деэмульгирующей активностью, быть биологически легко разлагаемы (если водорастворимые), нетоксичными, дешевыми, доступными;
— не должны обладать бактерицидной активностью (от которой зависит эффективность биологической очистки сточных вод) и корродировать металлы.

Этим требованиям более полно удовлетворяют и потому нашли преобладающее применение неионогенные деэмульгаторы. Они почти полностью вытеснили ранее широко применявшиеся ионоактивные (в основном анионоактивные) деэмульгаторы, такие как отечественные

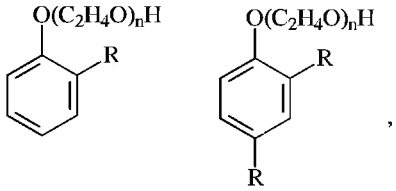
НЧК. Их расход на установках обессоливания нефти составлял десятки кг/т. К тому же они биологически не разлагаются, и применение их приводило к значительным загрязнениям водоемов. Неионогенные ПАВ в водных растворах не распадаются на ионы. Их получают присоединением окиси алкилена (этилена или пропилена) к органическим соединениям с подвижным атомом водорода, то есть содержащим различные функциональные группы, такие как карбоксильная, гидроксильная, аминная, амидная и др. В качестве таковых соединений наибольшее применение нашли органические кислоты, спирты, фенолы, сложные эфиры, амины и амиды кислот.

Гидрофобные свойства ПАВ регулируют присоединением к нему полиоксипропиленовой цепи. При удлинении ее растворимость ПАВ в воде снижается, и при молекулярной массе более 1000 оно практически в воде не растворяется.

Промышленные деэмульгаторы являются обычно не индивидуальными веществами, а смесью полимеров разной молекулярной массы, то есть полимолекулярными. В качестве промышленных неионогенных деэмульгаторов в нашей стране и за рубежом используются следующие оксиалкенилированные органические соединения.

Оксиэтилированные жирные кислоты (ОЖК). Для синтеза ОЖК используется кубовый остаток синтетических жирных кислот (СЖК) с числом углеродных атомов более 20 ($C_n > 20$) или 25 ($C_n > 25$). Деэмульгирующая активность и физические свойства (температура застывания, вязкость, плотность и др.) образцов ОЖК зависят от числа групп ОЭ (в пределах 14...25 на одну молекулу ОЖК), вязкость и температура застывания ПАВ снижаются, а плотность и деэмульгирующая его способность повышаются. Среди ОЖК более эффективен деэмульгатор, синтезированный из кислот $> C_{25}$, с содержанием окиси этилена 65...67 % (не уступает по эффективности диссольвану 4411).

Оксиэтилированные алкилфенолы (ОП-10). Представляют собой продукты оксиэтилирования моно- и диалкилфенолов:



где R — алкильный остаток, содержащий 9...10 атомов углерода, $n \approx 10...12$.

По сравнению с ОЖК деэмульгатор ОП-10 менее универсален и применяется для деэмульгирования ограниченного числа нефтей.

Отечественные блоксополимеры полиоксиалкиленов являются наиболее эффективными и универсальными деэмульгаторами. Высокая их деэмульгирующая эффективность обусловливается, по-видимому, тем, что гидрофобная часть (оксипропиленовая цепь) ПАВ не направлена вглубь нефтяной фазы, как у обычных деэмульгаторов типа ОЖК, а частично распространена вдоль межфазной поверхности эмульсии (рис. 3.2). Именно этим объясняется очень малый расход деэмульгаторов из блоксополимеров в процессах обезвоживания и обессоливания нефтей (10...30 г/т). В нашей стране для промышленного применения рекомендованы следующие типы блоксополимеров: 186 и 305 – на основе пропиленгликоля; 157, 385 — на основе этилендиамина (дипроксамин 157); 116 и 226 — на основе синтетических жирных кислот и 145 и 295 — на основе двухатомных фенолов. Деэмульгирующая активность и физико-химические свойства блоксополимеров оксиалкиленов существенно зависят от величины и соотношения гидрофильных и гидрофобных частей молекулы, а также от состава и строения исходных веществ. Так, расположение оксипропиленовых групп на концах молекулы делает ПАВ более гидрофобными, с более низкой температурой застывания, по сравнению с ПАВ такого состава и молекулярной массы, но с расположением оксипропиленовых групп в центре молекулы.

Синтезировано у нас и за рубежом большое число высокоэффективных деэмульгаторов. Из деэмульгаторов ФРГ, применяемых в нашей стране, высокой деэмульгирующей активностью обладают диссольваны 4400, 4411, 4422 и 4433, представляющие собой 65%-е растворы ПАВ в воде или метиловом спирте с молекулярной массой 2500...3000, которые синтезированы на основе алкиленгликолей, а также сепарол, бескол, прохалит и др. Характерно, что деэмульгаторы американских и английских фирм «Петролит», «Третолит» и других в большинстве случаев плохо растворимы в воде, по эффективности близки к диссольвану и применяются в виде растворов в ароматических углеводородах, выкипающих в пределах 160...240 °С. Высокой деэмульгирующей активностью обладают деэмульгаторы Голландии, Франции, Италии, Японии и др.

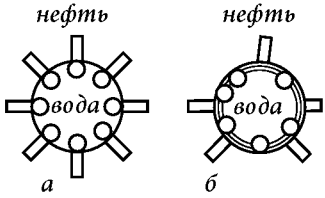


Рис. 3.2. Расположение молекул ПАВ на границе раздела фаз нефть–вода:
а — обычный ПАВ; б — ПАВ из блоксополимеров; 1 — гидрофильная часть ПАВ; 2 — гидрофобная часть ПАВ

Промышленный процесс обезвоживания и обессоливания нефтей, который

основан на применении методов не только химической, но и электрической, тепловой и механической обработок нефтяных эмульсий, направленных на разрушение сольватной оболочки и снижение структурно-механической прочности эмульсий, создание более благоприятных условий для коалесценции и укрупнения капель и ускорения процессов осаждения крупных глобул воды, осуществляется на установках ЭЛОУ. В отдельности перечисленные выше методы обработки эмульсий не позволяют обеспечить требуемую глубину обезвоживания и обессоливания.

Электрообработка эмульсий заключается в пропускании нефти через электрическое поле, преимущественно переменное промышленной частоты и высокого напряжения (15...44 кВ). В результате индукции электрического поля диспергированные капли воды поляризуются, деформируются (вытягиваются) с разрушением защитных пленок, и при частой смене полярности электродов (50 раз в секунду) увеличивается вероятность их столкновения и укрупнения, и в итоге возрастает скорость осаждения глобул с образованием отдельной фазы. По мере увеличения глубины обезвоживания расстояния между оставшимися каплями увеличиваются и коалесценция замедляется. Поэтому конечное содержание воды в нефти, обработанной в электрическом поле переменного тока, колеблется от следов до 0,1 %. Коалесценцию оставшихся капель воды можно усилить повышением напряженности электрического поля до определенного предела. При дальнейшем повышении напряженности поля ускоряются нежелательные процессы электрического диспергирования капель и коалесценция снова замедляется. Поэтому применительно к конкретному типу эмульсий целесообразно подбирать оптимальные размеры электродов и расстояния между ними. Количество оставшихся в нефтях солей зависит как от содержания остаточной воды, так и от ее засоленности. Поэтому с целью достижения глубокого обессоливания осуществляют промывку солей подачей в нефть оптимального количества промывной (пресной) воды. При чрезмерном увеличении количества промывной воды растут затраты на обессоливание нефти и количество образующихся стоков. В этой связи, с целью экономии пресной воды, на ЭЛОУ многих НПЗ успешно применяют двухступенчатые схемы с противоточной подачей промывной воды.

Тепловая обработка эмульсий заключается в подогреве до оптимальной для данной нефти температуры (60...150 °С) в зависимости от ее плотности, вязкостно-температурной характеристики, типа эмульсии и давления в электродегидраторе или отстойнике термохимического обезвоживания. Повышение температуры до определенного предела

способствует интенсификации всех стадий процесса деэмульгирования: во-первых, дестабилизации эмульсий в результате повышения растворимости природных эмульгаторов в нефти и расплавления бронирующих кристаллов парафинов и асфальтенов и, во-вторых, возрастанию скорости осаждения капель воды в результате снижения вязкости и плотности нефти, тем самым уменьшению требуемого расхода деэмульгатора.

Обычно как оптимальную в дегидраторах подбирают такую температуру, при которой вязкость нефти составляет 2...4 сСт. Многие нефти достаточно хорошо обессоливаются при 70...90 °С. При повышении температуры нагрева нефти приходится одновременно повышать и давление, чтобы поддерживать жидкофазное состояние системы и уменьшить потери нефти и пожароопасность. Однако повышение давления вызывает необходимость увеличения толщины стенок аппаратов. Современные модели электродегидраторов рассчитаны на давление до 1,8 МПа.

На технико-экономические показатели ЭЛОУ влияют также ***интенсивность и продолжительность перемешивания*** эмульсионной нефти с раствором деэмульгаторов. Так, для деэмульгаторов с малой поверхностной активностью, особенно когда они плохо растворимы в нефти, требуется более интенсивное и продолжительное перемешивание, но не настолько, чтобы образовалась высокодисперсная система, которая плохо осаждается. Обычно перемешивание нефти с деэмульгатором осуществляют в сырьевом центробежном насосе. Однако лучше иметь такие специальные смесительные устройства, как диафрагмы, клапаны, вращающиеся роторы и т.д. Целесообразно также иметь на ЭЛОУ дозировочные насосы малой производительности.

Основным аппаратом ЭЛОУ является электродегидратор, где, кроме электрообработки нефтяной эмульсии, осуществляется и отстой (осаждение) деэмульгированной нефти, т.е. он является одновременно отстойником. Среди применяемых в промысловых и заводских ЭЛОУ различных конструкций (вертикальных, шаровых и горизонтальных) более эффективными оказались горизонтальные электродегидраторы. По сравнению с использовавшимися ранее вертикальными и шаровыми горизонтальные электродегидраторы обладают следующими достоинствами (табл. 3.2):

— более благоприятными условиями для осаждения капель воды, которые можно оценить удельной площадью горизонтального сечения (зеркала отстоя) и линейной скоростью движения нефти;
— примерно в 3 раза большей удельной производительностью при приблизительно в 1,5 раза меньшей удельной массе и стоимости аппарата;

— простотой конструкции, меньшим количеством электрооборудования при большей площади электродов, удобством монтажа, обслуживания и ремонта;
— способностью работать при повышенных давлениях и температурах.

Таблица 3.2 — **Характеристика отечественных электродегидраторов**

Геометрические размеры и основные показатели	Тип электродегидратора		
	вертикальный	шаровой	горизонтальный
Объем V, м^3	30	600	160
Диаметр D, м	3	10,5	3,4
Длина L или высота H, м	4,3	—	17,6
Площадь горизонтального сечения S, м^2	7	86	60
Удельная площадь горизонтального сечения S/V м^2/м^3	0,23	0,13	0,4
Линейная скорость движения нефти V/S, м/с	4,3	7	2,7
Удельная производительность G/V, м^3 (м^{3}ч)	0,5...1,0	0,5...1,0	1,5...3,0
Производительность, м^3/ч	15...30	300...60	240...480
Расчетное давление, МПа	0,4...0,6	0,6...0,7	1 или 1,8
Расчетная температура, °С	90	100	160
Масса с электродами, т	—	100	37

Технико-экономические показатели ЭЛОУ значительно улучшаются при применении более высокопроизводительных электродегидраторов за счет уменьшения количества теплообменников, сырьевых насосов, резервуаров, приборов КИПиА и т.д. (экономический эффект от укрупнения) и при комбинировании с установками прямой перегонки нефти за счет снижения капитальных и энергозатрат, увеличения производительности труда и т.д. (эффект от комбинирования). Так, комбинированный с установкой первичной перегонки нефти (АВТ) ЭЛОУ с горизонтальными электродегидраторами типа 2ЭГ-160, по сравнению с отдельно стоящей ЭЛОУ с шаровыми, при одинаковой производительности (6 млн т/г) имеет примерно в 1,5 раза меньшие капитальные затраты, эксплуатационные расходы и себестоимость обессоливания. В последние годы за рубежом и в нашей стране новые АВТ или комбинированные установки (типа ЛК-6у) строятся только с встроенными горизонтальными электродегидраторами высокой единичной мощности.

В настоящее время разработан и внедряется горизонтальный электродегидратор объемом 200 м^3 типа 2ЭГ-200 производительностью ≈560 м^3/ч (D = 3,4 м и L = 23,5 м) и разрабатывается перспективная его модель с объемом 450 м^3 с улучшенной конструкцией электродов. Одновременно с укрупнением единичных мощностей происходит непрерывное совершенствование конструкции электродегидраторов и их отдельных узлов, заключающееся в улучшении интенсивности перемешивания нефти с деэмульгатором и водой, снижении гидравлического сопротивления, оптимизации места ввода нефти и гидродинамической обстановки, организации двойного или тройного ввода нефти и т.д.

Принципиальная технологическая схема установки (секции) электрообессоливания нефти приведена на рис. 3.3. Смесь сырой нефти, деэмульгатора и содово-щелочного раствора (последний вводится для подавления сероводородной коррозии) нагревается в теплообменниках (в отдельно стоящем ЭЛОУ дополнительно в пароподогревателе) до оптимальной температуры, смешивается в инжекторном смесителе промывной водой из электродегидратора второй ступени и подается в два последовательно работающих электродегидратора ЭГ-1 и ЭГ-2. На входе в ЭГ-2 в поток частично обессоленной нефти подается свежая вода (речная, оборотная или паровой конденсат) в количестве 5...10 % мас. на нефть. Электродегидратор представляет собой горизонтальный цилиндрический аппарат, внутри которого посередине горизонтально параллельно друг другу на расстоянии 25...40 см установлены 3 пары электродов, между которыми поддерживается напряжение 32...33 кВ. Ввод сырья в ЭГ и вывод из него осуществляются через расположенные в нижней и верхней частях аппарата трубчатые перфорированные распределители (маточники), обеспечивающие равномерное распределение восходящего потока нефти. В нижней части ЭГ между распределителем и электродами поддерживается определенный уровень воды, содержащей деэмульгатор, где происходит термохимическая обработка эмульсии и отделение наиболее крупных капель воды. В зоне между зеркалом воды и плоскостью нижнего электрода нефтяная эмульсия подвергается воздействию слабого электрического поля, а в зоне между электродами — воздействию электрического

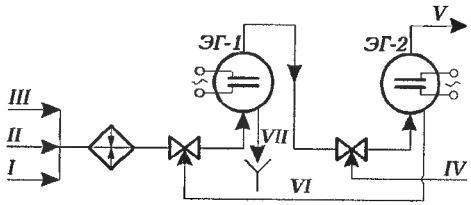


Рис. 3.3. Принципиальная схема установки (секции) электрообессоливания нефти:
I — сырая нефть; II — деэмульгатор; III — содо-щелочной раствор; IV — свежая вода; V — обессоленная нефть; VI — вода из электродегидратора 2-й ступени (ЭГ-2); VII — соленая вода из ЭГ-1

поля высокого напряжения. После охлаждения в теплообменниках обессоленная и обезвоженная нефть отводится в резервуары подготовленной нефти, а на секции ЭЛОУ комбинированных установок она без охлаждения подается на установки первичной перегонки нефти.

3.1.3. Подготовка горючих газов к переработке

Под горючими газами обычно подразумевают смеси газообразных горючих веществ: низкомолекулярных углеводородов (алканов и алкенов C_1–C_4), водорода, окиси углерода и сероводорода, разбавленных такими негорючими газами, как диоксид углерода, азот, аргон, гелий и пары воды.

Горючие газы принято подразделять (классифицировать) в зависимости от происхождения на следующие группы:

1) природные (сухие), состоящие преимущественно из метана, добываемые из чисто газовых месторождений;
2) нефтяные (жирные), состоящие из метана и его низкомолекулярных гомологов (C_1–C_5), добываемые попутно с нефтью;
3) газоконденсатные, по составу аналогичные нефтяным, добываемые из газоконденсатных месторождений;
4) искусственные, к которым относятся:
   - нефтезаводские, получаемые при переработке нефти;
   - газы переработки твердых топлив (коксовый, генераторный, доменный и др.).

По содержанию серосодержащих компонентов горючие газы делятся:

- на слабосернистые с содержанием сероводорода и тиоловой серы менее 20 и 36 мг/м^3 соответственно (то есть ниже допустимых норм по отраслевому стандарту ОСТ 51.40—83 «Газы горючие природные, подаваемые в магистральные газопроводы»), которые не подвергаются специальной сероочистке;
- сернистые (условно подразделяемые на малосернистые, сернистые и высокосернистые), содержащие сероводород и тиоловую серу более 20 и 36 мг/м^3 соответственно, подлежащие обязательной очистке от сернистых соединений и переработке последних в газовую серу (только при переработке малосернистых газов допускается сжигание газов регенерации на факелах).

Сероводород и диоксид углерода являются кислыми коррозионно-агрессивными компонентами горючих газов, которые во влажной среде способствуют внутренней коррозии труб и оборудования и приводят к ухудшению топливных качеств газа. Поэтому эти примеси следует удалять перед транспортировкой и переработкой горючих газов.

Влага, содержащаяся в газе, вызывает различные осложнения в работе газовой аппаратуры. Пары воды в условиях промысловой подготовки и при транспортировании способны конденсироваться и, что особенно опасно, образовывать твердые кристаллогидраты, которые приводят к возникновению аварийных ситуаций. По этой причине горючие природные газы подлежат, кроме очистки от кислых компонентов, обязательной осушке до допустимых норм (табл. 3.3). На практике о влагосодержании горючих газов судят по их точке росы, понимая под этим термином температуру, ниже которой водяной пар конденсируется (выпадает в виде «росы»).

Таблица 3.3 — **Требования к качеству природных горючих газов, подаваемых в магистральные газопроводы (ОСТ 51.40.–83)**

Показатель	Климатический район			
	умеренный		холодный	
	I*	II*	I	II
Точка росы газа, °С, не выше:				
по влаге	0	–5	–10	–20
по углеводородам	0	0	–5	–10
Содержание, г/м^3, не более:				
механических примесей	0,003	0,003	0,003	0,003
сероводорода	0,02	0,02	0,02	0,02
тиоловой серы	0,036	0,036	0,036	0,036
Объемная доля кислорода, %, не более	1	1	1	1

* I – с 01.05. по 30.09; II – с 01.10 по 30.04.

В табл. 3.4 приведен состав природных горючих газов некоторых газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений бывшего СССР.

Осушка горючих газов. В газовой промышленности для осушки природных газов наиболее широко используют абсорбционный процесс с применением преимущественно в качестве абсорбента высококонцентрированных растворов гликолей — диэтиленгликоля (ДЭГ) и триэтиленгликоля (ТЭГ). В последнее время применяют также пропиленгликоль (ПГ). По таким показателям, как летучесть, следовательно, и расход абсорбента, осушительная способность, склонность к пенообразованию, устойчивость к окислению и термическому раз-

ложению, коррозионная активность и некоторым другим, ДЭГ и ТЭГ более предпочтительны и потому находят в абсорбционных процессах осушки газов преимущественное применение по сравнению с моноэтиленгликолем. Процесс осушки газов включает 2 стадии: абсорбцию и десорбцию влаги – и осуществляется соответственно в двух аппаратах колонного типа с тарелками (или насадками) — абсорбере и десорбере. Абсорбция проводится при температуре около 20 °С и повышенном давлении — 2...6 МПа, а десорбция – при пониженном давлении и повышенной температуре 160...190 °С. Принципиальная схема установки осушки газов гликолями представлена на рис. 3.4.

Таблица 3.4 — **Примерный состав газа некоторых газовых, газоконденсатных и нефтяных месторождений бывшего СССР, % об.**

Месторождение	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	$C_{15}H_{12}$ и выше	CO_2	H_2S	N_2
Газовое								
Уренгойское	96,00	0,09	0,01	0,00	0,01	0,49	—	3,40
Медвежье	99,20	0,08	0,01	0,07	0,02	0,06	—	0,57
Ямбургское	95,20	0,04	0,01	0,00	0,01	0,30	—	4,00
Ставропольское	98,80	0,30	0,20	0,10	—	0,20	—	0,40
Газлинское	92,70	3,20	0,90	0,47	0,13	0,10	—	2,50
Газоконденсатное								
Астраханское	54,15	5,54	1,68	0,93	1,57	21,55	12,60	1,98
Оренбургское	81,70	4,50	1,80	1,00	3,55	2,35	4,00	1,10
Карачаганакское	75,31	5,45	2,62	1,37	5,98	4,79	3,69	0,79
Вуктыльское	75,00	9,00	3,90	1,80	5,20	0,10	—	5,00
Шатлыкское	95,70	1,70	0,23	0,04	0,02	1,24	—	1,40
Нефтяное								
Ромашкинское	39,00	20,00	18,50	6,20	4,70	0,10	—	11,50
Туймазинское	41,00	21,00	17,40	6,80	4,60	0,10	2,00	7,10
Ишимбайское	42,40	12,00	20,50	7,20	3,10	1,00	2,80	11,00
Шкаповское	47,00	14,10	27,20	9,50	5,20	—	—	—
Жирновское	82,00	6,00	3,00	3,50	1,00	5,00	—	1,50
Мухановское	30,10	20,20	23,60	10,60	4,80	1,50	2,40	6,80
Небит—Дагское	85,70	4,00	3,50	2,00	1,40	2,09	0,01	1,30

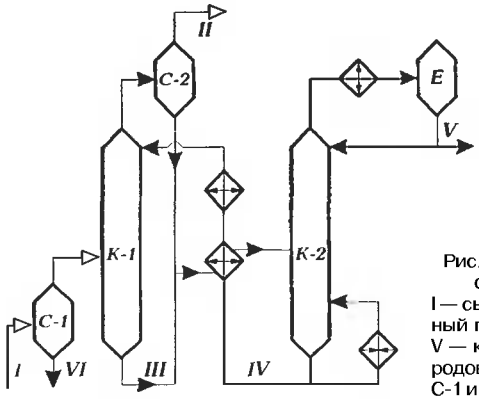


Рис. 3.4. Принципиальная схема установки осушки природного газа гликолями:
I — сырой газ; II — осушенный газ; III — насыщенный гликоль; IV — регенерированный гликоль; V — конденсат воды; VI — конденсат углеводородов и воды; К-1 — абсорбер; К-2 — десорбер; С-1 и С-2 — сепараторы-каплеотбойники; Е — емкость – сборник конденсата

Очистка горючих газов от сероводорода и диоксида углерода. Для очистки горючих газов от кислых компонентов или одного из них промышленное применение в настоящее время нашли следующие основные процессы:

- абсорбционные, основанные на использовании жидких поглотителей – физических или химических абсорбентов или их смесей (комбинированных абсорбентов);
- адсорбционные, с использованием твердых поглотителей (активированных углей, природных или синтетических цеолитов и др.);
- окислительные, основанные на химическом превращении сернистых соединений (сероводорода и меркаптанов) в элементарную серу (Джиаммарко – Ветрокок-, Стретфорд-процессы) или комбинированном использовании процессов щелочной очистки газов и каталитической окислительной регенерации щелочного раствора (типа Мерокс-процесса).

В физических абсорбционных процессах в качестве абсорбентов применяют диметиловый эфир полиэтиленгликоля (селексол-процесс), N-метилпирролидон, пропиленкарбонат (флюор-процесс) трибутилфосфат, ацетон, метанол и др. В качестве химических абсорбентов (хемосорбентов) широко используют амины, щелочь, аммиак, карбонат калия и др. Из комбинированных абсорбционных процессов, использующих в качестве поглотителя смесь физических и химических поглотителей, наиболее широкое практическое распространение получил процесс «Сульфинол» с использованием сульфолана и диизопропаноламина. В отечественной газовой промышленности и нефтепереработке преобладающее применение получили процессы этаноламиновой очистки горючих газов. Из аминов преобладающее применение нашли

в нашей стране моноэтаноламин (МЭА), за рубежом — диэтаноламин (ДЭА). Среди аминов МЭА наиболее дешевый и имеет такие преимущества, как высокая реакционная способность, стабильность, высокая поглотительная емкость, легкость регенерации. Однако ДЭА превосходит МЭА по таким показателям, как избирательность, упругость паров, потери от уноса и химических необратимых взаимодействий, энергоемкость стадии регенерации и некоторым другим.

Процесс моноэтаноламиновой очистки газов от H_2S и CO_2 основан на хемосорбционном их взаимодействии с образованием легко разлагаемых при нагревании солей:

$$2RNH_2+H_2S \rightleftarrows (RNH_3)_2S;$$

$$(RNH_3)_2S+H_2S \rightleftarrows 2RNH_3HS;$$

$$2RNH_2+CO_2+H_2O \rightleftarrows (RNH_3)_2CO_2;$$

$$(RNH3)_2CO_3+CO_2+H_2O \rightleftarrows 2RNH_3HCO_3,$$

где R — группа $OH-CH_2-CH_2-$.

Согласно принципу Ле-Шателье, понижение температуры и повышение давления способствуют протеканию реакций в прямом направлении, а повышение температуры и понижение давления — в обратном направлении. Это положение является определяющим при выборе режимов очистки газа и регенерации насыщенного абсорбента. Обычно стадию абсорбции кислых газов проводят при давлении около 1,5 МПа и температуре 25...40 °С, а регенерацию – при температуре ≈ 130 °С и давлении 0,15...0,2 МПа. Концентрация МЭА составляет 15...20 %.

Этаноламиновая очистка горючих газов ведется на установках (рис. 3.5), состоящих из абсорбера и десорбера колонного типа (оборудованного соответственно ≈ 20 и 15 тарелками) и вспомогательного оборудования. В низ абсорбера *К-1* поступает исходный газ, противотоком контактирует с нисходящим потоком раствора МЭА. С верха *К-1* через каплеотбойник уходит очищенный газ, а снизу – насыщенный раствор МЭА, который нагревается в теплообменнике (и при необходимости пароподогревателе) до температуры 80...90 °С и поступает в верхнюю часть десорбера *К-2*. Из *К-2* сверху уходят H_2S и CO_2, снизу — регенерированный раствор МЭА. Часть этого раствора подогревается в паровом кипятильнике и возвращается в десорбер для подвода тепла, а остальное количество охлаждается в теплообменнике и холодильнике и подается на верх абсорбера. На верх десорбера подается водный конденсат из сепаратора *С-2*, выводимый с верха *К-2* вместе с кислыми газами после конденсации в конденсаторе-холодильнике.

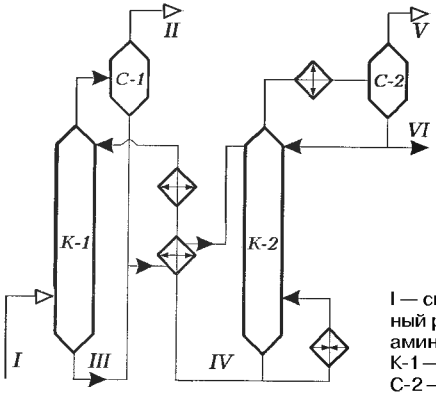


Рис. 3.5. Принципиальная схема установки этаноламиновой очистки горючих газов:
I — сырьевой газ; II — очищенный газ; III — насыщенный раствор амина; IV — регенерированный раствор амина; V — кислые газы; VI — водный конденсат; К-1 — абсорбер; К-2 — десорбер; С-1 — каплеотбойник; С-2 — сепаратор

3.2. Теоретические основы процессов перегонки нефти и газов

С основными закономерностями процессов физической переработки нефти и газов, в частности перегонки и ректификации, а также конструкцией и принципами работы их аппаратов студенты ознакомились в курсе «Процессы и аппараты нефтепереработки». В этой связи ниже будут изложены лишь обобщающие сведения по теоретическим основам процессов, получивших в нефтепереработке наименование первичной (прямой) перегонки (переработки), подразумевая, что продукты этих головных на НПЗ процессов будут подвергаться далее вторичной (физической или химической) переработке с получением товарных нефтепродуктов или их компонентов.

3.2.1. Общие сведения о перегонке и ректификации нефти и газов

Перегонка (дистилляция) — это процесс физического разделения нефти и газов на фракции (компоненты), отличающиеся друг от друга и от исходной смеси по температурным пределам (или температуре) кипения. По способу проведения процесса различают простую и сложную перегонку.

Простая перегонка осуществляется постепенным, однократным или многократным испарением.

Перегонка с постепенным испарением состоит в постепенном нагревании нефти от начальной до конечной температуры с непрерывным отводом и конденсацией образующихся паров. Этот способ перегонки нефти и нефтепродуктов в основном применяют в лабораторной практике при определении их фракционного состава.

При однократной перегонке жидкость (нефть) нагревается до заданной температуры, образовавшиеся и достигшие равновесия пары однократно отделяются от жидкой фазы — остатка. Этот способ, по сравнению с перегонкой с постепенным испарением, обеспечивает при одинаковых температуре и давлении большую долю отгона. Это важное его достоинство используют в практике нефтеперегонки для достижения максимального отбора паров при ограниченной температуре нагрева во избежание крекинга нефти.

Перегонка с многократным испарением заключается в последовательном повторении процесса однократной перегонки при более высоких температурах или низких давлениях по отношению к остатку предыдущего процесса.

Из процессов сложной перегонки различают перегонку с дефлегмацией и перегонку с ректификацией.

При перегонке с дефлегмацией образующиеся пары конденсируют и часть конденсата в виде флегмы подают навстречу потоку пара. В результате однократного контактирования парового и жидкого потоков уходящие из системы пары дополнительно обогащаются низкокипящими компонентами, тем самым несколько повышается четкость разделения смесей.

Перегонка с ректификацией — наиболее распространенный в химической и нефтегазовой технологии массообменный процесс, осуществляемый в аппаратах — ректификационных колоннах — путем многократного противоточного контактирования паров и жидкости. Контактирование потоков пара и жидкости может производиться либо непрерывно (в насадочных колоннах), либо ступенчато (в тарельчатых ректификационных колоннах). При взаимодействии встречных потоков пара и жидкости на каждой ступени контактирования (тарелке или слое насадки) между ними происходит тепло- и массообмен, обусловленные стремлением системы к состоянию равновесия. В результате каждого контакта компоненты перераспределяются между фазами: пар несколько обогащается низкокипящими, а жидкость — высококипящими компонентами. При достаточно длительном контакте и высокой эффективности контактного устройства пар и жидкость, уходящие из тарелки или слоя насадки, могут достичь состояния равновесия, то есть температуры потоков станут одинаковыми и при этом их составы будут связаны уравнениями равновесия. Такой контакт жидкости и пара, завершающийся достижением фазового равновесия, принято называть равновесной ступенью, или теоретической тарелкой. Подбирая число контактных ступеней и параметры процесса (температурный режим, давление, соотношение потоков, флегмовое

число и др.), можно обеспечить любую требуемую четкость фракционирования нефтяных смесей.

Место ввода в ректификационную колонну нагретого перегоняемого сырья называют питательной секцией (зоной), где осуществляется однократное испарение. Часть колонны, расположенная выше питательной секции, служит для ректификации парового потока и называется концентрационной (укрепляющей), а другая — нижняя часть, в которой осуществляется ректификация жидкого потока, — отгонной, или исчерпывающей, секцией.

Различают простые и сложные колонны.

Простые колонны обеспечивают разделение исходной смеси (сырья) на два продукта: ректификат (дистиллят), выводимый с верха колонны в парообразном состоянии, и остаток — нижний жидкий продукт ректификации.

Сложные ректификационные колонны разделяют исходную смесь более чем на два продукта. Различают сложные колонны с отбором дополнительных фракций непосредственно из колонны в виде боковых погонов и колонны, у которых дополнительные продукты отбирают из специальных отпарных колонн, именуемых стриппингами. Последний тип колонн нашел широкое применение на установках первичной перегонки нефти.

Для разделения бинарных или многокомпонентных смесей на 2 компонента достаточно одной простой колонны (если не предъявляются сверхвысокие требования к чистоте продукта). Для разделения же многокомпонентных непрерывных или дискретных смесей на более чем 2 компонента (фракции) может применяться одна сложная колонна либо система простых или сложных колонн, соединенных между собой в определенной последовательности прямыми или обратными паровыми или (и) жидкими потоками. Выбор конкретной схемы и рабочих параметров процессов перегонки определяется технико-экономическими и технологическими расчетами с учетом заданных требований по ассортименту и четкости разделения, термостабильности сырья и продуктов, возможности использования доступных и дешевых хладоагентов, теплоносителей и т. п.

Четкость погоноразделения — основной показатель эффективности работы ректификационных колонн – характеризует их разделительную способность. Она может быть выражена в случае бинарных смесей концентрацией целевого компонента в продукте. Применительно к ректификации нефтяных смесей она обычно характеризуется групповой чистотой отбираемых фракций, то есть долей компонентов, выкипающих по кривой ИТК до заданной температурной границы деления сме-

си в отобранных фракциях (дистиллятах или остатке), а также отбором фракций от потенциала. Как косвенный показатель четкости (чистоты) разделения на практике часто используют такую характеристику, как налегание температур кипения соседних фракций в продукте. В промышленной практике обычно не предъявляют сверхвысоких требований по отношению к четкости погоноразделения, поскольку для получения сверхчистых компонентов или сверхузких фракций потребуются соответственно сверхбольшие капитальные и эксплуатационные затраты. В нефтепереработке, например, в качестве критерия достаточно высокой разделительной способности колонн перегонки нефти на топливные фракции считается налегание температур кипения соседних фракций в пределах 10...30 °С.

Установлено, что на разделительную способность ректификационных колонн значительное влияние оказывают число контактных ступеней и соотношение потоков жидкой и паровой фаз. Для получения продуктов, отвечающих заданным требованиям, необходимо, наряду с другими параметрами ректификационной колонны (давление, температура, место ввода сырья и т. д.), иметь достаточное число тарелок (или высоту насадки) и соответствующее флегмовое и паровое числа.

Флегмовое число (R) характеризует соотношение жидкого и парового потоков в концентрационной части колонны и рассчитывается как $R = L/D$, где L и D — количества соответственно флегмы и ректификата.

Паровое число ($П$) характеризует соотношение контактирующихся потоков пара и жидкости в отгонной секции колонны, рассчитываемое как $П = G/W$, где G и W — количества соответственно паров и кубового продукта.

Число тарелок (N) колонны (или высота насадки) определяется числом теоретических тарелок (NT), обеспечивающим заданную четкость разделения при принятом флегмовом (и паровом) числе, а также эффективностью контактных устройств (обычно КПД реальных тарелок или удельной высотой насадки, соответствующей 1 теоретической тарелке). Зависимость числа теоретических тарелок от флегмового числа колонны можно выразить в виде графика, как это представлено на рис. 3.6.

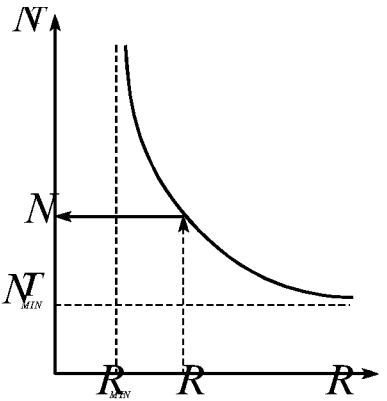


Рис. 3.6. Зависимость числа теоретических тарелок NT в колонне от флегмового числа R при заданной четкости разделения смеси

Анализ графика позволяет выявить следующую закономерность, обусловливающая граничные пределы нормального функционирования ректификационных колонн: заданная четкость разделения смесей может быть обеспечена (достигнута) лишь при одновременном выполнении ограничений по флегмовому числу и числу теоретических тарелок:

$$R_{мин} < R < \infty, \infty > N^T > N^T_{мин},$$

где – $R_{мин}$ и $N^T_{мин}$ — минимальные значения соответственно флегмового числа и числа теоретических тарелок.

Любая точка на кривой (рис. 3.6) может быть выбрана в качестве рабочей. Это означает, что заданная четкость разделения смеси может быть достигнута бесконечным множеством пар чисел NT и R. Как следует из рисунка, флегмовое число, следовательно, и количество орошения в колонне изменяется от минимального значения до бесконечно большой величины; при этом необходимое для обеспечения заданной четкости разделения число тарелок будет изменяться соответственно от бесконечно большой величины до некоторой минимальной. Очевидно, при увеличении количества орошения будут расти эксплуатационные затраты (связанные с расходом энергии на перекачку, тепла в кипятильнике и холода в конденсаторах), а капитальные затраты вначале будут существенно уменьшаться в результате снижения высоты, а затем расти из-за увеличения диаметра колонны. Из опыта эксплуатации колонн установлено, что оптимальное значение флегмового числа, соответствующее минимуму общих затрат на ректификацию (рис. 3.7), не намного превышает минимально необходимое $R_{мин}$:

$$R_{опт} = \beta R_{мин},$$

где β — коэффициент избытка флегмы (в пределах 1,0...1,3).

Фактическое число тарелок $N_ф$ определяется либо аналитическим расчетом (на ЭВМ с использованием уравнений равновесия фаз, материального и теплового балансов потоков), либо исходя из опытных данных с учетом эффективного КПД тарелки $\eta_Т$:

$$N_ф = N_T / \eta_T.$$

В зависимости от конструкции и места расположения в колонне $\eta_Т$ изменяется в пределах 0,3...0,9. На технико-экономические показатели и четкость погоноразделения ректификационной колонны, кроме ее разделительной способности, в значительной степени влияют физические свойства (молекулярная масса, плотность, температура кипения, лету-

честь и др.), компонентный состав, число (би- или многокомпонентный) и характер распределения (непрерывный, дискретный) компонентов перегоняемого сырья. В наиболее обобщенной форме разделительные свойства перегоняемого сырья принято выражать коэффициентом относительной летучести (аналогом коэффициенту разделения (селективности) в процессах экстракции).

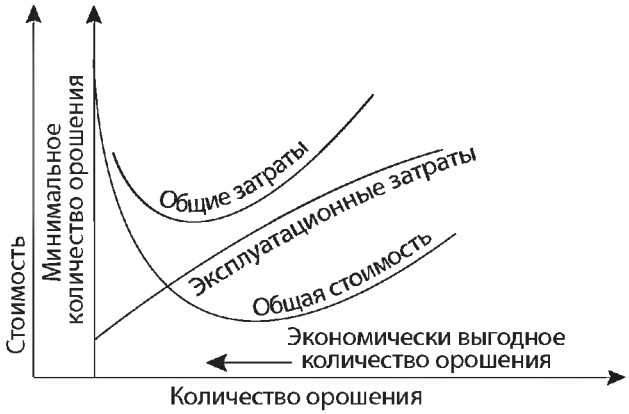


Рис. 3.7. Изменение затрат в зависимости от количества орошения в ректификационной колонне

Коэффициент относительной летучести — отношение летучестей компонентов (фракций) перегоняемого сырья при одинаковых температуре и давлении:

$$\alpha = K_1/K_2,$$

где K_1 и K_2 — константы фазового равновесия соответственно низко- и высококипящего компонентов (фракций). Поскольку $K_1 > K_2$, то $\alpha > 1$.

Коэффициент α косвенно характеризует движущую силу процесса перегонки применительно к разделяемому сырью. Сырье, у которого $\alpha >> 1$, значительно легче разделить на компоненты, чем при его значении, близком к единице.

Относительная летучесть зависит от давления и температуры, при которых находятся компоненты. С увеличением давления и температуры величина α снижается. Вблизи критической области значение коэффициента α приближается к единице.

3.2.2. Особенности нефти как сырья процессов перегонки

Нефть и нефтяные смеси как сырье для ректификации характеризуются рядом специфических свойств, обусловливающих некоторые особенности в технологии их переработки.

1. Нефть и особенно ее высококипящие фракции и остатки характеризуются невысокой термической стабильностью. Для большин-

ства нефтей температура термической стабильности соответствует температурной границе деления примерно между дизельным топливом и мазутом по кривой ИТК, то есть ≈350...360 °С. Нагрев нефти до более высоких температур будет сопровождаться ее деструкцией и, следовательно, ухудшением качества отбираемых продуктов перегонки. В этой связи перегонку нефти и ее тяжелых фракций проводят с ограничением по температуре нагрева. В условиях такого ограничения для выделения дополнительных фракций нефти, выкипающих выше предельно допустимой температуры нагрева сырья, возможно использовать практически единственный способ повышения относительной летучести компонентов — перегонку под вакуумом. Так, перегонка мазута при остаточных давлениях в зоне питания вакуумной колонны ≈100 и ≈20 мм рт. ст. (≈133 и 30 гПа) позволяет отобрать газойлевые (масляные) фракции с температурой конца кипения соответственно до 500 и 600 °С. Обычно для повышения четкости разделения при вакуумной (а также и атмосферной) перегонке применяют подачу водяного пара для отпаривания более легких фракций. Следовательно, с позиций термической нестабильности нефти технология ее глубокой перегонки (то есть с отбором фракций до гудрона) должна включать как минимум 2 стадии: атмосферную перегонку до мазута с отбором топливных фракций и перегонку под вакуумом мазута с отбором газойлевых (масляных) фракций и в остатке гудрона.

2. Нефть представляет собой многокомпонентное сырье с непрерывным характером распределения фракционного состава и соответственно летучести компонентов. Расчеты показывают, что значение коэффициента относительной летучести непрерывно (экспоненциально) убывает по мере утяжеления фракций нефти, а также по мере сужения температурного интервала кипения фракций. Эта особенность нефтяного сырья обусловливает определенные ограничения как на четкость погоноразделения, особенно относительно высококипящих фракций, так и по отношению к «узости» фракций. С экономической точки зрения, нецелесообразно требовать от процессов перегонки выделить, например, индивидуальный чистый углеводород или сверхузкие фракции нефти. Поэтому в нефтепереработке довольствуются получением следующих топливных и газойлевых фракций, выкипающих в достаточно широком интервале температур:

— бензиновые н. к. 140 °С (180 °С);
— керосиновые 140 (180)...240 °С;
— дизельные 240...350 °С;

— вакуумный дистиллят (вакуумный газойль) 350...400 °С, 400...450 °С и 450...500 °С;
— тяжелый остаток — гудрон >490 °С (>500 °С).

Иногда ограничиваются неглубокой атмосферной перегонкой нефти с получением в остатке мазута >350 °С, используемого в качестве котельного топлива.

3. Высококипящие и остаточные фракции нефти содержат значительное количество гетероорганических смолисто-асфальтеновых соединений и металлов, попадание которых при перегонке в дистилляты резко ухудшает их эксплуатационные характеристики и значительно усложняет последующую их переработку. Это обстоятельство обусловливает необходимость организации четкой сепарации фаз в секции питания атмосферной и особенно вакуумной колонн. Эффективная сепарация фаз в секции питания колонн достигается установкой специальных сепараторов (отбойных тарелок, насадок и т.д.), улавливающих мельчайшие капли (туман, пена, брызги) кубовой жидкости, а также промывкой потока паров стекающей жидкостью в специальной промывной тарелке. Для этого и с целью повышения разделительной способности нижних тарелок сепарационной секции колонны необходимо обеспечить некоторый избыток орошения, называемый избытком однократного испарения, путем незначительного перегрева сырья (но не выше предельно допустимой величины). Доля отгона при однократном испарении в секции питания колонны должна быть на 2...5 % больше выхода продуктов, отбираемых в виде дистиллята и боковых погонов.

3.2.3. Способы регулирования температурного режима ректификационных колонн

Нормальная работа ректификационных колонн и требуемое качество продуктов перегонки обеспечиваются путем регулирования теплового режима – отводом тепла в концентрационной и подводом тепла в отгонной секциях колонн, а также нагревом сырья до оптимальной температуры. В промышленных процессах перегонки нефти применяют следующие способы регулирования температурного режима по высоте колонны (рис. 3.8).

Отвод тепла в концентрационной секции путем:

а) использования парциального конденсатора;
б) организации испаряющегося (холодного) орошения;
в) организации неиспаряющегося (циркуляционного) орошения.

Подвод тепла в отгонной секции путем:

а) нагрева остатка ректификации в кипятильнике с паровым пространством;

б) циркуляции части остатка, нагретого в трубчатой печи.

Парциальный конденсатор представляет собой кожухотрубный теплообменный аппарат (рис. 3.8*а*), установленный горизонтально или вертикально наверху колонны. Охлаждающим агентом служит вода, иногда исходное сырье. Поступающие в межтрубное пространство пары частично конденсируются и возвращаются на верхнюю тарелку в виде орошения, а пары ректификата отводятся из конденсатора. Из-за трудности монтажа и обслуживания и значительной коррозии конденсатора этот способ получил ограниченное применение (в малотоннажных установках и при необходимости получать *ректификат в виде паров*).

Холодное (острое) орошение (рис. 3.8*б*). Этот способ отвода тепла наверху колонны получил наибольшее распространение в практике нефтепереработки. Паровой поток, уходящий с верха колонны, полностью конденсируется в конденсаторе – холодильнике (водяном или воздушном) и поступает в емкость или сепаратор, откуда часть ректификата насосом подается обратно в ректификационную колонну в качестве холодного испаряющегося орошения, а балансовое его количество отводится как целевой продукт.

Циркуляционное неиспаряющееся орошение (рис. 3.8*в*). Этот вариант отвода тепла в концентрационной секции колонны в технологии нефтепереработки применяется исключительно широко для регулирования температуры не только наверху, но и в средних сечениях сложных колонн. Для создания циркуляционного орошения с некоторой тарелки колонны выводят часть флегмы (или бокового дистиллята), охлаждают в теплообменнике, в котором она отдает тепло исходному сырью, после чего насосом возвращают на вышележащую тарелку.

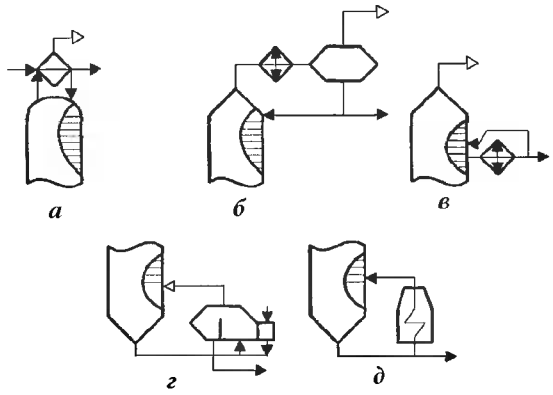


Рис. 3.8. Способы регулирования температурного режима в ректификационной колонне:
а — отводом тепла — парциальным конденсатом; б — испаряющимся холодным (сырым) орошением; в — неиспаряющимся циркуляционным орошением; г — подводом тепла — подогревателем-кипятильником; д — горячей струей

На современных установках перегонки нефти чаще применяют комбинированные схемы орошения. Так, сложная колонна атмосферной перегонки нефти обычно имеет вверху острое орошение и затем по высоте несколько промежуточных циркуляционных орошений. Из промежуточных орошений чаще применяют циркуляционные орошения, располагаемые обычно под отбором бокового погона или использующие отбор бокового погона для создания циркуляционного орошения с подачей последнего в колонну выше точки возврата паров из отпарной секции. В концентрационной секции сложных колонн вакуумной перегонки мазута отвод тепла осуществляется преимущественно посредством циркуляционного орошения.

Использование только одного острого орошения в ректификационных колоннах неэкономично, так как низкопотенциальное тепло верхнего погона малопригодно для регенерации теплообменом. Кроме того, в этом случае не обеспечивается оптимальное распределение флегмового числа по высоте колонны: как правило, оно значительное на верхних и низкое на нижних тарелках колонны. Соответственно по высоте колонны сверху вниз уменьшаются значения КПД тарелок, а также коэффициента относительной летучести и, следовательно, ухудшается разделительная способность нижних тарелок концентрационной секции колонны, в результате не достигается желаемая четкость разделения. При использовании циркуляционного орошения рационально используется тепло отбираемых дистиллятов для подогрева нефти, выравниваются нагрузки по высоте колонны и тем самым увеличивается производительность колонны и обеспечиваются оптимальные условия работы контактных устройств в концентрационной секции.

При подводе тепла в низ колонны кипятильником (рис. 3.8*г*) осуществляют дополнительный подогрев кубового продукта в выносном кипятильнике с паровым пространством (рибойлере), где он частично испаряется. Образовавшиеся пары возвращают под нижнюю тарелку колонны. Характерной особенностью этого способа является наличие в кипятильнике постоянного уровня жидкости и парового пространства над этой жидкостью. По своему разделительному действию кипятильник эквивалентен одной теоретической тарелке. Этот способ подвода тепла в низ колонны наиболее широко применяется на установках фракционирования попутных нефтяных и нефтезаводских газов, при стабилизации и отбензинивании нефтей, стабилизации бензинов прямой перегонки и вторичных процессов нефтепереработки.

При подводе тепла в низ колонны трубчатой печью (рис. 3.8*д*) часть кубового продукта прокачивается через трубчатую печь, и подо-

гретая парожидкостная смесь (горячая струя) вновь поступает в низ колонны. Этот способ применяют при необходимости обеспечения сравнительно высокой температуры низа колонны, когда применение обычных теплоносителей (водяной пар и др.) невозможно или нецелесообразно (например, в колоннах отбензинивания нефти).

3.2.4. Выбор давления и температурного режима в ректификационной колонне

При принятых значениях флегмового числа, числа и типа тарелок на экономические показатели процессов перегонки наибольшее влияние оказывают давление и температурный режим в колонне. Оба эти рабочих параметра тесно взаимосвязаны: нельзя оптимизировать, например, только давление без учета требуемого температурного режима и наоборот.

При оптимизации технологических параметров колонн ректификации целесообразно выбрать такие значения давления и температуры, которые:

1) обеспечивают состояние разделяемой системы, далекое от критического (иначе нельзя реализовать процесс ректификации), и возможно большее значение коэффициента относительной летучести;
2) исключают возможность термодеструктивного разложения сырья и продуктов перегонки или кристаллизации их в аппаратах и коммуникациях;
3) позволяют использовать дешевые и доступные хладоагенты для конденсации паров ректификата (вода, воздух) и теплоносители для нагрева и испарения кубовой жидкости (например, водяной пар высокого давления), а также уменьшить требуемые поверхности холодильников, конденсаторов, теплообменников и кипятильников;
4) обеспечивают нормальную работу аппаратов и процессов, связанных с колонной ректификации с материальными и тепловыми потоками;
5) обеспечивают оптимальный уровень по удельной производительности, капитальным и эксплуатационным затратам.

По величине давления колонны ректификации, применяемые на промышленных установках перегонки нефтяного сырья, можно подразделить на следующие типы:

а) атмосферные, работающие при давлении несколько выше атмосферного (0,1...0,2 МПа), применяемые при перегонке стабилизированных или отбензиненных нефтей на топливные фракции и мазут;

б) вакуумные (глубоковакуумные), работающие под вакуумом (или глубоким вакуумом) при остаточном давлении в зоне питания (≈ 100 и 30 гПа соответственно), предназначенные для фракционирования мазута на вакуумный (глубоковакуумный) газойль или узкие масляные фракции и гудрон;

в) колонны, работающие под повышенным давлением (1...4 МПа), применяемые при стабилизации или отбензинивании нефтей, стабилизации газовых бензинов, бензинов перегонки нефти и вторичных процессов и фракционировании нефтезаводских или попутных нефтяных газов.

Повышение или понижение давления в ректификационной колонне сопровождается, как правило, соответствующим повышением или понижением температурного режима. Так, для получения в качестве ректификата пропана требуемая температура верха колонны при давлениях 0,1 и 1,8 МПа составит соответственно –42 и +55 °С. Предпочтительность второго варианта ректификации очевидна, поскольку повышенное давление позволяет использовать для конденсации паров пропана воду, а не специальные хладоагенты и дорогостоящие низкотемпературные системы охлаждения. Перегонка, например, под вакуумом позволяет осуществить отбор без заметного разложения фракций нефти, выкипающих при температурах, превышающих температуру нагрева сырья более чем на 100...150 °С.

Температурный режим, наряду с давлением, является одним из наиболее значимых параметров процесса, изменением которого регулируется качество продуктов ректификации. Важнейшими точками регулирования являются температуры поступающего сырья и выводимых из колонны продуктов ректификации.

Как показала практика эксплуатации промышленных установок, перегонка нефти при атмосферном давлении осуществляется при температуре в зоне питания ректификационной колонны 320... 360 °С, а вакуумная перегонка мазута – при температуре на выходе из печи не выше 430 °С.

Расчет температуры нагрева сырья проводится по уравнению

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{X'_{Fi}}{1 + e'(K_{pi} - 1)} = 1,$$

выведенному совместным решением уравнения материального баланса процесса однократного испарения

$$X'_{Fi} = e'y'_i = (1 - e')x'_i ,$$

и уравнения равновесия фаз

$$y_i' = K_{pi} x_i' ,$$

где X_{Fi}', y_i' и x_i' — мольные доли компонента i соответственно в исходной смеси, паровой фазе и равновесной жидкости; e' и $(1 - e')$ — мольные доли паров и жидкой фазы соответственно; K_{pi} — константа фазового равновесия компонента i при давлении в системе P; i, m — номер и число компонентов соответственно.

Температуры выводимых из колонны жидких и парового (верхнего) погонов рассчитываются по нулевой ($e' = 0$) и стопроцентной мольной доле их отгона соответственно при давлениях в точках отбора продуктов ректификации:

$$\sum_{i=1}^{m} K_{pi} X_{Fi} = 1; \ (e' = 0);$$

$$\sum_{i=1}^{m} Y_{Fi}' K_{pi} = 1; \ (e' = 1);$$

При перегонке с водяным паром температура кубового остатка обычно ниже температуры нагрева сырья на 20... 30 °С, а фракций, уходящих из отпарных колонн, на 10...15 °С по сравнению с температурой, поступающей на отпаривание жидкости. При подводе тепла в низ колонны через кипятильник температура кубовой жидкости должна быть на соответствующее число градусов выше температуры поступающей жидкости.

3.2.5. Особенности перегонки с водяным паром

Для подвода дополнительного тепла в низ атмосферной и вакуумной колонн промышленных установок перегонки нефти такие способы, как кипятильник с паровым пространством или «горячая струя», неприемлемы по причине низкой термостабильности кубовых остатков — мазута и гудрона. В этой связи с целью создания требуемого парового орошения в отгонной секции этих колонн, а также испарения (отпаривания) низкокипящих фракций нефти (попадающих в остаток в условиях однократного испарения в секции питания) на практике широко применяют перегонку с подачей водяного пара.

При вводе водяного пара в отгонную секцию парциальное давление паров снижается и создаются условия, при которых жидкость оказывается как бы перегретой, что вызывает ее испарение (то есть действие водяного пара аналогично вакууму). При этом теплота, необходимая для отпаривания паров, отнимается от самой жидкости, в связи с чем

она охлаждается. Испарение жидкости, вызванное водяным паром, прекращается, когда упругость паров жидкости при понижении температуры снизится настолько, что станет равным парциальному давлению. Таким образом, на каждой теоретической ступени контакта установится соответствующее этим условиям равновесие фаз.

Рассмотрим подробнее механизм перегонки с подачей водяного пара, протекающего в отгонных секциях и отпарных колоннах.

Водяной пар, подаваемый в низ колонн, поднимается вверх вместе с парами, образующимися при испарении жидкости (кубового остатка или бокового погона), вступая на вышерасположенной тарелке в контакт со стекающей жидкостью. В результате тепло- и массообмена в жидкости, стекающей с тарелки на тарелку, концентрация низкокипящего компонента убывает в направлении сверху вниз. В этом же направлении убывает и температура на тарелках вследствие испарения части жидкости. Причем чем большее количество подается водяного пара и ниже его параметры (температура и давление), тем до более низкой температуры охладится кубовая жидкость. Таким образом, эффект ректификации и испаряющее действие водяного пара будут снижаться на каждой последующей тарелке. Следовательно, увеличивать количество отпарных тарелок и расход водяного пара целесообразно до определенных пределов. Наибольший эффект испаряющего влияния перегретого водяного пара проявляется при его расходе, равном 1,5... 2,0 % мас. на исходное сырье. Общий расход водяного пара в атмосферные колонны установок перегонки нефти составляет 1,2... 3,5, а в вакуумные колонны для перегонки мазута – 5...8 % мас. на перегоняемое сырье.

Необходимо указать на следующие недостатки применения водяного пара в качестве испаряющего агента:

- увеличение затрат энергии (тепла и холода) на перегонку и конденсацию;
- повышение нагрузки колонн по парам, что приводит к увеличению диаметра аппаратов и уносу жидкости между тарелками;
- ухудшение условий регенерации тепла в теплообменниках;
- увеличение сопротивления и повышение давления в колонне и других аппаратах;
- обводнение нефтепродуктов и необходимость их последующей сушки;
- усиление коррозии нефтеаппаратуры и образование больших количеств загрязненных сточных вод.

В этой связи в последние годы в мировой нефтепереработке проявляется тенденция к существенному ограничению применения водяного пара и к переводу установок на технологию сухой перегонки.

3.2.6. Классификация ректификационных колонн и их контактных устройств

Применяемые в нефте- и газопереработке ректификационные колонны подразделяются:

1) по назначению:
   — для атмосферной и вакуумной перегонки нефти и мазута;
   — вторичной перегонки бензина;
   — стабилизации нефти, газоконденсатов, нестабильных бензинов;
   — фракционирования нефтезаводских, нефтяных и природных газов;
   — отгонки растворителей в процессах очистки масел;
   — разделения продуктов термодеструктивных и каталитических процессов переработки нефтяного сырья и газов и т. д.;
2) по способу межступенчатой передачи жидкости:
   — с переточными устройствами (с одним, двумя или более);
   — без проточных устройств провального типа;
3) по способу организации контакта парогазовой и жидкой фаз:
   — тарельчатые;
   — насадочные;
   — роторные.

По типу применяемых контактных устройств наибольшее распространение получили тарельчатые, а также насадочные ректификационные колонны.

В ректификационных колоннах применяются сотни различных конструкций контактных устройств, существенно различающихся по своим характеристикам и технико-экономическим показателям. При этом в эксплуатации находятся наряду с самыми современными конструкциями контактные устройства таких типов (например, желобчатые тарелки и др.), которые, хотя и обеспечивают получение целевых продуктов, но не могут быть рекомендованы для современных и перспективных производств.

При выборе типа контактных устройств обычно руководствуются следующими основными показателями:

а) производительностью;
б) гидравлическим сопротивлением;
в) коэффициентом полезного действия;
г) диапазоном рабочих нагрузок;
д) возможностью работы на средах, склонных к образованию смолистых или других отложений;
е) материалоемкостью;
ж) простотой конструкции, удобством изготовления, монтажа и ремонта.

Чтобы легче ориентироваться во всем многообразии имеющихся конструкций, на рис. 3.9 мы приводим классификацию контактных устройств, применяемых не только в ректификационных, но и абсорбционных и экстракционных процессах разделения смесей. В соответствии с ней тарельчатые контактные устройства подразделяются:

— по способу организации относительного движения потоков контактирующих фаз – на противоточные, прямоточные, перекрестноточные и перекрестнопрямоточные;
— по регулируемости сечения контактирующих фаз – на тарелки с нерегулируемым и регулируемым сечениями.

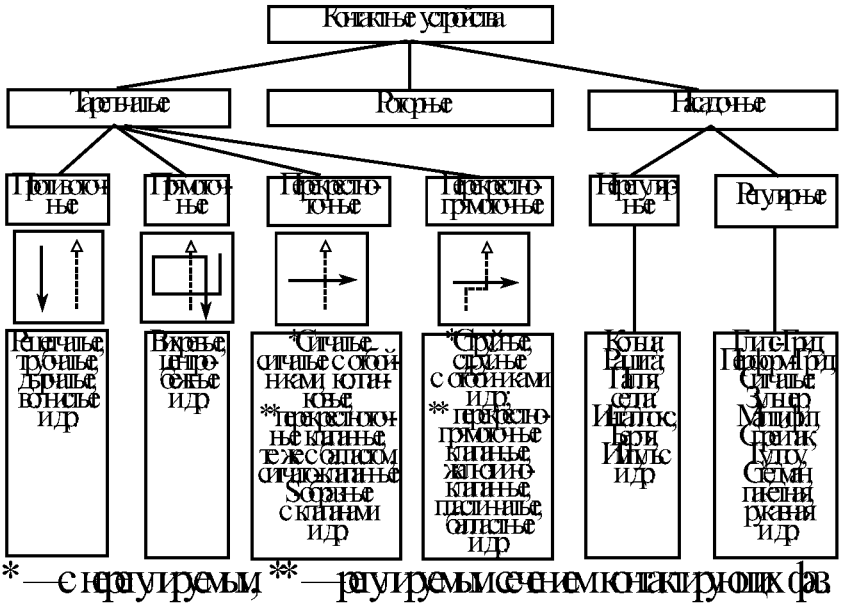


Рис. 3.9. Классификация контактных устройств массообменных процессов

Насадочные контактные устройства принято подразделять на следующие два типа: нерегулярные и регулярные.

Противоточные тарелки характеризуются высокой производительностью по жидкости, простотой конструкции и малой металлоемкостью. Основной их недостаток – низкая эффективность и узкий диапазон устойчивой работы, неравномерное распределение потоков по сечению колонны, что существенно ограничивает их применение.

Прямоточные тарелки отличаются повышенной производительностью, но умеренной эффективностью разделения, повышенным гидравлическим сопротивлением и трудоемкостью изготовления, они предпочтительны для применения в процессах разделения под давлением.

К перекрестноточным типам тарелок, получившим в современной технологии переработки нефти и газа преимущественное применение, относятся:

1) тарелки с нерегулируемым сечением контактирующих фаз следующих конструкций: ситчатые, ситчатые с отбойниками, колпачковые с круглыми, прямоугольными, шестигранными, S-образными, желобчатыми колпачками (рис. 3.10*а–д*);
2) тарелки с регулируемым сечением следующих конструкций: клапанные с капсульными, дисковыми, пластинчатыми, дисковыми эжекционными клапанами; клапанные с балластом; комбинированные колпачково-клапанные (например, S-образные и ситчатые с клапаном) (рис. 3.10*е–к*) и др.

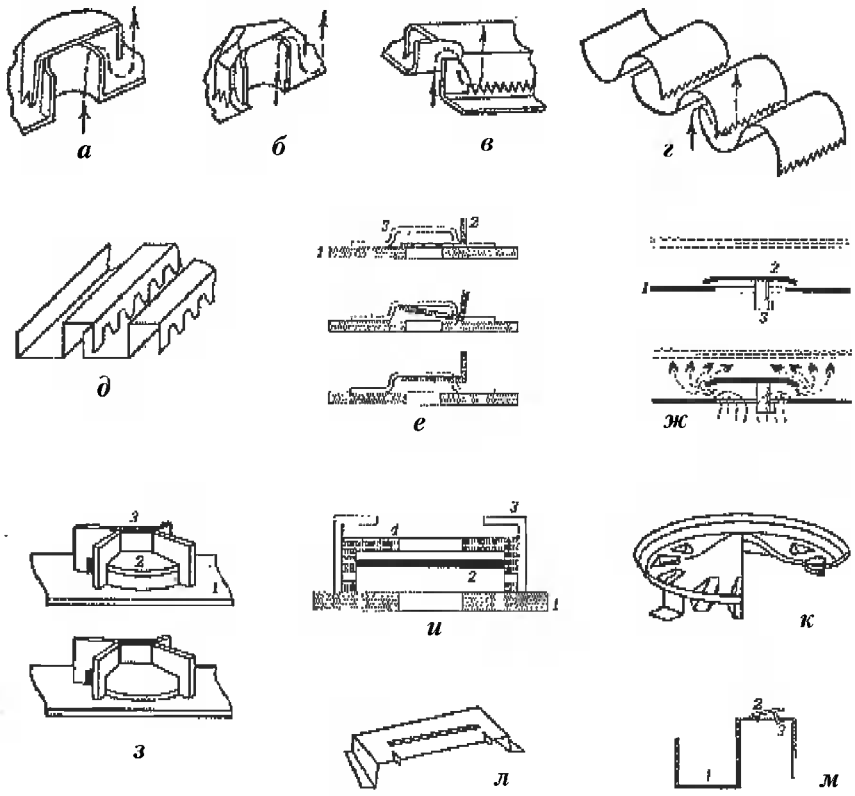


Рис. 3.10. Типы некоторых колпачков и клапанов:
колпачки: а — круглый; б — шестигранный; в — прямоугольный; г — желобчатый; д — S-образный; клапаны: е — прямоугольный; ж — круглый с нижним ограничителем; з — то же с верхним ограничителем; и — балластный; к — дисковый эжекционный перекрестноточный; л — пластинчатый перекрестно-прямоточный; м — S-образный колпачок с клапаном; 1 — диск тарелки; 2 — клапан; 3 — ограничитель; 4 — балласт

Перекрестноточные тарелки характеризуются в целом (за исключением ситчатых) наибольшей разделительной способностью, поскольку время пребывания жидкости на них наибольшее по сравнению с другими типами тарелок. К недостаткам колпачковых тарелок следует отнести низкую удельную производительность, относительно высокое гидравлическое сопротивление, большую металлоемкость, сложность и высокую стоимость изготовления.

Ситчатые тарелки с отбойниками имеют относительно низкое гидравлическое сопротивление, повышенную производительность, но более узкий рабочий диапазон по сравнению с колпачковыми тарелками. Применяются преимущественно в вакуумных колоннах.

Клапанные и балластные тарелки получают за последнее время все более широкое распространение, особенно для работы в условиях значительно меняющихся скоростей газа, и постепенно вытесняют старые конструкции контактных устройств. Принцип действия *клапанных* тарелок состоит в том, что свободно лежащий над отверстием в тарелке клапан различной формы автоматически регулирует величину площади зазора между клапаном и плоскостью тарелки в зависимости от газопаровой нагрузки и тем самым поддерживает постоянной (в пределах высоты подъема клапана) скорость газа и, следовательно, гидравлическое сопротивление тарелки в целом. Высота подъема клапана ограничивается высотой ограничителя (кронштейна, ножки).

Балластные тарелки отличаются по устройству от клапанных тем, что в них между легким клапаном и ограничителем установлен более тяжелый, чем клапан, балласт. Клапан начинает приподниматься при небольших скоростях газа или пара. С дальнейшим увеличением скорости газа клапан упирается в балласт и затем поднимается вместе с ним. В результате балластная тарелка, по сравнению с чисто клапанной, значительно раньше вступает в работу, имеет более широкий рабочий диапазон, более высокую (на 15...20 %) эффективность разделения и пониженное (на 10...15 %) гидравлическое сопротивление.

Более прогрессивны и эффективны, по сравнению с колпачковыми, комбинированные колпачково-клапанные тарелки. Так, S-образная тарелка с клапаном работает следующим образом: при низких скоростях газ (пар) барботирует преимущественно через прорези S-образных элементов, и при достижении некоторой скорости газа включается в работу клапан. Такая двухстадийная работа тарелки позволяет повысить производительность ректификационной колонны на 25...30 % и сохранить высокую эффективность разделения в широком диапазоне рабочих нагрузок.

Перекрестно-прямоточные тарелки отличаются от перекрестноточных тем, что в них энергия газа (пара) используется для организации направленного движения жидкости по тарелке, тем самым устраняется поперечная неравномерность и обратное перемешивание жидкости на тарелке и в результате повышается производительность колонны. Однако эффективность контакта в них несколько меньше, чем в перекрестноточных тарелках.

Среди клапанных тарелок нового поколения можно отметить дисковые эжекционные (перекрестноточные) и пластинчатые перекрестно-прямоточные тарелки, внедрение которых на ряде НПЗ страны позволило улучшить технико-экономические показатели установок перегонки нефти (рис. 3.10*к, л*) [1].

Эжекционная клапанная тарелка представляет собой полотно с отверстиями (∅90 мм) и переливными устройствами. В отверстия полотна тарелок устанавливаются клапаны, представляющие собой вогнутый диск (∅110 мм) с просечными отверстиями (каналами) для эжекции жидкости, имеющий распределительный выступ для равномерного стока жидкости в эжекционные каналы. Клапаны имеют 4 ограничительные ножки и 12 эжекционных каналов. Они изготавливаются штамповкой из нержавеющей стали толщиной 0,8...1,0 мм. Масса одного клапана составляет всего 80...90 г (а капсульного с паровым пространством — 5...6 кг).

При минимальных нагрузках по парам клапаны работают в динамическом режиме. При увеличении нагрузки клапаны приподнимаются в пределе до упора ограничителей и начинается эжекция жидкости над клапанами, что способствует более интенсивному перемешиванию жидкости в надклапанном пространстве. Распределительный выступ на клапане при остановке колонны способствует полному стоку жидкости с тарелки.

Опытно-промышленные испытания показали высокие эксплуатационные их достоинства: устойчивость и равномерность работы в широком диапазоне нагрузок без уноса жидкости; исключительно высокий КПД (≈80...100 %), высокая производительность, превышающая на ≈20 % производительность колпачковых тарелок, и т. д.

Сравнение эффективности некоторых конструкций тарельчатых контактных устройств приведено на рис. 3.11. Видно, что лучшими показателями по гидравлическому сопротивлению обладают тарелки ситчатые и S-образные с клапанами, а по КПД — клапанная балластная и S-образная с клапаном.

---

[1] Разработаны и внедрены на Ново-Уфимском НПЗ.

Следует отметить, что универсальных конструкций тарелок, эффективно работающих «всегда и везде», не существует. При выборе конкретного типа тарелок из множества вариантов следует отдать предпочтение той конструкции, основные (не обязательно все) показатели эффективности которой в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым исходя из функционального назначения ректификационных колонн. Так, в вакуумных колоннах предпочтительно применение контактных устройств, имеющих как можно меньшее гидравлическое сопротивление.

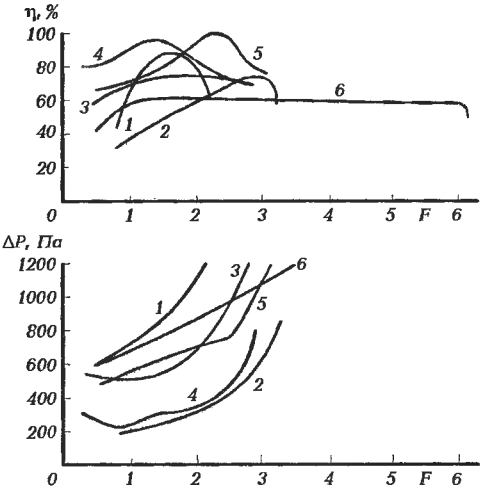


Рис. 3.11. Зависимость КПД (η) и гидравличсекого сопротивления ($\Delta\rho$) тарелок некоторых типов от F-фактора ($F = \varpi\sqrt{\rho}$), где ϖ = скорость пара, ρ — плотность пара

Насадочные колонны применяются преимущественно в малотоннажных производствах и при необходимости проведения массообменных процессов с малым перепадом давления.

К насадкам предъявляются следующие основные требования:

1) большая удельная поверхность;
2) хорошая смачиваемость жидкостью;
3) малое гидравлическое сопротивление;
4) равномерность распределения жидких и газовых (паровых) потоков;
5) высокие химическая стойкость и механическая прочность;
6) низкая стоимость.

Насадок, полностью удовлетворяющих всем указанным требованиям, не существует, поскольку некоторые из требований противоречивы, например, пункты 1 и 3. При нормальной эксплуатации насадочных колонн массообмен происходит в основном в пленочном режиме на смоченной жидкостью поверхности насадок. Естественно, чем больше удельная поверхность насадки, тем эффективнее массообменный процесс. Однако насадки с высокой удельной поверхностью характеризуются повышенным гидравлическим сопротивлением. В химической

промышленности и нефтегазопереработке применяют разнообразные по форме и размерам насадки, изготавливаемые из различных материалов (керамика, фарфор, сталь, пластмассы и др.) (рис. 3.12).

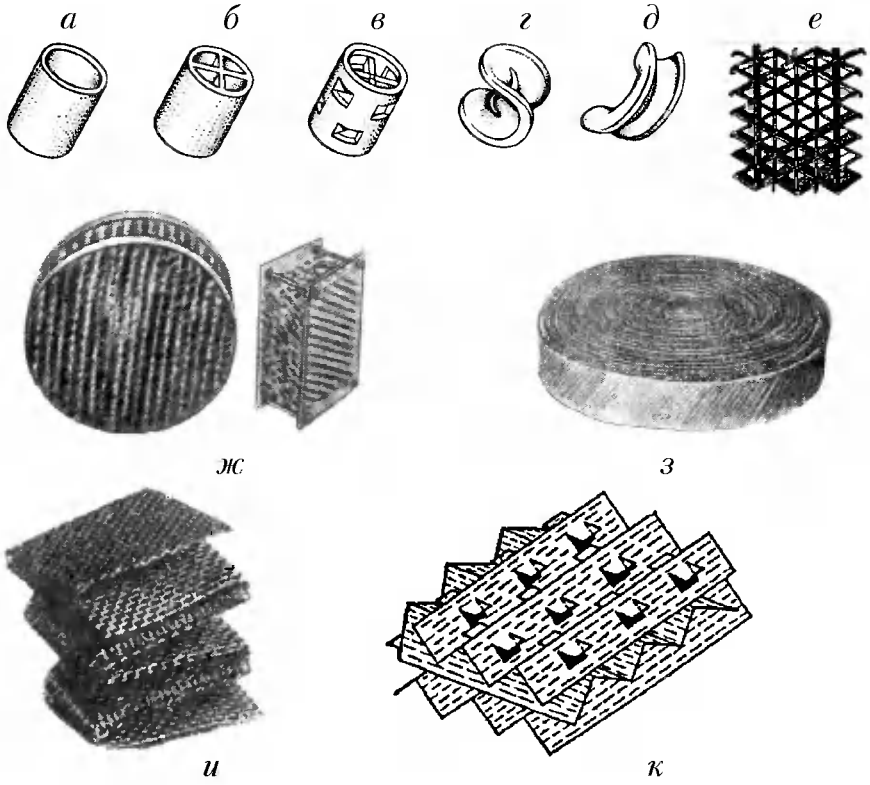


Рис. 3.12. Типы насадок:
кольца: а — Рашига; б — Лессинга; в — Паля; седла: г — Берля; д — «Инталлокс»; ситчатые и из перфорированного металлического листа: е — «Спрейпак», ж — Зульцер; з — Гудлоу; и — складчатый кубик; к — Перформ-Грид

Основной недостаток нерегулярных (насыпных) насадок, ограничивающий их применение в крупнотоннажных производствах, - неравномерность распределения контактирующих потоков по сечению аппарата. Регулярные насадки, изготавливаемые из сетки, перфорированного металлического листа, многослойных сеток и т.д., обеспечивают более однородное, по сравнению с традиционными насадками из колец и седел, распределение жидкости и пара (газа) в колоннах. Кроме того, они обладают исключительно важным достоинством, таким как низкое гидравлическое сопротивление — в пределе до

1...2 мм рт. ст. (130...260 Па) на 1 теоретическую тарелку. По этому показателю они значительно превосходят любой из известных типов тарельчатых контактных устройств. В этой связи в последние годы за рубежом и в нашей стране начаты широкие научно-исследовательские работы по разработке самых эффективных и перспективных конструкций регулярных насадок и широкому применению их в крупнотоннажных производствах, в том числе в таких процессах нефтепереработки, как вакуумная и глубоковакуумная перегонка мазутов. На НПЗ ряда развитых капиталистических стран вакуумные колонны установок перегонки нефти в настоящее время оснащены регулярными насадками, что позволяет обеспечить глубокий вакуум в колоннах и существенно увеличить отбор вакуумного газойля и достичь температуры конца кипения до 600 °С.

3.2.7. Конденсационно-вакуумсоздающие системы вакуумных колонн

Заданная глубина вакуума в вакуумных колоннах создается с помощью конденсационно-вакуумсоздающих систем (КВС) установок АВТ путем конденсации паров, уходящих с верха колонн, и эжектирования неконденсирующихся газов и паров (водяной пар, H_2S, CO_2, легкие фракции и продукты термического распада сырья и воздух, поступающий через неплотности КВС).

Конденсационно-вакуумсоздающая система современных установок АВТ состоит из системы конденсации, системы вакуумных насосов, барометрической трубы, газосепаратора и сборника конденсата.

Для конденсации паров на практике применяются следующие два способа (рис. 3.13):

1) конденсация с ректификацией в верхней секции вакуумной колонны посредством:
   - верхнего циркуляционного орошения (ВЦО);
   - острого орошения (ОО);
2) конденсация без ректификации вне колонны в выносных конденсаторах-холодильниках:
   - поверхностного типа (ПКХ) теплообменом с водой или воздухом;
   - барометрического типа (БКС) смешением с водой или газойлем, выполняющим роль хладоагента и абсорбента;
   - в межступенчатых конденсаторах, устанавливаемых непосредственно в пароэжекторных насосах (ПЭК), – водой.

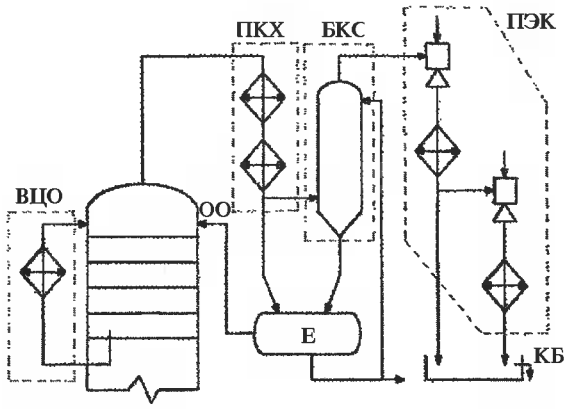


Рис. 3.13. Основные способы конденсации паров, применяемые в конденсационно-вакуумсоздающих системах вакуумных колонн:
ВЦО — верхним циркуляционным орошением; ОО — острым орошением; ПКХ — в поверхностных конденсаторах-холодильниках; БКС — в барометрических конденсаторах смешения; ПЭК — в промежуточных конденсаторах пароэжекторного насоса; Е — емкость сепаратор; КБ — колодец барометрический

Для создания достаточно глубокого вакуума в колонне не обязательно использование одновременно всех перечисленных выше способов конденсации. Так, не обязательно включение в КВС обоих способов конденсации паров с ректификацией в верхней секции колонны: для этой цели вполне достаточно одного из них. Однако ВЦО значительно предпочтительнее и находит более широкое применение, поскольку по сравнению с ОО позволяет более полно утилизировать тепло конденсации паров, поддерживать на верху вакуумной колонны оптимально низкую температуру в пределах 60...80 °С, тем самым значительно уменьшить объем паров и газов. Из способов конденсации паров без ректификации вне колонны на установках АВТ старых поколений применялись преимущественно барометрические конденсаторы смешения, характеризующиеся низким гидравлическим сопротивлением и высокой эффективностью теплообмена, кроме того, при этом отпадает необходимость в использовании газосепаратора. Существенный недостаток БКС – загрязнение нефтепродуктом и сероводородом оборотной воды при использовании последней как хладоагента. В этой связи более перспективно использование в качестве хладоагента и одновременно абсорбента охлажденного вакуумного газойля. По экологическим требованиям в КВС современных высокопроизводительных установок АВТ, как правило, входят только поверхностные конденсаторы-холодильники в сочетании с газосепаратором.

В качестве вакуум-насосов в настоящее время применяют струйные насосы — одно- и преимущественно двух- или трехступенчатые эжекторы на водяном паре с промежуточной его конденсацией (ПЭН). Пароэжекционные вакуумные насосы обладают рядом принципиальных недостатков (низкий коэффициент полезного действия, значительный

расход водяного пара и охлажденной воды для его конденсации, загрязнение охлаждающей воды и воздушного бассейна и т. д.).

По признаку связи с окружающей средой различают сборники конденсата открытого типа — барометрические колодцы (БК) и закрытого типа — емкости-сепараторы (Е). Вместо широко использовавшихся ранее барометрических колодцев на современных установках АВТ применяют сборники преимущественно закрытого типа, обеспечивающие более высокую экологическую безопасность для обслуживающего персонала.

КВС установок АВТ обязательно включают барометрическую трубу (БТ) высотой не менее 10 м, которая выполняет роль гидрозатвора между окружающей средой и вакуумной колонной.

Глубина вакуума в колоннах при прочих идентичных условиях зависит в значительной степени от температуры хладоагента, подаваемого в выносные конденсаторы-холодильники. При вакуумной перегонке с водяным паром остаточное давление в колонне не может быть меньше давления насыщенных паров воды при температуре их конденсации:

Температура воды, °С	10	15	20	25	30	40	50
Давление насыщенных паров воды, гПа	1,25	17,1	23,4	32,2	42,5	74	124

Поэтому обычно летом вакуум падает, а зимой повышается. Практически давление вверху колонны больше вышеуказанных цифр на величину гидравлического сопротивления потоков паров в трубопроводах и выносных конденсаторах-холодильниках.

В последние годы на вакуумных колоннах ряда НПЗ (Московском, Мозырском, Мажейкяйском, Комсомольском, «Уфанефтехиме» и др.) внедрена и успешно эксплуатируется новая высокоэффективная экологически чистая КВС с использованием жидкостного струйного устройства — вакуумного гидроциркуляционного (ВГЦ) агрегата. В ВГЦ-агрегате конденсация паров и охлаждение газов осуществляется не водой, а охлаждающей рабочей жидкостью (применительно к АВТ — газойлевой фракцией, отводимой из вакуумной колонны). По сравнению с традиционным способом создания вакуума с использованием паровых эжекторов, КВС на базе ВГЦ-агрегатов обладает следующими преимуществами:

— не требует для своей работы расхода воды и пара;
— экологически безопасно, работает с низким уровнем шума, не образует загрязненных сточных вод;
— создает более глубокий вакуум (до 67 Па или 0,5 мм рт. ст.);

— полностью исключает потери нефтепродуктов и газов, отходящих с верха вакуумной колонны;
— значительно уменьшает потребление энергии и эксплуатационные затраты на тонну сырья;
— позволяет дожимать газы разложения до давления, необходимого для подачи их до установок сероочистки.

Принципиальная технологическая схема КВС для перспективных установок АВТ с использованием ВГУ агрегатов приведена на рис. 3.14.

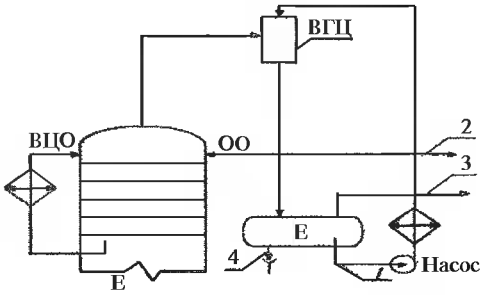


Рис. 3.14. Принципиальная схема КВС вакуумной колонны с использованием вакуумного гидроциркуляционного агрегата (ВГЦ):
1 — рабочая жидкость (вакуумный газойль или тяжелая дизельная фракция); 2 — избыток газойля; 3 — неконденсированный сжатый газ; 4 — водный конденсат

3.3. Современные промышленные установки перегонки нефти и газов

3.3.1. Типы промышленных установок

Технологические установки перегонки нефти предназначены для разделения нефти на фракции и последующей переработки или использования их как компонентов товарных нефтепродуктов. Они составляют основу всех НПЗ. На них вырабатываются практически все компоненты моторных топлив, смазочных масел, сырье для вторичных процессов и для нефтехимических производств. От их работы зависят ассортимент и качество получаемых компонентов и технико-экономические показатели последующих процессов переработки нефтяного сырья. Процессы перегонки нефти осуществляют на так называемых атмосферных трубчатых (АТ) и вакуумных трубчатых (ВТ) или атмосферно-вакуумных трубчатых (АВТ) установках.

В зависимости от направления использования фракций установки перегонки нефти принято именовать топливными, масляными или топливно-масляными и соответственно этому – варианты переработки нефти.

На установках АТ осуществляют неглубокую перегонку нефти с получением топливных (бензиновых, керосиновых, дизельных) фракций и мазута. Установки ВТ предназначены для перегонки мазута. Получаемые на них газойлевые, масляные фракции и гудрон используют в качест-

ве сырья процессов последующей (вторичной) переработки их с получением топлив, смазочных масел, кокса, битумов и других нефтепродуктов.

Современные процессы перегонки нефти являются комбинированными с процессами обезвоживания и обессоливания, вторичной перегонки и стабилизации бензиновой фракции: ЭЛОУ-АТ, ЭЛОУ-АВТ, ЭЛОУ-АВТ-вторичная перегонка и т. д.

Диапазон мощностей отечественных установок перегонки нефти – от 0,5 до 8 млн т нефти в год. До 1950 г. максимальная мощность наиболее распространенных установок АТ и АВТ составляла 500...600 тыс. т/год. В 1950–1960 гг. проектировались и строились установки мощностью 1; 1,5; 2 и 3 млн т/год нефти. В 1967 г. ввели в эксплуатацию высокопроизводительную установку АВТ мощностью 6 млн т/год. Преимущества установок большой единичной мощности очевидны: высокая производительность труда и низкие капитальные и эксплуатационные затраты по сравнению с установками малой производительности.

Еще более существенные экономические преимущества достигаются комбинированием АТ и АВТ (или ЭЛОУ-АТ и ЭЛОУ-АВТ) с другими технологическими процессами, такими как газофракционирование, гидроочистка топливных и газойлевых фракций, каталитический риформинг, каталитический крекинг, очистка масляных фракций и т. д.

Надо отметить, что старые установки малой мощности подверглись модернизации с увеличением их мощности в 2...2,5 раза и более по сравнению с проектной.

Поскольку в эксплуатации находятся АТ и АВТ довоенного и последующих поколений, отечественные установки перегонки нефти характеризуются большим разнообразием схем перегонки, широким ассортиментом получаемых фракций. Даже при одинаковой производительности ректификационные колонны имеют разные размеры, неодинаковое число и разные типы тарелок; по разному решены схемы теплообмена, холодного, горячего и циркуляционного орошения, а также вакуумсоздающей системы. В этой связи ниже будут представлены лишь принципиальные технологические схемы отдельных блоков (секций), входящих в состав высокопроизводительных современных типовых установок перегонки нефти.

3.3.2. Блок атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6

При выборе технологической схемы и режима атмосферной перегонки нефти руководствуются главным образом ее фракционным составом, и прежде всего содержанием в ней газов и бензиновых фракций.

Перегонку стабилизированных нефтей постоянного состава с небольшим количеством растворенных газов (до 1,2 % по C_4 включительно), относительно невысоким содержанием бензина (12...15 %) и выходом фракций до 350 °С не более 45 % энергетически наиболее выгодно осуществлять на установках (блоках) АТ по схеме с однократным испарением, то есть с одной сложной ректификационной колонной с боковыми отпарными секциями. Установки такого типа широко применяются на зарубежных НПЗ. Они просты и компактны, благодаря осуществлению совместного испарения легких и тяжелых фракций требуют минимальной температуры нагрева нефти для обеспечения заданной доли отгона, характеризуются низкими энергетическими затратами и металлоемкостью. Основной их недостаток — меньшая технологическая гибкость и пониженный (на 2,5...3,0 %) отбор светлых нефтепродуктов, кроме того, по сравнению с двухколонной схемой, они требуют более качественной подготовки нефти.

Для перегонки легких нефтей с высоким содержанием растворимых газов (1,5... 2,2 %) и бензиновых фракций (до 20...30 %) и фракций до 350 °С (50...60 %) целесообразно применять атмосферную перегонку двухкратного испарения, то есть установки с предварительной отбензинивающей колонной и сложной ректификационной колонной с боковыми отпарными секциями для разделения частично отбензиненной нефти на топливные фракции и мазут.

Двухколонные установки атмосферной перегонки нефти получили в отечественной нефтепереработке наибольшее распространение. Они обладают достаточной технологической гибкостью, универсальностью и способностью перерабатывать нефти различного фракционного состава, так как первая колонна, в которой отбирается 50...60 % бензина от потенциала, выполняет функции стабилизатора, сглаживает колебания в фракционном составе нефти и обеспечивает стабильную работу основной ректификационной колонны. Применение отбензинивающей колонны позволяет также снизить давление на сырьевом насосе, предохранить частично сложную колонну от коррозии, разгрузить печь от легких фракций, тем самым несколько уменьшить требуемую тепловую ее мощность.

Недостатками двухколонной АТ является более высокая температура нагрева отбензиненной нефти, необходимость поддержания температуры низа первой колонны горячей струей, на что требуются затраты дополнительной энергии. Кроме того, установка оборудована дополнительной аппаратурой: колонной, насосами, конденсаторами-холодильниками и т. д.

Блок атмосферной перегонки нефти высокопроизводительной, наиболее распространенной в нашей стране установки ЭЛОУ-АВТ-6 функционирует по схеме двухкратного испарения и двухкратной ректификации (рис. 3.15).

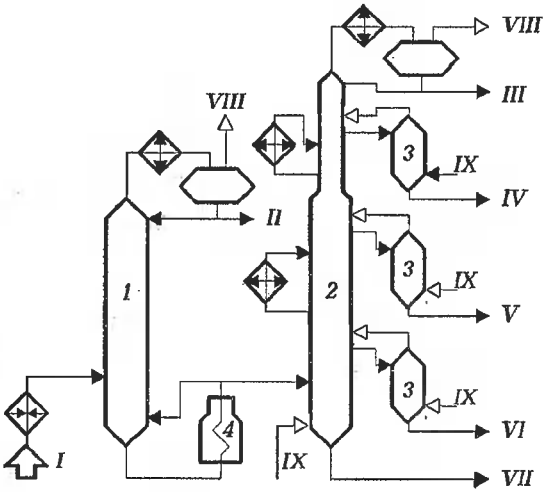


Рис. 3.15. Принципиальная схема блока атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6: 1 — отбензинивающая колонна; 2 — атмосферная колонна; 3 — отпарные колонны; 4 — атмосферная печь; I — нефть с ЭЛОУ; II — легкий бензин; III — тяжелый бензин; IV — фракция 180...220 °С; V — фракция 220...280 °С; VI — фракция 280...350 °С; VII — мазут; VIII — газ; IX — водяной пар

Обезвоженная и обессоленная на ЭЛОУ нефть дополнительно подогревается в теплообменниках и поступает на разделение в колонну частичного отбензинивания *1*. Уходящие с верха этой колонны углеводородный газ и легкий бензин конденсируются и охлаждаются в аппаратах воздушного и водяного охлаждения и поступают в емкость орошения. Часть конденсата возвращается на верх колонны *1* в качестве острого орошения. Отбензиненная нефть с низа колонны *1* подается в трубчатую печь *4*, где нагревается до требуемой температуры и поступает в атмосферную колонну *2*. Часть отбензиненной нефти из печи *4* возвращается в низ колонны *1* в качестве горячей струи. С верха колонны *2* отбирается тяжелый бензин, а сбоку через отпарные колонны *3* выводятся топливные фракции 180...220 (230), 220(230)...280 и 280...350 °С. Атмосферная колонна кроме острого орошения имеет *2* циркуляционных орошения, которыми отводится тепло ниже тарелок отбора фракций 180...220 и 220...280 °С. В нижние части атмосферной и отпарных колонн подается перегретый водяной пар для отпарки легкокипящих фракций. С низа атмосферной колонны выводится мазут, который направляется на блок вакуумной перегонки. Ниже приведены материальный баланс, технологический режим и характеристика ректификационных колонн блока атмосферной перегонки нефти (типа самотлорской) [2].

[2] В зависимости от типа перегоняемой нефти и структуры выпуска товарных нефтепродуктов на разных НПЗ получают фракции, несколько отличающиеся по температурным пределам выкипания.

Материальный баланс блока АТ

Поступило, %	
Нефть	100
Получено, % на нефть,	
Газ и нестабильный бензин (н. к. — 180 °С)	19,1
Фракции:	
180...220 °С	7,4
220...280 °С	11,0
280...350 °С	10,5
Мазут	52,0

Технологический режим работы блока АТ

Колонна частичного отбензинивания нефти	
Температура, °С	
питания	205
верха	155
низа	240
в емкости орошения	70
Давление, МПа	0,5
Кратность острого орошения, кг/кг	0,6 : 1
Атмосферная колонна	
Температура, °С	
питания	365
верха	146
вывода фракций:	
180...220 °С	196
220...280 °С	246
280...350 °С	312
низа	342
Давление, МПа	0,25
Кратность острого орошения, кг/кг	1,4 : 1

Характеристика ректификационных колонн

	диаметр, м	число тарелок [3]
Колонна частичного отбензинивания нефти, в т. ч.	5	24
концентрационная часть		12
отгонная часть		10
Атмосферная колонна		
верхняя часть	5	15
средняя часть	7	23
нижняя часть	7	5
Отгонные колонны	2	по 10

[3] Тип тарелок — клапанная перекрестно-прямоточная.

Практикой эксплуатации промышленных установок АТ и АВТ были выявлены следующие недостатки схемы, показанной на рис. 3.15:

— не обеспечиваются проектные показатели по температуре подогрева нефти на входе в *К-1*, тем самым и по отбору легкого бензина в ней;
— способ регулирования температуры низа *К-1* посредством горячей струи через печь требует повышенных энергозатрат на циркуляцию отбензиненной нефти.

Для интенсификации работы *К-1* на ряде НПЗ были переобвязаны теплообменники по сырью и теплоносителю с целью повышения температуры подогрева нефти на входе в *К-1*. На одном НПЗ [4] внедрена энергосберегающая технология отбензинивания нефти, которая отличается тем, что часть поступающей в *К-1* исходной обессоленной нефти нагревается в конвекционной камере печи (атмосферной или вакуумной) до 180 °С (вместо 205 °С) и подается вторым потоком в секцию питания, а в низ К-1 в качестве испаряющего агента подается водяной пар (≈0,7 % мас.).

3.3.3. Блок вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6

Основное назначение установки (блока) вакуумной перегонки мазута топливного профиля — получение вакуумного газойля широкого фракционного состава (350... 500 °С), используемого как сырье установок каталитического крекинга, гидрокрекинга или пиролиза и в некоторых случаях – термического крекинга с получением дистиллятного крекинг-остатка, направляемого далее на коксование с целью получения высококачественных нефтяных коксов.

О четкости разделения мазута обычно судят по фракционному составу и цвету вакуумного газойля. Последний показатель косвенно характеризует содержание смолисто-асфальтеновых веществ, то есть коксуемость и содержание металлов. Металлы, особенно никель и ванадий, оказывают отрицательное влияние на активность, селективность и срок службы катализаторов процессов гидрооблагораживания и каталитической переработки газойлей. Поэтому при эксплуатации промышленных установок ВТ исключительно важно уменьшить унос жидкости (гудрона) в концентрационную секцию вакуумной колонны в виде брызг, пены, тумана и т. д. В этой связи вакуумные колонны по топливному варианту имеют при небольшом числе тарелок (или невысоком слое насадки) развитую питательную секцию: отбойники из сеток и промывные тарелки, где организуется рециркуляция затемненного продукта. Для предотвращения попадания металлоорганических соеди-

---

[4] На АЛОУ–АВТ ОАО «Орскнефтеоргсинтез».

нений в вакуумный газойль иногда в сырье в небольших количествах вводят антипенную присадку типа силоксан.

В процессах вакуумной перегонки, помимо проблемы уноса жидкости, усиленное внимание уделяется обеспечению благоприятных условий для максимального отбора целевого продукта без заметного его разложения. Многолетним опытом эксплуатации промышленных установок ВТ установлено, что нагрев мазута в печи выше 420...425 °С вызывает интенсивное образование газов разложения, закоксовывание и прогар труб печи, осмоление вакуумного газойля. При этом чем тяжелее нефть, тем более интенсивно идет газообразование и термодеструкция высокомолекулярных соединений сырья. Вследствие этого при нагреве мазута до максимально допустимой температуры уменьшают время его пребывания в печи, устраивая многопоточные змеевики (до четырех), применяют печи двустороннего облучения, в змеевик печи подают водяной пар и уменьшают длину трансферного трубопровода (между печью и вакуумной колонной). Для снижения температуры низа колонны организуют рецикл (квенчинг) частично охлажденного гудрона. С целью снижения давления на участке испарения печи концевые змеевики выполняют из труб большего диаметра и уменьшают перепад высоты между вводом мазута в колонну и выходом его из печи. В вакуумной колонне применяют ограниченное количество тарелок с низким гидравлическим сопротивлением или насадку; используют вакуумсоздающие системы, обеспечивающие достаточно глубокий вакуум. Количество тарелок в отгонной секции также должно быть ограничено, чтобы обеспечить малое время пребывания нагретого гудрона. С этой целью одновременно уменьшают диаметр куба колонн.

В процессах вакуумной перегонки мазута по топливному варианту преимущественно используют схему однократного испарения, применяя одну сложную ректификационную колонну с выводом дистиллятных фракций через отпарные колонны или без них. При использовании отпарных колонн по высоте основной вакуумной колонны организуют несколько циркуляционных орошений.

Принципиальная схема блока вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6 приведена на рис. 3.16.

Мазут, отбираемый с низа атмосферной колонны блока АТ, прокачивается параллельными потоками через печь *2* в вакуумную колонну *1*. Смесь нефтяных и водяных паров, газы разложения (и воздух, засасываемый через неплотности) с верха вакуумной колонны поступают в вакуумсоздающую систему. После конденсации и охлаждения

в конденсаторе-холодильнике она разделяется в газосепараторе на газовую и жидкую фазы. Газы отсасываются трехступенчатым пароэжекторным вакуумным насосом, а конденсаты поступают в отстойник для отделения нефтепродукта от водного конденсата. Верхним боковым погоном вакуумной колонны отбирают фракцию легкого вакуумного газойля (соляр). Часть его после охлаждения в теплообменниках возвращается на верх колонны в качестве верхнего циркуляционного орошения.

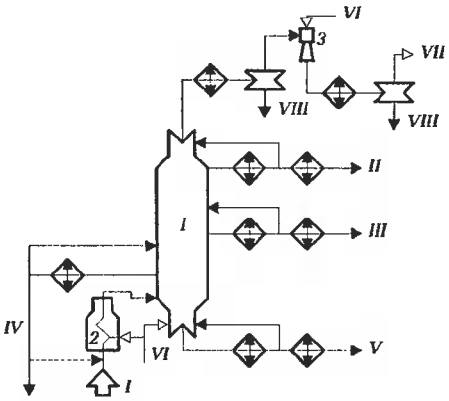


Рис. 3.16. Принципиальная схема блока вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6:
1 — вакуумная колонна; 2 — вакуумная печь; 3 — пароэжекторный вакуумный насос; I — мазут из АТ; II — легкий вакуумный газойль; III — вакуумный газойль; IV — затемненная фракция; V — гудрон; VI — водяной пар; VII — газы разложения; VIII — конденсат (вода или нефтепродукт)

Вторым боковым погоном отбирают широкую газойлевую (масляную) фракцию. Часть ее после охлаждения используется как среднее циркуляционное орошение вакуумной колонны. Балансовое количество целевого продукта вакуумного газойля после теплообменников и холодильников выводится с установки и направляется на дальнейшую переработку.

С нижней тарелки концентрационной части колонны выводится затемненная фракция, часть которой используется как нижнее циркуляционное орошение, часть — может выводиться с установки или использоваться как рецикл вместе с загрузкой вакуумной печи.

С низа вакуумной колонны отбирается гудрон и после охлаждения направляется на дальнейшую переработку. Часть гудрона после охлаждения в теплообменнике возвращается в низ колонны в качестве квенчинга. В низ вакуумной колонны и змеевик печи подается водяной пар.

Материальный баланс блока вакуумной перегонки

Поступило, % на нефть:	
Мазут	52
Получено, % на нефть:	
Легкий вакуумный газойль	1,2
Вакуумный газойль	22,0
Гудрон	28,8

Технологический режим в вакуумной колонне

Температура, °С:	
Питания	395
Верха	125
Низа	352
Вывода:	
легкого вакуумного газойля	195
широкого вакуумного газойля	260
затемненной фракции	300
Давление наверху (абс.), кПа	8,0

Характеристика вакуумной колонны

	Диаметр, м	Число тарелок[5]
Верхняя часть	6,4	4
Средняя часть	9,0	10
Нижняя часть	4,5	4

3.3.4. Блок стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ-АВТ-6

Во фракциях легкого и тяжелого бензинов, отбираемых с верха соответственно отбензинивающей и атмосферной колонн (см. рис. 3.15), содержатся растворенные углеводородные газы (C_1–C_4). Поэтому прямогонные бензины должны сначала подвергаться стабилизации с выделением сухого (C_1–C_2) и сжиженного (C_2–C_4) газов и последующим их рациональным использованием.

Прямогонные бензины после предварительной стабилизации не могут быть использованы непосредственно как автомобильные бензины ввиду их низкой детонационной стойкости. Для регулирования пусковых свойств и упругости паров товарных автобензинов обычно используется только головная фракция бензина н. к. — 62 (85 °С), которая обладает к тому же достаточно высокой детонационной стойкостью.

Для последующей переработки стабилизированные бензины подвергаются вторичной перегонке на фракции, направляемые как сырье процессов каталитического риформинга с целью получения высокооктанового компонента автобензинов или индивидуальных ароматических углеводородов — бензола, толуола и ксилолов. При производстве ароматических углеводородов исходный бензин разделяют на следующие фракции с температурными пределами выкипания: 62... 85 °С (бен-

[5] Тип тарелок: в концентрационной части — клапанная перекрестно-прямоточная, в отгонной — ситчатая с отбойниками.

зольную), 85...105 (120 °С) (толуольную) и 105 (120)...140 °С (ксилольную). При топливном направлении переработки прямогонные бензины достаточно разделить на 2 фракции: н.к. — 85 °С и 85...180 °С.

Для стабилизации и вторичной перегонки прямогонных бензинов с получением сырья каталитического риформинга топливного направления применяют в основном двухколонные схемы, включающие колонну стабилизации и колонну вторичной перегонки бензина на фракции н.к. — 85 и 85...180 °С. Наиболее экономически выгодной схемой разделения стабилизированного бензина на узкие ароматикообразующие фракции признана последовательно-параллельная схема соединения колонн вторичной перегонки, как это принято в блоке стабилизации и вторичной перегонки установки ЭЛОУ-АВТ-6 (рис. 3.17).

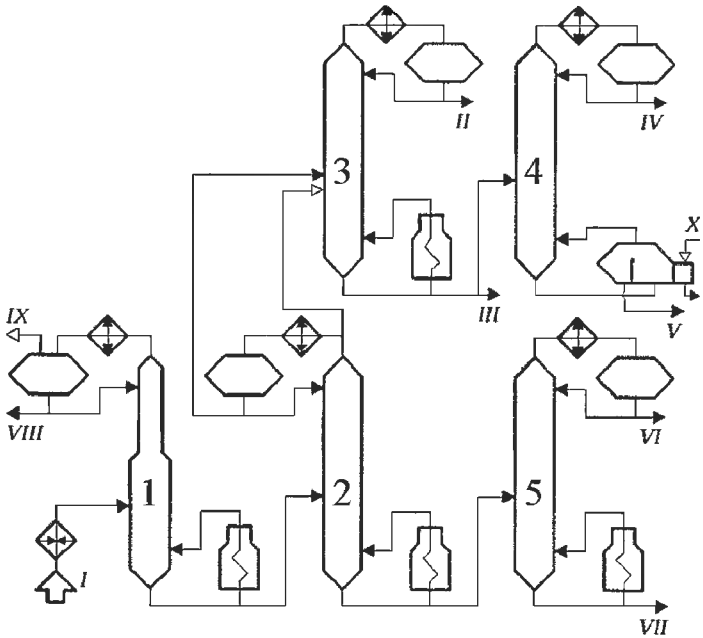


Рис. 3.17. Принципиальная схема блока стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ-АВТ-6:
1 — колонна стабилизации; 2–5 — колонна вторичной перегонки; I — нестабильный бензин; II — фракция C_5 — 62 °С; III — фракция 65...105 °С; IV — фракция 62...85 °С; V — фракция 85...105 °С; VI — фракция 105...140 °С; VII — фракция 140...180 °С; VIII — сжиженная фракция C_2–C_4; IX — сухой газ (C_1–C_2); X — водяной пар

В соответствии с этой схемой прямогонный бензин после стабилизации разделяется сначала на 2 промежуточные фракции (н.к. — 105 °С и 105...180 °С), каждая из которых затем направляется на последующее разделение на узкие целевые фракции.

Как видно из рис. 3.17, нестабильный бензин из блока АТ после нагрева в теплообменнике поступает в колонну стабилизации (дебутанизатор) *1*. С верха этой колонны отбирают сжиженные газы C_2–C_4, которые проходят конденсатор-холодильник и поступают в газосепаратор. Часть конденсата возвращается в колонну *1* в качестве острого орошения, а балансовое количество выводится с установки. Подвод тепла в низ дебутанизатора осуществляется горячей струей подогретого в печи стабильного бензина. Из стабильного (дебутанизированного) бензина в колонне *2* отбирают фракцию C_5–105 °С. Пары этой фракции конденсируют в аппарате воздушного охлаждения. Часть конденсата возвращают в колонну *2* в качестве острого орошения, а балансовую часть направляют в колонну *3*. Кроме того, часть паров верха колонны *2* подают без конденсации в колонну *3*. С верха колонны *3* отбирают фракцию C_5–62 °С, с куба — 62...105 °С, которая может выводиться с установки как целевая либо направляться в колонну *4* для разделения на фракции 62...85 °С (бензольную) и 85...105 °С (толуольную).

Остаток колонны *2* — фракцию 105...180 °С — направляют на разделение в колонну *5* на фракции 105...140 °С и 140...180 °С.

Тепло в низ колонны *4* подводится через кипятильник, а остальных колонн вторичной перегонки (*2*, *3* и *5*) — с горячей струей подогретого в печи кубового остатка этих колонн.

Расходные показатели установки ЭЛОУ-АВТ-6 на 1 т перерабатываемой нефти:

- топливо жидкое — 33,4 кг;
- электроэнергия 10,4 кВт·ч;
- вода оборотная — 4,3 м^3;
- водяной пар (1,0 МПа) со стороны — 1,1 кг, собственной выработки — 48 кг.

Материальный баланс блока стабилизации и вторичной перегонки бензина

Поступило, % на нефть:	
нестабильный бензин	19,1
Получено, % на нефть:	
сухой газ (C_1–C_2)	0,2
сжиженный газ (C_2–C_4)	1,13
фракция C_5–62 °С	2,67
фракция 62...105 °С	6,28
фракция 105...140 °С	4,61
фракция 140...180 °С	4,21

Технологический режим и характеристика ректификационных колонн блока стабилизации и вторичной перегонки бензина

	№ колонны				
	1	2	3	4	5
Температура, °С					
питания	145	154	117	111	150
верха	75	134	82	96	132
низа	190	202	135	127	173
в емкости орошения	55	97	60	80	110
Кратность орошения, кг/кг	3,5 : 1	1,3 : 1	4 : 1	2,2 : 1	2,4 : 1
Давление, МПа	1,1	0,45	0,35	0,20	0,13
Диаметр, м					
верхняя часть	2,8	3,6	3,6	2,8	4,0
нижняя часть	3,6	—	—	—	—
Число тарелок [6]	40	60	60	60	60

3.3.5. Особенности технологии вакуумной перегонки мазута по масляному варианту

Основное назначение процесса вакуумной перегонки мазута масляного профиля (ВТМ) — получение узких масляных фракций заданной вязкости, являющихся базовой основой для получения товарных масел путем последующей многоступенчатой очистки от нежелательных компонентов (смолистых, асфальтеновых соединений, полициклических ароматических углеводородов, твердых парафинов).

Многие показатели качества (вязкость, индекс вязкости, нагарообразующая способность, температура вспышки и др.) товарных масел, а также технико-экономические показатели процессов очистки масляного производства во многом предопределяются качеством исходных нефтей и их масляных фракций. Поэтому в процессах ВТМ, по сравнению с вакуумной перегонкой топливного профиля, предъявляются более строгие требования к четкости погоноразделения и выбору сырья. Наиболее массовым сырьем для производства масел в нашей стране являются смеси западно-сибирских (самотлорская, усть-балыкская, соснинская) и волго-уральских (туймазинская, ромашкинская, волгоградская) нефтей. Для получения масел высокого качества из таких нефтей рекомендуется получать узкие 50-градусные масляные фракции (350...400; 400...450 и 450...500 °С) с минимальным налеганием темпера-

[6] Тип тарелок — клепаные перекрестно-прямоточные.

тур кипения смежных дистилятов (не более 30...60 °С). Для обеспечения требуемой четкости погоноразделения на ректификационных колоннах ВТМ устанавливают большее число тарелок (до 8 на каждый дистиллят), применяют отпарные секции; наряду с одноколонными широко применяют двухколонные схемы (двухкратного испарения по дистилляту) перегонки (рис. 3.18*а,б*).

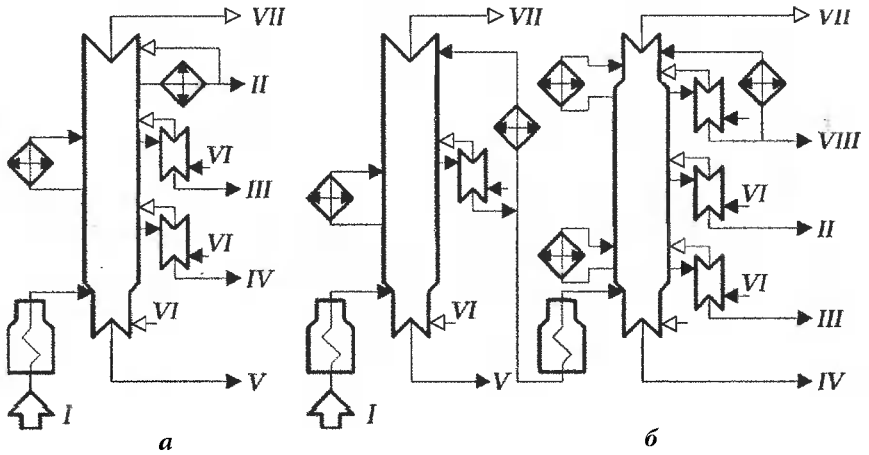


Рис. 3.18. Схемы одноколонной (а) и двухколонной (б) перегонки мазута по масляному варианту: I — мазут; II, III и IV — соответственно маловязкий, средневязкий и высоковязкий дистилляты; V — гудрон; VI — водяной пар; VII — неконденсированные газы и водяной пар; VIII — легкий вакуумный газойль

Следует отметить, что одноколонные ВТМ превосходят двухколонные по капитальным и эксплуатационным затратам, но уступают по четкости погоноразделения: обычно налегание температур кипения между смежными дистиллятами достигает 70...130 °С. В то же время желаемое повышение четкости ректификации путем увеличения числа тарелок не достигается из-за снижения при этом глубины вакуума в секции питания колонны.

При работе установки ВТМ по схеме, изображенной на рис. 3.18*а*, давление в секции питания колонны поддерживается порядка 13...33 кПа при давлении вверху 6...10 кПа и температуре нагрева мазута не выше 420 °С. В низ колонны подается 5...10 % водяного пара (на гудрон). При работе ВТМ по схеме, показанной на рис. 3.18*б*, необязательно иметь во второй колонне глубокий вакуум, больший эффект разделения в ней достигается увеличением общего числа тарелок. Температура нагрева мазута на входе в первую колонну 400...420 °С и широкой масляной фракции во второй ступени вакуумной перегонки — 350...360 °С.

3.3.6. Вакуумная (глубоковакуумная) перегонка мазута в насадочных колоннах

В последние годы в мировой нефтепереработке все более широкое распространение при вакуумной перегонке мазута получают насадочные контактные устройства регулярного типа, обладающие, по сравнению с тарельчатыми, наиболее важным преимуществом — весьма низким гидравлическим сопротивлением на единицу теоретической тарелки. Это достоинство регулярных насадок позволяет конструировать вакуумные ректификационные колонны, способные обеспечить либо более глубокий отбор газойлевых (масляных) фракций с температурой конца кипения вплоть до 600 °С, либо при заданной глубине отбора существенно повысить четкость фракционирования масляных дистиллятов.

Применяемые в настоящее время высокопроизводительные вакуумные колонны с регулярными насадками по способу организации относительного движения контактирующих потоков жидкости и пара можно подразделить на следующие 2 типа:

— противоточные;
— перекрестноточные.

Противоточные вакуумные колонны с регулярными насадками конструктивно мало отличаются от традиционных малотоннажных насадочных колонн: только вместо насадок насыпного типа устанавливаются блоки или модули из регулярной насадки и устройства для обеспечения равномерного распределения жидкостного орошения по сечению колонны. В сложных колоннах число таких блоков (модулей) равно числу отбираемых фракций мазута.

На рис. 3.19 представлена принципиальная конструкция вакуумной насадочной колонны противоточного типа фирмы Гримма (ФРГ). Она предназначена для глубоковакуумной перегонки мазута с отбором вакуумного газойля с температурой конца кипения до 550 °С.

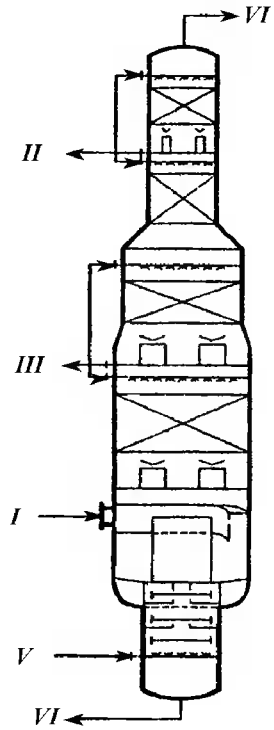


Рис. 3.19. Принципиальная конструкция противоточной насадочной колонны фирмы «Грима» (ФРГ): I — мазут; II — легкий вакуумный дистиллят; III — глубоковакуумный газойль; IV — гудрон; V — водяной пар; VI — газы и пары в вакуумсоздающей системе

Отмечаются следующие достоинства этого процесса:

— высокая производительность — до 4 млн т/год по мазуту;
— возможность получения глубоковакуумного газойля с температурой конца кипения более 550 °С с низкими коксуемостью (< 0,3 % мас. по Конрадсону) и содержанием металлов (V + 10Ni + Na) менее 2,5 ppm;
— пониженная (на 10...15 °С) температура нагрева мазута после печи;
— более чем в 2 раза снижение потери давления в колонне;
— существенное снижение расхода водяного пара на отпарку.

На Шведском НХК (ФРГ) эксплуатируются две установки этой фирмы производительностью по 2 млн т/г по мазуту. Вакуумная колонна оборудована регулярной насадкой типа «Перформ-Грид». Давление в верху и зоне питания колонны поддерживается соответственно 7 и 36 гПа (5,2 и 27 мм рт. ст.).

На ряде НПЗ развитых капиталистических стран эксплуатируются аналогичные высокопроизводительные установки вакуумной (глубоковакуумной) перегонки мазута, оборудованные колоннами с регулярными насадками типа «Глитч-Грид».

На некоторых отечественных НПЗ внедрена и успешно функционирует принципиально новая высокоэффективная технология вакуумной перегонки мазута в перекрестноточных насадочных колоннах[7].

Гидродинамические условия контакта паровой и жидкой фаз в перекрестноточных насадочных колоннах (ПНК) существенно отличаются от таковых при противотоке. В противоточных насадочных колоннах насадка занимает все поперечное сечение колонны, а пар и жидкость движутся навстречу друг другу. В ПНК насадка занимает только часть поперечного сечения колонны (в виде различных геометрических фигур: кольцо, треугольник, четырехугольник, многоугольник и т. д.). Перекрестноточная регулярная насадка изготавливается из традиционных для противоточных насадок материалов: плетеной или вязаной металлической сетки (так называемые рукавные насадки), просечно-вытяжных листов, пластин и т. д. Она проницаема для пара в горизонтальном направлении и для жидкости в вертикальном направлении. По высоте ПНК разделена распределительной плитой на несколько секций (модулей), представляющих собой единую совокупность элемента регулярной насадки с распределителем жидкостного орошения. В пределах каждого модуля организуется перекрестноточное (поперечное) контактирование фаз, то есть движение жидкости по насадке сверху вниз, а пара —

[7] Разработчики — профессор УГНТУ К. Ф. Богатых с сотрудниками.

в горизонтальном направлении. Следовательно, в ПНК жидкость и пары проходят различные независимые сечения, площади которых можно регулировать (что дает проектировщику дополнительную степень свободы), а при противотоке — одно и то же сечение. Поэтому перекрестноточный контакт фаз позволяет регулировать в оптимальных пределах плотность жидкого и парового орошений изменением толщины и площади поперечного сечения насадочного слоя и тем самым обеспечить почти на порядок превышающую при противотоке скорость паров (в расчете на горизонтальное сечение) без повышения гидравлического сопротивления и значительно более широкий диапазон устойчивой работы колонны при сохранении в целом по аппарату принципа и достоинств противотока фаз, а также устранить такие дефекты, как захлебывание, образование байпасных потоков, брызгоунос и другие, характерные для противоточных насадочных или тарельчатых колонн.

Экспериментально установлено, что перекрестноточный насадочный блок конструкции Уфимского государственного нефтяного университета (УГНТУ), выполненный из металлического сетчато-вязаного рукава, высотой 0,5 м, эквивалентен одной теоретической тарелке и имеет гидравлическое сопротивление в пределах всего 1 мм рт. ст. (133,3 Па), то есть в 3...5 раз ниже по сравнению с клапанными тарелками. Это достоинство особенно важно тем, что позволяет обеспечить в зоне питания вакуумной ПНК при ее оборудовании насадочным слоем, эквивалентным 10...15 тарелкам, остаточное давление менее 20...30 мм рт. ст. (27...40 гПа) и, как следствие, значительно углубить отбор вакуумного газойля и тем самым существенно расширить ресурсы сырья для каталитического крекинга или гидрокрекинга. Так, расчеты показывают, что при глубоковакуумной перегонке нефтей типа западно-сибирских выход утяжеленного вакуумного газойля 350...690 °С составит 34,1 % (на нефть), что в 1,5 раза больше по сравнению с отбором традиционного вакуумного газойля 350...500 °С (выход которого составляет 24,2 %). С другой стороны, процесс в насадочных колоннах можно осуществить в режиме обычной вакуумной перегонки, но с высокой четкостью погоноразделения, например, масляных дистиллятов. Низкое гидравлическое сопротивление регулярных насадок позволяет «вместить» в вакуумную колонну стандартных типоразмеров в 3...5 раза большее число теоретических тарелок. Возможен и такой вариант эксплуатации глубоковакуумной насадочной колонны, когда перегонка мазута осуществляется с пониженной температурой нагрева или без подачи водяного пара.

Отмеченное выше другое преимущество ПНК — возможность организации высокоплотного жидкостного орошения — исключительно

важно для эксплуатации высокопроизводительных установок вакуумной или глубоковакуумной перегонки мазута, оборудованных колонной большого диаметра. Для сравнения сопоставим потребное количество жидкостного орошения применительно к вакуумным колоннам противоточного и перекрестноточного типов диаметром 8 м (площадью сечения ≈ 50 м²). При противотоке для обеспечения даже пониженной плотности орошения ≈ 20 м³/м²ч на орошение колонны требуется 50×20 = 1000 м³/ч жидкости, что технически не просто осуществить. При этом весьма сложной проблемой становится организация равномерного распределения такого количества орошения по сечению колонны.

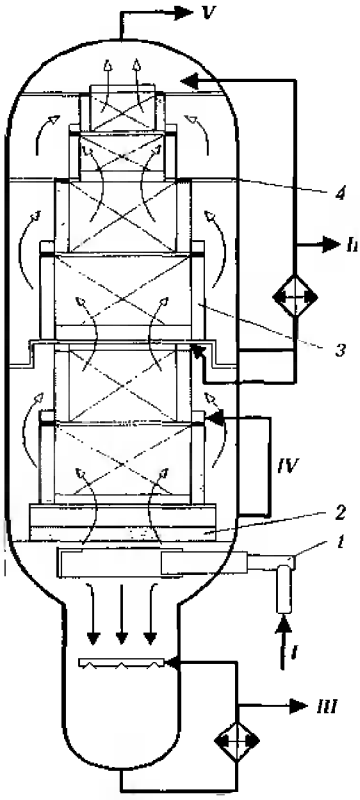


Рис. 3.20. Принципиальная конструкция вакуумной перекрестноточной насадочной колонны АВТ-4 ПО «Салаватнефтеоргсинтез»:
1 — телескопическая трансферная линия; 2 — горизонтальный отбойник; 3 — блок перекрестноточной регулярной насадки квадратного сечения; I — мазут; II — вакуумный газойль; III — гудрон; IV — затемненный газойль; V — газы и пары

В ПНК, в отличие от противоточных колонн, насадочный слой занимает только часть ее горизонтального сечения площадью на порядок и более меньшую. В этом случае для организации жидкостного орошения в вакуумной ПНК аналогичного сечения потребуется 250 м³/ч жидкости, даже при плотности орошения 50 м³/м²ч, что энергетически выгоднее и технически проще.

На рис. 3.20 представлена принципиальная конструкция вакуумной перекрестноточной насадочной колонны, внедренной на АВТ-4 ПО «Салаватнефтеоргсинтез». Она предназначена для вакуумной перегонки мазута арланской нефти с отбором широкого вакуумного газойля – сырья каталитического крекинга. Она представляет собой цилиндрический вертикальный аппарат (ранее бездействующая вакуумная колонна) с расположением насадочных модулей внутри колонны по квадрату. Диаметр колонны 8 м, высота укрепляющей части около 16 м. В колонне смонтирован телескопический ввод сырья, улита, отбойник и шесть модулей из регулярной насадки УГНТУ. Четыре верхних модуля предназначены для конденсации

вакуумного газойля, пятый является фракционирующим, а шестой служит для фильтрации и промывки паров. Для снижения крекинга в нижнюю часть колонны вводится охлажденный до 320 °С и ниже гудрон в виде квенчинга. Поскольку паровые и жидкостные нагрузки в ПНК различны по высоте, насадочные модули выполнены различными по высоте и ширине в соответствии с допустимыми нагрузками по пару и жидкости. Предусмотрены циркуляционное орошение, рецикл затемненного продукта, надежные меры против засорения сетчатых блоков механическими примесями, против вибрации сетки и проскока брызгоуноса в вакуумный газойль.

Давление в зоне питания колонны составило 20...30 мм рт. ст., или 27...40 гПа, а температура верха — 50...70 °С; конденсация вакуумного газойля была почти полной: суточное количество конденсата легкой фракции (180...290 °С) в емкости — отделителе воды — составило менее 1 т. В зависимости от требуемой глубины переработки мазута ПНК может работать как с нагревом его в вакуумной печи, так и без нагрева за счет самоиспарения сырья в глубоком вакууме, а также в режиме сухой перегонки. Отбор вакуумного газойля ограничивался из-за высокой вязкости арланского гудрона и составлял 10...18 % на нефть.

3.3.7. Перекрестноточные насадочные колонны для четкого фракционирования мазута с получением масляных дистиллятов

Перекрестноточные насадочные колонны (ПНК) в зависимости от количества устанавливаемых в них насадочных блоков и, следовательно, от достигаемого в зоне питания глубины вакуума можно использовать в следующих вариантах:

а) вариант глубоковакуумной перегонки с углубленным отбором, но менее четким фракционированием вакуумных дистиллятов, если ПНК оборудованы ограниченным числом теоретических ступеней контакта;

б) вариант обычной вакуумной перегонки, но с более высокой четкостью фракционирования отбираемых дистиллятов, когда ПНК оборудована большим числом теоретических ступеней контакта.

Второй вариант особенно эффективен для фракционирования мазута с получением масляных дистиллятов с более узким температурным интервалом выкипания за счет снижения налегания температур кипения смежных фракций.

На одном из НПЗ России («Орскнефтеоргсинтез») проведена реконструкция вакуумного блока установки АВТМ, где ранее отбор

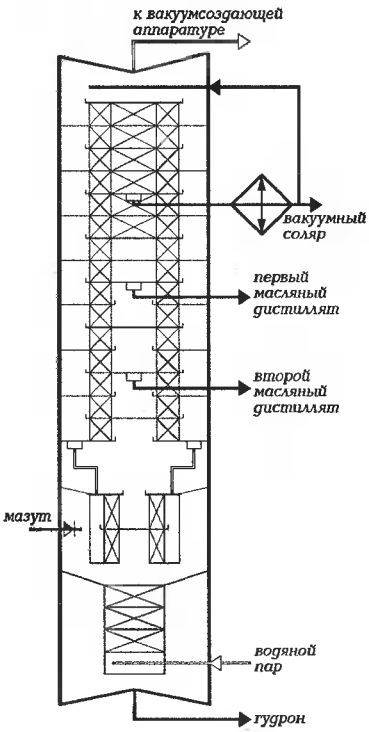


Рис. 3.21. Вакуумная перекресточная насадочная колонна для четкого фракционирования мазута на масляные дистилляты (авторы разработки К. Ф. Богатых и С. К. Чураков)

масляных дистиллятов осуществлялся по типовой двухколонной схеме с двухкратным испарением по дистилляту (см. рис. 3.18*б*) с переводом ее на одноколонный вариант четкого фракционирования мазута в ПНК. Принципиальная конструкция этой колонны представлена на рис. 3.21.

При реконструкции вакуумной колонны было смонтировано 20 перекрестноточных насадочных блоков (из просечно-вытяжного листа конструкции УГНТУ с малым гидравлическим сопротивлением), в т.ч. 17 из которых — в укрепляющей части, что эквивалентно 10,8 теоретическим тарелкам (вместо 5,6 до реконструкции).

При эксплуатации реконструированной установки АВТМ были получены следующие результаты по работе ПНК и качеству продуктов разделения:

Показатели	*До реконструкции*	*После реконструкции*
Производительность, т/ч	46...48	55
Остаточное давление, мм рт. ст:		
на верху колонны	40...70	40...60
в зоне питания	96...126	53...73
Температура, °С:		
сырья	365...375	350...360
верха	165...175	165...175
низа	340...355	340...350
Расход, т/ч:		
верхнего циркуляционного орошения	30...35	30...48
водяного пара	0,5...0,8	0,2...0,42
Число теоретических тарелок в укрепляющей секции	5,6	10,8
Отбор на нефть, % мас.		
I погон	8,6...9,0	10,0...10,4
II погон	9,0...9,5	13,0...15,6

Показатели	*До реконструкции*	*После реконструкции*
Температурный интервал выкипания фракций, °С ($t^{к}_{95\%}...t^{к}_{5\%}$)		
I масляный погон	130...140	100...110
II масляный погон	150...160	105...125
Налегание масляных фракций, °С	70...105	27...60
Температура вспышки, °С:		
I масляный погон	175...178	184...190
II масляный погон	213...217	214...221
гудрон	247...268	260...290
Вязкость при 50 °С, сСт:		
I масляный погон	10,5...14	11,7...17
II масляный погон	35...59	39...60
Цвет, ед. ЦНТ:		
I масляный погон	1,5...2,0	1,5...2,0
II масляный погон	4,5...5,0	3,5...4,5

Как видно из приведенных выше данных, применением ПНК достигается значительная интенсификация процесса вакуумной перегонки на установках АВТМ. По сравнению с типовым двухколонным энергоемким вариантом вакуумной перегонки энергосберегающая технология четкого фракционирования мазута в одной перекрестноточной насадочной колонне имеет следующие достоинства:

— исключается из схемы вакуумной перегонки вторая трубчатая печь и вторая вакуумная колонна со всем сопутствующим оборудованием и вакуумсоздающей системой;
— температура нагрева мазута на входе в ПНК ниже на 10...15 °С;
— расход водяного пара меньше в 2 раза;
— масляные дистилляты имеют более узкий фракционный состав: 100–110 вместо 130...140 °С;
— отбор масляных дистиллятов увеличивается с 18,5 до 25 % на нефть;
— производительность вакуумного блока увеличивается примерно на 10 %.

3.3.8. Особенности технологий фракционирования газоконденсатов

Добыча и переработка газоконденсатного углеводородного сырья но сравнению с нефтью и природным газом является сравнительно новой отраслью нефтегазового комплекса страны. История открытия и эксплуатации ГК в бывшей СССР началась в 1955 г. с Карадагского месторождения в Азербайджане. Затем были открыты газоконденсатные месторождения в Краснодарском (Ахтырско-Бугундырское, Украинское,

Крымское, Калужское и др.), Ставропольском (Северо-Ставропольское, Мелагеидинское. Журавлевское, Русский Хутор и др.) краях, Дагестане, Калмыкии, Ростовской, Астраханской и Оренбургской областях. С 1961 по 1980 гг. были открыты ГК месторождения в Туркмении (всего 38), Узбекистане (52), Казахстане (где наиболее крупное Карачаганакское) и на Украине (Шебелинское, Глебовское и др.), Республике Коми (Вуктыльское). С открытия в 1985 г. Уренгойского месторождения центр запасов ГК переместился в Западную Сибирь. Наиболее крупными в настоящее время являются Ямбургское, Уренгойское. Северо-Уренгойское, Ен-Яхтинское, Песцовое и Заполярное месторождения севера Тюменской области, Бованенковское, Харасавейское, Крузенштерновское на полуострове Ямал, Марковское в Иркутской области и др.

Среди принятых в эксплуатацию имеются газоконденсаты исключительно уникальные но химическому составу. Так, например, ГК Сеноманской залежи Уренгойского месторождения характеризуется низким содержанием общей серы (около 0,01 %), исключительно высокой концентрацией нафтеновых углеводородов (95,7 % мас.) и практически полностью состоит из бензиновых и дизельных фракций.

В последние годы в переработку стали широко вовлекать газовые конденсаты. Основные его запасы находятся в районах Западной Сибири, Европейского Севера и Прикаспийской низменности. В районах добычи выделенный газовый конденсат подвергается стабилизации, при этом из него удаляются фракции C_1–C_4 и частично C_5. Образующийся стабильный газовый конденсат содержит в основном (85 %) бензиновые и дизельные фракции (до 360 °С). Себестоимость добычи газоконденсата в 2...4 раза ниже себестоимости добычи нефти, а при квалифицированном ведении процесса продукты его переработки оказываются примерно в 1,5 раза экономичнее нефтепродуктов. Газовые конденсаты, по сравнению с традиционными нефтями, имеют еще то преимущество, что их переработка позволяет без значительных капитальных затрат существенно повысить глубину переработки нефти и выход моторных топливных фракций от исходного сырья. Основной способ получения топлив заключается в прямой перегонке газового конденсата на отдельные бензиновые и дизельные фракции.

В большинстве случаев бензиновые фракции обладают низкими октановыми числами и подвергаются дополнительному облагораживанию. Керосиновые и дизельные фракции газового конденсата Западной Сибири в основном соответствуют требованиям ГОСТа на товарную продукцию, а в случае получения зимних и арктических сортов топлива их подвергают процессу деперафинизации.

В некоторых случаях из газовых конденсатов Сибири и Дальнего Востока по простейшей технологии получают непосредственно на промыслах дизельное топливо, что крайне важно для обеспечения потребности в нем в труднодоступных отдаленных районах страны. Основная трудность при переработке газового конденсата, добываемого в районах Западной Сибири и Европейского Севера, заключается в обеспечении стабильности его поставок на НПЗ из-за удаленности промыслов от транспортных магистралей. Сложные проблемы возникают при переработке газовых конденсатов и легких нефтей Прикаспийской низменности (Оренбургская, Уральская, Гурьевская и Астраханская области). Характерная особенность химического состава газовых конденсатов — это наличие в них аномально высоких концентраций меркаптановой серы — в пределах 0,1...0,7 % мас., при содержании общей серы до 1,5 %. Этот показатель позволяет выделить сернистые газовые конденсаты и сопутствующие им легкие нефти в особый класс меркаптансодержащего нефтяного сырья, которое недопустимо, однако, смешивать с традиционными нефтями. Ожидаемый объем поставки на НПЗ таких видов сырья (карачаганакский и оренбургский газоконденсаты, жанажольские и тенгизские легкие нефти) до 2000 г. составит около 25 млн т/год. Меркаптансодержашие виды нефтяного сырья требуют более тщательной подготовки на установках их обессоливания и разработки специального комплекса мероприятий для защиты оборудования технологических установок от коррозии. Вследствие высокого содержания в бензинах, керосинах и дизельных фракциях как меркаптановой, так и общей серы они должны подвергаться гидроочистке или демеркаптанизации в процессах типа «Мерокс», основанных на экстракции меркаптанов щелочью и последующей регенерации меркаптидосодержащих щелочных растворов.

Поскольку ГК почти полностью состоят из светлых фракций, во многих случаях выгоднее их перерабатывать по упрощенной относительно НПЗ технологической схеме без вакуумной перегонки. По такой схеме производится переработка ГК на Астраханском газоперерабатывающем заводе (ГПЗ), Ново-Уренгойском заводе переработки ГК (ЗМГК) и Сургутском заводе стабилизации конденсата (ЗСК), где имеются установки по производству моторных топлив (бензина и дизтоплива) и безводородного каталитического риформинга «Петрофакс». На перечисленных выше заводах по переработке ГК осуществляется вначале частичное испарение стабильного ГК в испарителе с последующим фракционированием остатка испарителя в основной ректификационной колонне с боковой отгонной секцией, а паровой фазы —

в отбензинивающей колонне. Исключение составляет технология переработки Карачаганакского ГК на ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», где фракционирование конденсата производят на установке ЭЛОУ-АВТ-4 с некоторыми отличительными от нефтеперегонки особенностями технологии.

Атмосферная перегонка в отбензинивающей колонне К-1. В верхнюю часть *К-1* подают 10...14 % обессоленного ГК непосредственно с блока ЭЛОУ с температурой 70...80 °С, что способствует снижению расхода острого орошения. Остальное количество обессоленного ГК после подогрева в теплообменниках до 160...170 °С направляют в испаритель *И-1*, из которого газовую среду (8...10 %) подают в среднюю часть *К-1*, а остаток *И-1* после дополнительного резерва в теплообменниках до 210...230 °С вводят в нижнюю часть *К-1*.

Атмосферная перегонка в сложной ректификационной колонне К-2. Нагрев остатка *И-1* до температуры 385 °С осуществляют в печи *П-1* с вертикальным расположением радиантных труб, тем самым обеспечивают равномерное распределение паровой и жидкой фаз по сечению трубы без образования эффекта «сухой стенки» с прогаром труб. В *К-2* боковыми погонами отбирают: керосиновую фракцию через отпарную колонну *К-3/1*; легкую дизельную фракцию через *К-3/2*, а тяжелую дизельную фракцию без отпарки. С верха *К-2* выводят тяжелую бензиновую фракцию, которую подвергают совместно с легким бензином *К-1* стабилизации в колонне *К-4*. Для более полной утилизации тепла выводимых потоков применяют циркуляционные орошения под отбором каждого бокового потока и над отбором тяжелой дизельной фракции. В отгонную секцию *К-2* для отпарки мазута подают перегретый водяной пар.

Вакуумную перегонку мазута в колонне К-5 — осуществляют без применения водяного пара при давлении вверху 2,7 кПа (20 мм рт. ст.) и испарительной зоне 4,7 кПа (35 мм рт. ст.). *К-5* запроектирована на перспективу как глубоковакуумная колонна с отбором вакуумного газойля с к. к. 540 °С (однако в настоящее время эксплуатируется в режиме обычной вакуумной перегонки). *К-5* снабжена пятью модулями из ситчатой перекрестноточной насадки. Из *К-5* боковыми погонами без отпарки отбирают дизельную фракцию н. к. — 360 °С и вакуумный газойль 360...500 (540) °С. В колонне применены два циркуляционных орошения — одно на верху *К-5*, второе — в средней части концентрационной зоны. Предусмотрены рециркуляция (либо отбор) затемненной фракции над эвапорационной частью и квенчинг охлажденного в теплообменниках мазута в низ колонны. Температура нагрева мазута в печи

М-2 составляет 390...420 °С. Температуру верха *К-5* поддерживают на уровне около 30 °С, что существенно облегчает работу конденсационно-вакуумсоздающей системы, состоящей из трех паровых эжекторов и емкости-сепаратора закрытого типа.

По результатам 15-суточного опытного пробега установки в режиме глубоковакуумной перегонки Карачаганакского ГК были получены следующие показатели по отборам фракций (% мас. на сырье):

Нестабильный бензин	39,4
Керосиновая фракция	12,9
Дизельная фракция	27,7
Сумма светлых	20,0
Глубоковакуумный газойль	15,2
Гудрон (> 540 °С)	4,3
Газ + потери	0,5
Качество глубоковакуумного газойля	
Содержание фракций до 350 °С	2...3 %
Коксуемость	0,2...0,35 %
Содержание металлов, % мас.:	
ванадия	$6 \cdot 10^{-6}$
никеля	$1 \cdot 10^{-5}$

По качеству глубоковакуумный газойль удовлетворяет требованиям, предъявляемым к сырью процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга.

3.3.9. Фракционирование углеводородных газов нефтепереработки

Процессы газофракционирования предназначены для получения из нефтезаводских газов индивидуальных низкомолекулярных углеводородов C_1–C_6 (как предельных, так и непредельных, нормального или изостроения) или их фракций высокой чистоты, являющихся компонентами высокооктановых автобензинов, ценным нефтехимическим сырьем, а также сырьем для процессов алкилирования и производств метил-трет-бутилового эфира и т.д.

Источником углеводородных газов на НПЗ являются газы, выделяющиеся из нефти на установках АТ, АВТ и образующиеся в термодеструктивных или каталитических процессах переработки нефтяного сырья, а также газы стабилизации нестабильных бензинов (табл. 3.5).

Таблица 3.5 — **Состав газов различных процессов переработки ромашкинской нефти, % мас.**

Компонент	Газы процессов переработки						Сжиженные газы стабилизации			
	АВТ	КР	ГО дизто-плива	ЗК	пиро-лиз	КК	АВТ	КР	КК	ЗК
Водород	–	5,50	–	0,40	16,00	2,50	–	–	–	–
Метан	2,65	12,50	34,00	32,50	34,40	11,00	–	–	–	–
Этилен	–	–	–	4,50	29,30	6,00	–	–	0,12	3,50
Этан	13,32	24,50	24,50	21,50	5,00	8,00	0,80	1,60	0,84	5,00
Пропилен	–	–	–	4,00	10,50	22,00	–	–	23,00	7,50
Пропан	41,29	32,00	20,50	15,00	0,20	12,50	21,70	46,90	7,89	6,60
Изобутилен	–	–	–	2,20	1,30	6,00	–	–	19,81	2,15
н-Бутилен	–	–	–	4,40	1,20	14,00	–	–	18,81	6,60
Изобутан	8,02	11,00	21,00	7,00	–	14,00	14,80	26,20	17,47	12,90
н-Бутан	24,50	14,50	–	8,50	0,50	4,00	48,20	21,10	4,14	15,50
Амилены	–	–	–	–	–	–	–	–	3,07	13,25
Изопентан	5,05	–	–	–	–	–	8,10	2,20	4,43	2,10
н-Пентан	3,27	–	–	–	–	–	3,50	2,00	0,90	11,50
Гексаны и выше	1,90	–	–	–	–	–	2,90	–	0,06	13,00
Примеси	–	–	–	–	1,50	–	–	–	0,09	0,75

В зависимости от химического состава различают предельные и непредельные газы. Предельные углеводородные газы получаются на установках перегонки нефти и гидрокаталитической переработки (каталитического риформинга, гидроочистки, гидрокрекинга) нефтяного сырья. В состав непредельных газов, получающихся при термодеструктивной и термокаталитической переработке нефтяного сырья (в процессах каталитического крекинга, пиролиза, коксования и др.), входят низкомолекулярные моно-, иногда диолефины как нормального, так и изостроения.

Как правило, предельные и непредельные углеводородные газы на НПЗ перерабатываются раздельно вследствие их различного назначения. При фракционировании предельных газов получают следующие узкие углеводородные фракции:

— метан-этановую (сухой газ), иногда этановую, которую используют как сырье пиролиза или в качестве хладоагента на установках глубокой депарафинизации масел и т.д.;

— пропановую, используемую как сырье пиролиза, бытовой сжиженный газ и хладоагент для производственных установок;
— изобутановую, являющуюся сырьем установок алкилирования, производств синтетического каучука;
— бутановую для получения бутадиена или используемую как бытовой сжиженный газ и как компонент автобензинов для регулирования их пусковых свойств;
— изопентановую, которая служит сырьем для производства изопренового каучука и высокооктановым компонентом автобензинов;
— пентановую фракцию – сырье для процессов пиролиза, изомеризации и т.д. Иногда смесь пентанов и более тяжелых углеводородов не разделяют на фракции, а используют как газовый бензин.

На ГФУ непредельных газов из олефинсодержащих потоков выделяются следующие фракции:
— пропан-пропиленовая — сырье процессов полимеризации и алкилирования, нефтехимических производств;
— бутан-бутиленовая – сырье установок алкилирования для производств метилэтилкетона, полиизобутилена, синтетического каучука и др.;
— этан-этиленовая и пентан-амиленовая фракции, используемые как нефтехимическое сырье.

Получаемые на ГФУ фракции углеводородных газов должны по качеству соответствовать техническим условиям на эти нефтепродукты.

До фракционирования углеводородные газы направляются вначале в блоки очистки от сероводорода и осушки.

На нефте- и газоперерабатывающих заводах наибольшее распространение получили следующие физические процессы разделения углеводородных газов на индивидуальные или узкие технические фракции: конденсация, компрессия, ректификация и абсорбция. На ГФУ эти процессы комбинируются в различных сочетаниях.

Компрессия и конденсация — процессы сжатия газа компрессорами и охлаждения его в холодильниках с образованием двухфазной системы газа и жидкости. С повышением давления и понижением температуры выход жидкой фазы возрастает, причем сконденсировавшиеся углеводороды облегчают переход легких компонентов в жидкое состояние, растворяя их. Обычно применяют многоступенчатые (2, 3 и более) системы компрессии и охлаждения, используя в качестве хладоагентов воду, воздух, испаряющиеся аммиак, пропан или этан. Разделение сжатых и охлажденных газов осуществляют в газосепараторах, откуда конденсат и газ направляют на дальнейшее фракционирование методами ректификации или абсорбции.

Абсорбция — процесс разделения газовых смесей, основанный на избирательном поглощении отдельных компонентов сырья жидким поглотителем — абсорбентом. Растворимость углеводородов в абсорбенте возрастает с повышением давления, ростом молекулярной массы и понижением температуры процесса ниже критической температуры абсорбируемого газа.

Абсорбция — обратимый процесс, и на этом основано выделение поглощенного газа из жидкости — десорбция. Сочетание абсорбции с десорбцией позволяет многократно применять поглотитель и выделять из него поглощенный компонент. Для десорбции благоприятны условия, противоположные тем, при которых проводят абсорбцию, то есть повышенная температура и низкое давление. Наилучшим абсорбентом для углеводородных газов являются близкие им по строению и молекулярной массе жидкие углеводороды, например бензиновая или керосиновая фракции.

Ректификация является завершающей стадией разделения углеводородных газов. Особенность ректификации сжиженных газов, по сравнению с ректификацией нефтяных фракций, – необходимость разделения очень близких по температуре кипения компонентов или фракций сырья при высокой четкости фракционирования. Так, разница между температурами кипения этана и этилена составляет 15 °С. Наиболее трудно разделить бутан-бутиленовую фракцию: температура кипения изобутана при нормальном давлении составляет 11,7 °С, изобутилена — 6,9, бутена — 1...6,29, а *н*-бутана — 0,5.

Ректификацию сжиженных газов приходится проводить при повышенных давлениях в колоннах, поскольку для создания жидкостного орошения необходимо сконденсировать верхние продукты колонн в обычных воздушных и водяных холодильниках, не прибегая к искусственному холоду.

Конкретный выбор схемы (последовательности) разделения, температуры, давления и числа тарелок в колоннах определяется составом исходной газовой смеси, требуемой чистотой и заданным ассортиментом получаемых продуктов.

На НПЗ для разделения нефтезаводских газов применяются преимущественно 2 типа газофракционирующих установок, в каждый из которых входят блоки компрессии и конденсации: ректификационный — сокращенно ГФУ и абсорбционно-ректификационный — АГФУ. На рис. 3.22 и 3.23 приведены принципиальные схемы ГФУ для разделения предельных газов и АГФУ для фракционирования жирного газа и стабилизации бензина каталитического крекинга (на схемах не пока-

заны блоки сероочистки, осушки, компрессии и конденсации). В блоке ректификации ГФУ (рис. 3.22) из углеводородного газового сырья сначала в деэтанизаторе *1* извлекают сухой газ, состоящий из метана и этана. На верху колонны *1* поддерживают низкую температуру подачей орошения, охлаждаемого в аммиачном конденсаторе-холодильнике. Кубовый остаток деэтанизатора поступает в пропановую колонну *2*, где разделяется на пропановую фракцию, выводимую с верха этой колонны, и смесь углеводородов C_4 и выше, направляемую в бутановую колонну *3*. Ректификатом этой колонны является смесь бутанов, которая в изобутановой колонне *4* разделяется на изобутановую и бутановую фракции. Кубовый продукт колонны *3* подается далее в пентановую колонну *5*, где в виде верхнего ректификата выводится смесь пентанов, которая в изопентановой колонне *6* разделяется на *н*-пентан и изопентан. Нижний продукт колонны *5* — фракция C_6 и выше — выводится с установки.

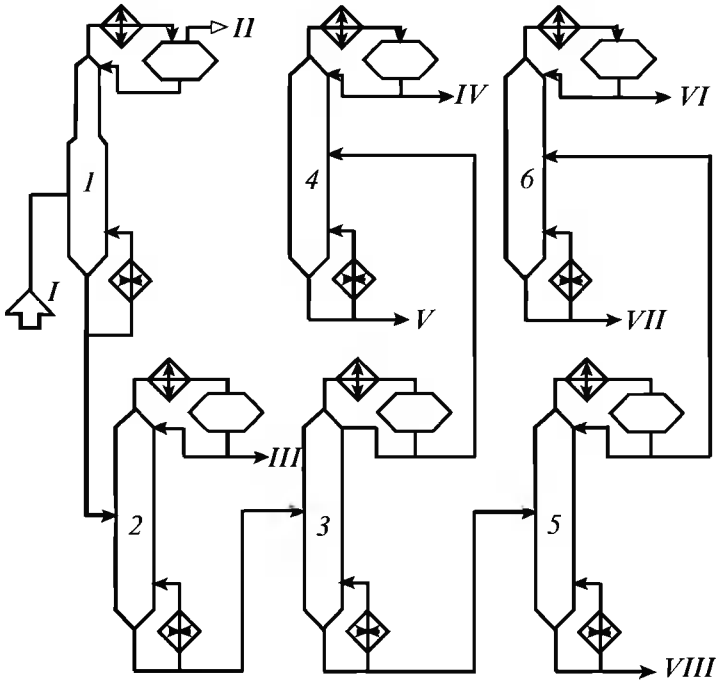


Рис. 3.22. Принципиальная схема газофракционирующей установки (ГФУ):
1 — деэтанизатор; 2 — пропановая колонна; 3 — бутановая колонна; 4 — изобутановая колонна; 5 — пентановая колонна; 6 — изопентановая колонна; I — сырье; II — сухой газ; III — пропановая фракция; IV — изобутановая фракция; V — бутановая фракция; VI — изопентановая фракция; VII — пентановая фракция; VIII — фракция C_6 и выше

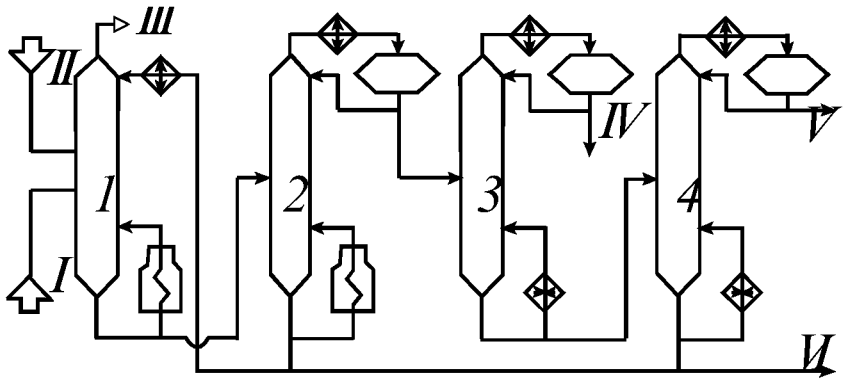


Рис. 3.23. Принципиальная схема абсорбционно-газофункционирующей установки (АГФУ): 1 — фракционирующий абсорбер; 2 — стабилизационная колонна; 3 — пропановая колонна; 4 — бутановая колонна; I — очищенный жирный газ; II — нестабильный бензин; III — сухой газ; IV — пропанпропиленовая фракция; V — бутан-бутиленовая фракция; VI — стабильный бензин

Для деэтанизации газов каталитического крекинга на установках АГФУ (рис. 3.23) используется фракционирующий абсорбер *1*. Он представляет собой комбинированную колонну абсорбер–десорбер. В верхней части фракционирующего абсорбера происходит абсорбция, то есть поглощение из газов целевых компонентов (C_3 и выше), а в нижней — частичная регенерация абсорбента за счет подводимого тепла. В качестве основного абсорбента на АГФУ используется нестабильный бензин каталитического крекинга. Для доабсорбции унесенных сухим газом бензиновых фракций в верхнюю часть фракционирующего абсорбера подается стабилизированный (в колонне 4) бензин. Абсорбер оборудован системой циркуляционных орошений для съема тепла абсорбции (на рис. 3.23 не показана). Тепло в низ абсорбера подается с помощью «горячей струи». С верха фракционирующего абсорбера *1* выводится сухой газ (C_1–C_2), а с низа вместе с тощим абсорбентом выводятся углеводороды C_3 и выше. Деэтанизированный бензин, насыщенный углеводородами C_3 и выше, после подогрева в теплообменнике подается в стабилизационную колонну *2*, нижним продуктом которого является стабильный бензин, а верхним — головка стабилизации. Из нее (иногда после сероочистки) в пропановой колонне *3* выделяют пропан-пропиленовую фракцию. Кубовый продукт пропановой колонны разделяется в бутановой колонне *4* на бутан-бутиленовую фракцию и остаток (C_5 и выше), который объединяется со стабильным бензином.

В табл. 3.6 и 3.7 приведен технологический режим ректификационных колонн установок ГФУ и АГФУ.

Таблица 3.6 — **Технологический режим колонн ГФУ**

Ректификационная колонна*	Давление, МПа	Температура, °С	
		верха	низа
Деэтанизатор (1)	2,6...2,8	25...30	110...115
Пропановая (2)	1,2...1,4	62...68	145...155
Бутановая(3)	2,0...2,2	58...65	110...115
Изобутановая (4)	1,0...1,2	65...70	80...85
Пентановая (5)	0,3...0,4	75...80	120...125
Изопентановая (6)	0,35...0,45	78...85	95...100

* Общее число тарелок — от 390 до 720.

Таблица 3.7 — **Технологический режим колонн АГФУ**

Параметр	Ректификационные колонны			
	1	2	3	4
Давление, МПа	1,35	0,93	1,73	0,59
Температура, °С:				
верха	35	78	44	48
питания	40	150	86	61
низа	130	218	107	106
Число тарелок	60	60	60	60
Флегмовое число	—	2	3	3

Известно, что затраты при ректификации определяются преимущественно флегмовым числом и числом тарелок в колонне. Для близкокипящих компонентов с малой относительной летучестью эти параметры особенно велики. Поэтому из общих капитальных и эксплуатационных затрат на газофракционирование существенная (около половины) часть приходится на разделение фракций i-C_4–$н$-C_4 и i-C_5–$н$-C_5. В этой связи на НПЗ часто ограничиваются фракционированием предельных газов без разделения фракций C_4 и выше.

3.4. Оборудование электрообессоливающих установок

На нефтеперерабатывающих заводах Российской федерации в настоящее время эксплуатируется около 100 электрообессоливающих установок (ЭЛОУ) трех основных типов в зависимости от типа электродегидраторов и их связи с нефтеперегонными установками.

Первый тип — отдельно стоящие ЭЛОУ, построенные в 1940–1950 гг. мощностью 0,6...1,2 млн т/год. Обессоливание нефти осуществляют в одну-две электрические ступени в 12 вертикальных электродегидраторах объемом по 30 м^3 каждый. Нефть нагревается водяным паром. Такие ЭЛОУ не связаны жестко с АВТ, поэтому нефть после подготовки охлаждают и сбрасывают в резервуар, откуда она сырьевым насосом АВТ подается на перегонку.

Второй тип — двухступенчатые ЭЛОУ производительностью 2...3 млн т/год, обычно комбинированные с установками АТ или АВТ. В их состав входят шаровые электродегидраторы объемом 600 м^3 по одному аппарату в ступени. В большинстве случаев нефть подогревается за счет тепла продуктов перегонки нефти, а обессоленная нефть не охлаждается и, минуя промежуточный резервуар, поступает на прием сырьевого насоса АВТ.

Третий тип — двух- или трехступенчатые блоки ЭЛОУ, комбинированные с АТ или АВТ с горизонтальными электродегидраторами, расчитанные на давление до 1,8 МПа и температуру до 160 °С. В отличие от второго типа здесь отсутствует сырьевой насос. Такие блоки входят в состав установок ЭЛОУ-АВТ или АТ мощностью 3...9 млн т/год. Характеристика электродегидраторов приведена в табл. 3.8.

Вертикальные электродегидраторы вследствие их малого объема устанавливают параллельно по 6...12 аппаратов, что усложняет их обслуживание и затрудняет равномерное распределение потоков нефти и воды.

Шаровые электродегидраторы имеют значительно больший объем, но низкое расчетное давление (0,6...0,7 МПа) в них препятствует осуществлению их жесткой связи с перегонными установками. Даже при таком давлении, учитывая большой их диаметр, толщина стенки корпуса составляет 24 мм. Кроме этого, из-за больших габаритов возникают транспортные проблемы при их доставке. Поэтому их сборку и монтаж осуществляют на месте из отдельных сегментов.

Шаровой электродегидратор показан на рисунке 3.24. В нем имеется три сырьевых ввода и соответственно три пары электродов. Расстояние между верхним и нижним электродами 150 мм. Перед входом в первую ступень нефть смешивается с водой непосредственно в трубопроводе. Количество подаваемой воды составляет 10...25 %. Вода в образованной эмульсии растворяет соли. Далее частично обессоленная нефть поступает во вторую ступень, по пути в которую смешивается с водной промывкой. Во второй ступени происходит окончательное обезвоживание и обессоливание. Для обессоливания тяжелой нефти применяют третью ступень

Таблица 3.8 — **Характеристика электродегидраторов**

Показатель	Тип электродегидратора					
	верти-кальный	**шаровой**	**горизонталь-ный**			
			2ЭГ160 (1ЭГ160)	**2ЭГ160/3**	**2ЭГ160-2**	**2ЭГ200-2Р**
Объем, $м^3$	30	600	160	160	160	200
Диаметр, м	3	10,5	3,4	3,4	3,4	3,4
Длина (высота), м	5	—	18,6	18,6	18,6	23,4
Расчетное давление, МПа	0,4...0,6	0,6...0,7	1,8(1,0)	1,8	1,8	1,8
Рабочая температура, °С	90	100	160	160	160	160
Число электродов	2	3 пары	2	3	3	3
Система ввода нефти	В зону между электродами	В зону между электродами	В подэлектродную зону	В зону между нижним и средним электродами	Совместно в зону между нижним и средним электродами и подэлектродную зону	Раздельно в зону между нижним и средним электродами и подэлектродную зону

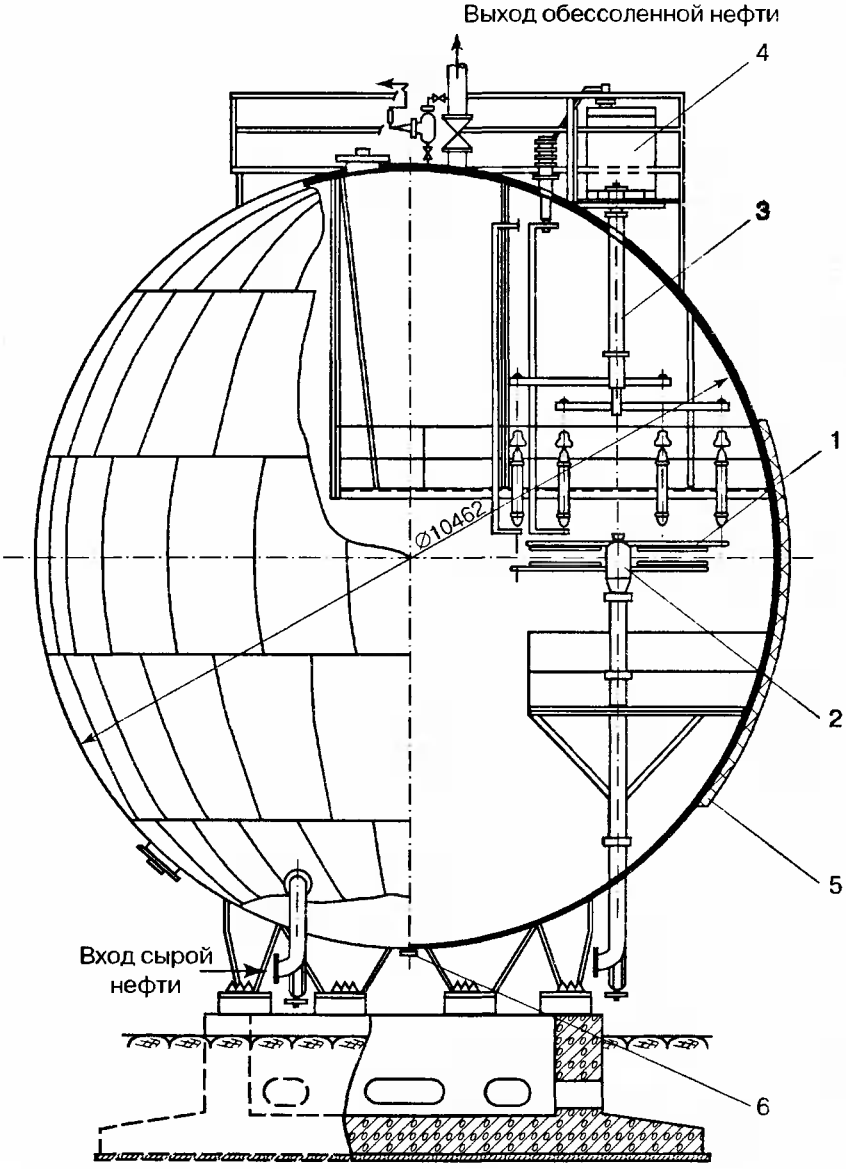


Рис. 3.24. Шаровой электродегидратор емкостью 600 м³:
1 — электроды; 2 — распределительная головка; 3 — устройство для регулирования расстояния между электродами; 4 – трансформатор; 5 – теплоизоляция; 6 — штуцер

Современные блоки ЭЛОУ комплектуются высокоэффективными горизонтальными электродегидраторами, работающими под давлением 1,8 МПа и скомбинированные с установками АВТ и АТ. Горизонтальные электродегидраторы, перечисленные в таблице 3.8, имеют конструктивные отличия по числу и расположению электродов и месту ввода нефти. На рис. 3.25 приведены их модификации, а на рис. 3.26 представлен поперечный разрез типового электродегидратора типа ЭГ.

Для смешения нефти с водой и деэмульгатором применяют смесители различных конструкций. Наиболее распространенным является смесительный клапан, который позволяет регулировать интенсивность перемешивания воды с нефтью в широких пределах. Недостатком его является то, что смешение осуществляется за счет перепада давления на потоке нефти, изменяющегося от 0,05 до 0,2 МПа. Этого недостатка лишен тангенциальный смеситель, показанный на рисунке 3.27. Он устанавливается в технологическом трубопроводе и представляет собой цилиндрическую смесительную камеру с конфузорами на входе и выходе. Степень смешения регулируется перепадом давления на линии подачи воды. Перепад давлений на линии нефти не превышает 0,01 МПа.

Кроме электродегидраторов на установках ЭЛОУ используется различное технологическое оборудование – теплообменные аппараты, промежуточные емкости, запорно-регулирующая и предохранительная арматура, насосные агрегаты, а также электротехническое оборудование (трансформаторы, реактивные катушки и др.).

От степени подготовки нефти для ее дальнейшей переработки во многом зависит надежность работы технологического оборудования, эксплуатируемого в условиях более высоких давлений и температур.

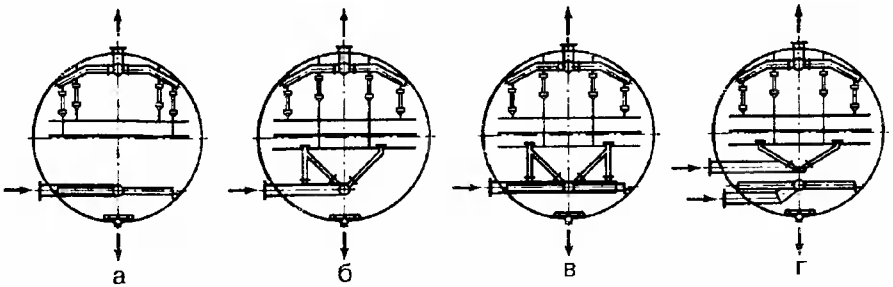


Рис. 3.25. Модификации горизонтальных электродегидраторов:
а — 2ЭГ160; б — 2ЭГ160/3; в — 2ЭГ160-2; г — 2ЭГ160-2М

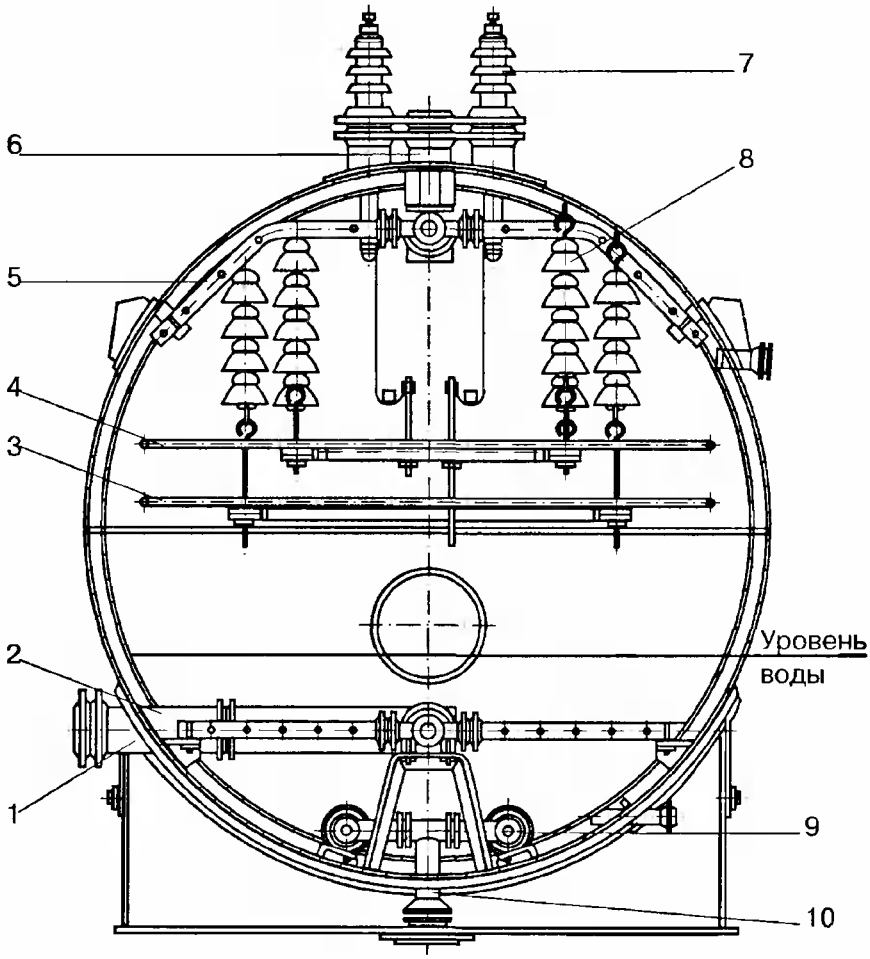


Рис. 3.26. Типовой горизонтальный электродегидратор типа ЭГ:
1 — штуцер для ввода сырья; 2 — нижний распределитель сырья; 3 — нижний электрод; 4 — верхний электрод; 5 — верхний сборник обессоленной нефти; 6 — штуцер вывода обессоленной нефти; 7 — штуцер проходного изолятора; 8 — подвесной изолятор; 9 — дренажный коллектор; 10 — штуцер вывода соленой воды

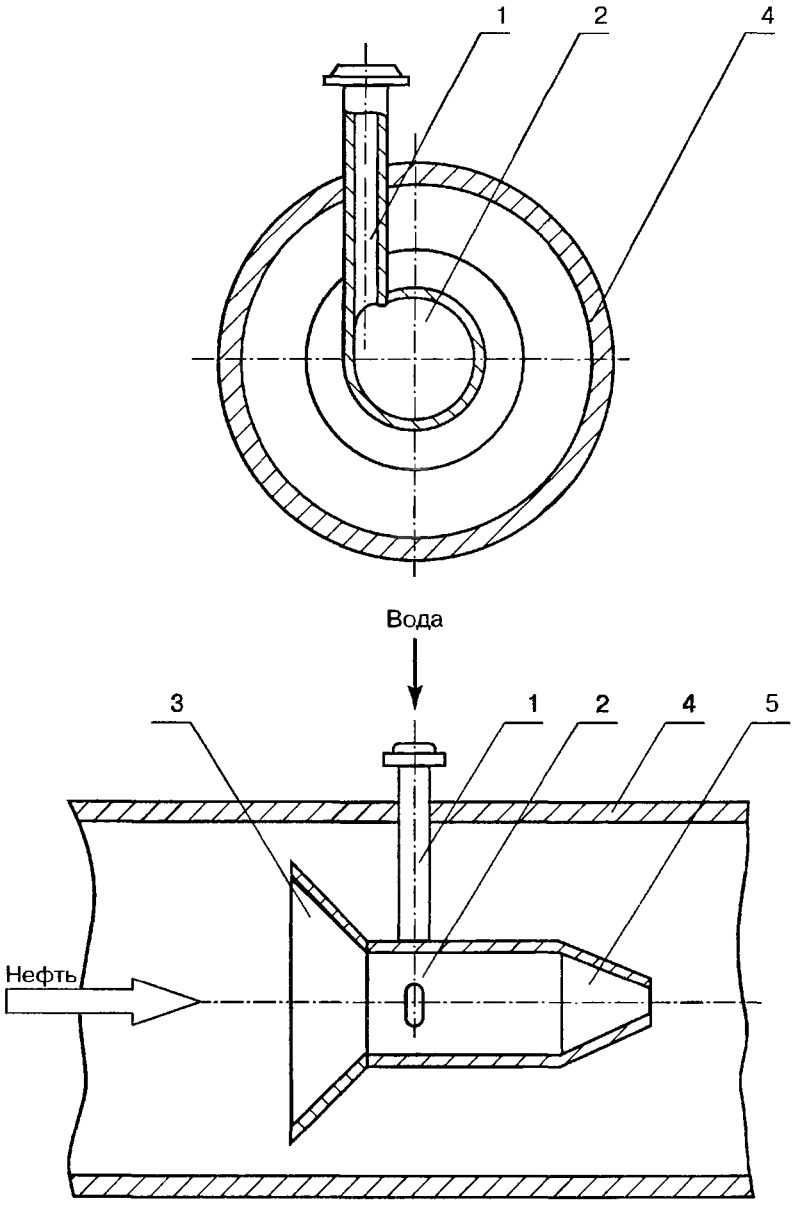


Рис. 3.27. Тангенциальный смеситель:
1 — коллектор для ввода воды; 2 — смесительная камера; 3 и 5 — конфузоры; 4 — трубопровод

3.5. Вакуумсоздающие системы и оборудование

3.5.1. Общие положения

На установках АВТ для создания вакуума в колонных аппаратах используются пароэжекторные вакуум-насосы различных модификаций. Термин «вакуум-насосы» сохранился чисто исторически, речь идет не о насосах, а о компрессорах определенного назначения. Пароэжекторные насосы широко внедрены во многих областях техники. Основной причиной столь широкого применения пароэжекторных вакуумных-насосов является сравнительная простота их конструкции и эксплуатации, связанная с отсутствием движущихся частей, долговечностью, небольшой стоимостью и простотой ремонта. Недостатком пароэжекторных вакуум-насосов, по сравнению с механическими насосами, является низкий коэффициент полезного действия, связанный с большим расходом пара.

В практике фракционирования вакуумной перегонки остатков наметилась тенденция к использованию вместо традиционных пароэжекторных вакуумных систем гидроциркуляционных. Последние более сложные, что обусловлено включением в их схему системы транзита парогазового потока из контура циркуляции рабочего тела. Однако усложнение вакуумсоздающей системы и увеличение в связи с этим капитальных затрат оправдано явными преимуществами ее эксплуатации.

В качестве рабочего тела гидроциркуляционных вакуумных систем используется дизельное топливо, получаемое на самой установке. Отказ от использования в качестве рабочего тела водяного пара приводит к уменьшению сброса химически загрязненных вод. Другое важное преимущество гидроциркуляционных вакуумных систем обусловлено разницей тарифов на водяной пар и электроэнергию.

3.5.2. Конструктивные и технологические особенности пароэжекторных вакуум-насосов установок АВТ

Установки АВТ нефтеперерабатывающих заводов оборудуются пароэжекторными вакуум-насосами. Схема простейшего одноступенчатого пароэжекторного вакуум-насоса, состоящего только из пароструйного эжектора, который создает незначительное разрежение, представлена на рис. 3.28. Для создания более глубокого вакуума применяются несколько последовательно включенных пароэжекторов.

Многоступенчатые пароэжекторные вакуум-насосы снабжаются промежуточными холодильниками (конденсаторами), в которых рабо-

чий пар предыдущих ступеней конденсируется с помощью воды. В результате последующие эжекторы отсасывают и сжимают только неконденсирующиеся газы с незначительным остаточным содержанием водяного пара.

Пароэжекторные вакуум-насосы применяются совместно с конденсаторами. Конденсаторы смешения работают эффективнее и являются более дешевыми, чем поверхностные, однако не могут применяться в случаях, когда в отсасываемой среде содержатся ценные продукты, подлежащие улавливанию, либо вредные (ядовитые) вещества, сбрасывание которых в систему оборотного водоснабжения и водоемы недопустимо и опасно. На пароэжекторные вакуум-насосы с абсолютным давлением у входа от 1 до 160 мм рт. ст., предназначенные для отсасывания воздуха, газов и паров различных жидкостей в технологических процессах химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, распространяются требования, изложенные ниже.

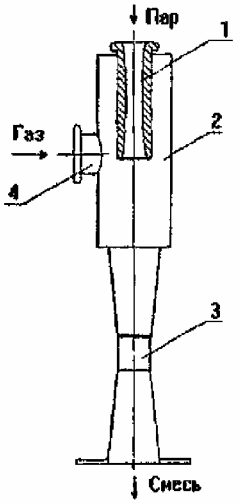


Рис. 3.28. Одноступенчатый пароэжекторный вакуум-насос:
1 — паровое сопло; 2 — головка; 3 — диффузор, 4 — патрубок

Основные параметры пароэжекторных вакуум-насосов должны соответствовать данным таблицы 3.9.

Таблица 3.9 — **Основные параметры пароэжекторных вакуум-насосов**

Диаметр горловины диффузора первой ступени, мм	Номинальное абсолютное давление у входа в вакуум-насос, мм рт. ст.							
	1	2,5	5	10	20	40	80	160
	Количество отсасываемой смеси, кг/ч, не менее							
20	—	—	1	2,5	5	10	20	40
25	—	1	2,5	5	10	16	32	64
32	—	2,5	5	10	16	25	50	100
40	1	5	8	16	25	40	80	160
50	2,5	8	12	25	40	64	125	250
63	5	12	20	40	64	100	200	400
80	8	20	32	64	100	160	320	640
100	12	32	50	100	160	250	500	1000
125	20	50	80	160	250	400	800	—
160	32	80	125	250	400	640	1250	—
200	50	125	200	400	640	1000	—	—

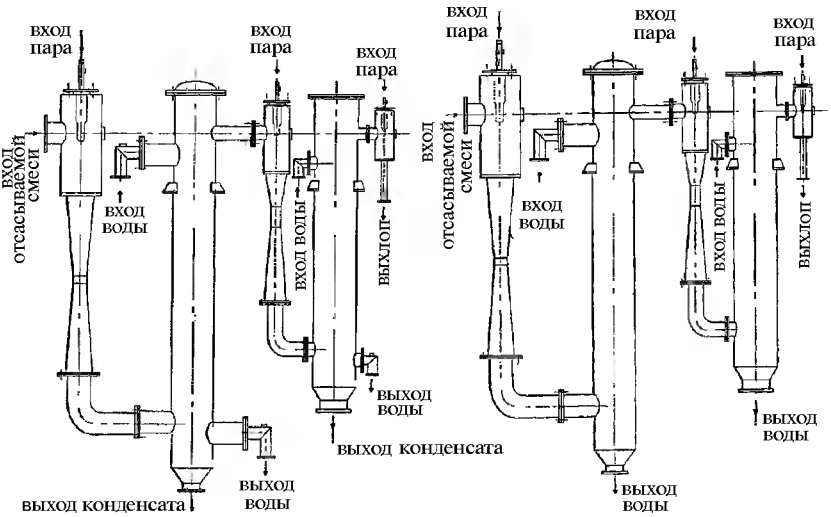


Рис. 3.29. Вакуум-насосы пароэжекторные трехступенчатые с конденсаторами смешения (а) и с поверхностными конденсаторами (б)

Вакуум-насосы в зависимости от свойств отсасываемой среды изготавливаются в вариантах, различающихся по коррозионной стойкости материала (обозначения приведены в табл. 3.10) и по типу конденсаторов (обозначения приведены в табл. 3.11).

Таблица 3.10 — **Обозначения вакуум-насосов по коррозионной стойкости материала**

Материал	Обозначение
Углеродистая сталь или чугун	С
Кислотостойкая сталь типа 12ХI8Н9Т или равноценный по кислотостойкости чугун	Н
Углеродистая сталь или чугун с увеличенной прибавкой на коррозию с отдельными деталями из нержавеющей стали	СН
Кислотостойкая нержавеющая сталь ХI8НI2М2Т	К
Титан и его сплавы	Т
Бронза и другие медные сплавы	М
Пластмасса	В
Сталь или чугун с гуммированными поверхностями	Г
Сталь или чугун с эмалированными поверхностями	Э
Сталь или чугун с освинцованными поверхностями	О
Фарфор или керамика	Ф

Таблица 3.11 — **Обозначения вакуум-насосов по типу конденсатора**

Тип конденсатора	Обозначение
Поверхностный	П
Смешения барометрический	Б

Пример обозначения пароэжекторного вакуум-насоса с поверхностными конденсаторами из углеродистой стали с отдельными деталями из нержавеющей стали, с количеством отсасываемой смеси 400 кг/ч, абсолютным давлением у входа 40 мм рт. ст., абсолютным давлением рабочего пара 1,0 МПа (10 кг/см^2) и содержанием конденсирующихся паров 20 %:

Вакуум-насос ПСН $\frac{400 \times 40}{10 - 20}$.

3.5.3. Требования, предъявляемые к вакуумсоздающим системам и основные тенденции конструктивного оформления вакуум-насосов

К материалам вакуумсоздающей системы на установках АВТ предъявляют следующие требования:

— малое газовыделение;
— химическая стойкость;
— стабильность физических и технологических характеристик;
— надежность;
— малое гидравлическое сопротивление;
— герметичность;
— износостойкость.

В качестве конструкционных материалов промышленных вакуумных установок применяют низкоуглеродистую сталь, легированную сталь, легированный чугун, медь и алюминий.

Детали должны быть изготовлены из прокатной, вальцованной стали, т. к. отливки могут иметь дефекты в виде пор и других несплошностей. Широко применяют легированную сталь, т. к. она устойчива к окислению и коррозии, и при нагреве металла в вакууме не происходит газовыделение.

Коррозия на вакуумных установках вызывается агрессивными агентами: нафтеновыми кислотами, фенолами, сероводородом, меркаптанами, кислородом при высоких температурах; при низких температурах она гораздо слабее. Коррозия нафтеновыми кислотами зависит от кислотности, концентрации и температуры; она начинается при 225...250 °С,

усиливается при 300 °С и снова уменьшается при температуре выше 320 °С. Наиболее опасны нафтеновые кислоты керосиновой и газойлевой фракции. В жидкой фазе коррозия усиливается, т. к. нафтенаты железа, образующиеся на поверхности металла, растворимы в нефтяных фракциях, и не образуют защитной пленки. В паровой фазе нафтеновые кислоты образуют защитную пленку нафтената железа, удерживаемую на поверхности металла.

Нафтеновые кислоты вызывают общую и точечную коррозию печных труб и двойников и секции испарения вакуумной колонны.

При 330...420 °С сероводород и меркаптаны непосредственно взаимодействуют с железом, образуя тонкую пленку сульфида, которая однако не обеспечивает эффективной защиты, так как легко отслаивается из-за большого различия физических свойств пленки и основного металла.

Пропуски газа могут возникнуть в аппаратах из-за коррозии в соединениях трубопроводов. Поэтому во время ремонта установок необходимо проверить качество уплотнительных материалов, которые изготавливаются из паронита и из металлов. В качестве прокладок применяются эластомерные материалы, такие как каучук или более дорогой материал «Viton» в случаях, когда требуется обеспечить низкий уровень газовыделения при нагреве от 100 °С до 200 °С (газовыделение из материалов трубопроводов и уплотнений вакуумсодержащей системы начинается при давлениях порядка 10...4 мм рт. ст. и ниже).

Сернистые соединения вызывают коррозию радиантных труб, трансферной линии, секции однократного испарения тарелок колонны, паровых эжекторов и др.

Гальваническая коррозия происходит в конденсаторах паровых эжекторов, интенсивная атмосферная — в паровых эжекторах. Пар из сопла эжектора может достигать сверхзвуковых скоростей. Если неконденсирующиеся газы и пары агрессивны, то удар струи в горловине эжектора резко усиливает коррозию и эрозию.

Абразивное действие капелек влаги, взвесей, содержащихся в паре, усиливает коррозию. Даже совершенно сухой пар, расширяясь, охлаждается и становится насыщенным.

Особенно интенсивна коррозия внутренней поверхности горловины, где размеры очень важны. Прибавка на коррозии, принятая в расчетах, изменяется в зависимости от условий. Интенсивно коррозирует также колено, соединяющее эжектор с барометрическим конденсатором. В зоне однократного испарения и внизу вакуумная колонна защищена монолитной облицовкой из нержавеющей стали марок 08Х17Н13М2Т или 12Х18Н9. Из этого же металла выполнены и тарелки колонны.

Шлемовая линия — толстостенная труба из углеродистой стали. Кожухотрубчатый пучок конденсатора головного погона — углеродистая сталь.

Условия работы эжекторов по жесткости не уступают ускоренным коррозионным испытаниям.

Паровые сопла изготавливают из нержавеющей стали, но лучше из монеля. Горловину, которая корродирует сильнее, изготавливают из инконеля, монеля или нержавеющей стали, всасывающие камеры — из чугуна. Колено, соединяющее последнюю ступень эжектора с конденсатором, наиболее, подвержено износу, его выполняют из инконеля.

3.5.4. Некоторые аспекты эксплуатации и совершенствования вакуумсоздающих систем

При эксплуатации системы создания вакуума с помощью барометрических конденсаторов смешения на действующих установках АВТ с уходящей водой теряется до 0,80...0,98 % на перерабатываемую нефть дизельной и газойлевой фракции. Неконденсирующиеся газы разложения, в том числе и сероводород, выбрасываются в атмосферу. Частичное растворение сероводорода в воде, подаваемой на конденсацию, вызывает усиленную коррозию труб (от конденсаторов смешения до барометрического колодца, коллектора и линий подачи воды в конденсаторы) и требует создания на НПЗ изолированной третьей барометрической системы оборотного водоснабжения. Замена конденсаторов смешения конденсаторами поверхностного типа позволяет исключить большие потери нефтепродукта, загрязнение сточных вод и воздушного бассейна, поэтому осуществляемый в настоящее время на некоторых заводах переход на новую систему создания вакуума на атмосферно-вакуумных и вакуумных установках заключается в полной замене конденсаторов смешения поверхностными конденсаторами кожухотрубчатого типа.

С целью обеспечения современных технологических, экологических требований к процессу вакуумной перегонки были созданы гидроэжекторные системы, применение которых позволяет сократить потребление водяного пара и объемы сточной воды на установке АВТ до минимума.

Особенностью таких систем является их оснащение жидкостно-газоструйным аппаратом, в качестве рабочего тела которого выступает одна из фракций, получаемых на той же установке АВТ. Теоретические исследования и разработки наиболее системно выполнены фирмами «Техновакуум» и «Технотон», предлагающие оригинальные технологические схемы таких вакуумсоздающих систем.

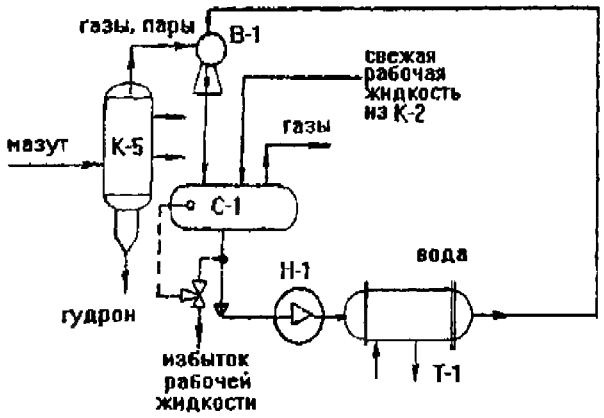


Рис. 3.30. Схема создания вакуума вакуумсоздающей системы фирмы «Техновакуум»

На рис. 3.30 представлена принципиальная схема гидроэжекторной вакуумной системы, разработанной фирмой «Техновакуум».

Газы разложения мазута и пары углеводородов, воды из вакуумной колонны *К-5* поступают в качестве пассивного тела в вакуумсоздающее устройство *В-1*, куда из сепаратора *С-1* насосом *Н-1* через холодильник *Т-1* нагнетается рабочая жидкость (фракция дизельного топлива из атмосферной колонны *К-2*). В результате контакта активного и пассивного тел происходит конденсация паров, сжатие газов разложения до заданного давления 10...20 мм рт. ст. Газожидкостная смесь из *В-1* разделяется в сепараторе *С-1*, избыток рабочего тела отводится из системы, а рабочая жидкость дополнительно обновляется свежей дизельной фракцией. Таким образом, создается замкнутый контур рабочего тела, полностью исключаются использование водяного пара и в максимальной степени снижается объем загрязненных промышленных стоков.

Вакуумсоздающая система, разработанная фирмой «Технотон», принципиально отличается от приведенной выше, и это связано с применением двухступенчатой или трехступенчатой гидроэжекторной системы, в которой используются принципы вихревого эжектирования парогазовых систем рабочей жидкостью. Принципиальная схема такой гидроэжекторной системы дана на рисунке 3.31.

Газы разложения мазута, пара углеводородов, воды из вакуумной колонны *К-5* поступают в струйный или вихревой эжектор *В-1* и далее во вихревой эжектор *В-2*. Рабочим телом этих эжекторов является дизельная фракция (или вакуумный газойль), откачиваемая из сепаратора *С-1* насосом *Н-1* через фильтры *Ф-1*, *Ф-2* в оба эжектора одновременно. Поток рабочей жидкости после эжектора *В-2* подается в циклонный газоотделитель *Ц-1* и далее охлаждается в *Т-1* и возвращается в сепаратор *С-1*. Потоки газов, выводимые из *Ц-1*, также подаются в сепаратор *С-1* для отделения растворенных газов и далее отводятся в печь для дожига. Как и в предыдущем случае, осущест-

вляется вывод избытка рабочей жидкости и подача свежей дизельной фракции (или вакуумного газойля). В табл. 3.12 приведены сравнительные характеристики двух вакуумсоздающих систем – пароэжекторной и гидроэжекторной.

Сопоставление эксплуатационных параметров показывает безусловные преимущества гидроэжекторной системы, которые заключаются в снижении остаточного давления на верху колонны до 15...30 мм. рт. ст., увеличении выхода вакуумного газойля в 1,5 раза, сокращении потребления водяного пара до минимума, снижении объемов и загрязненности сточных вод. Вместе с тем гидроэжекторные системы отличаются от пароэжекторных намного большим потреблением электроэнергии и необходимостью использования высоконапорных насосов.

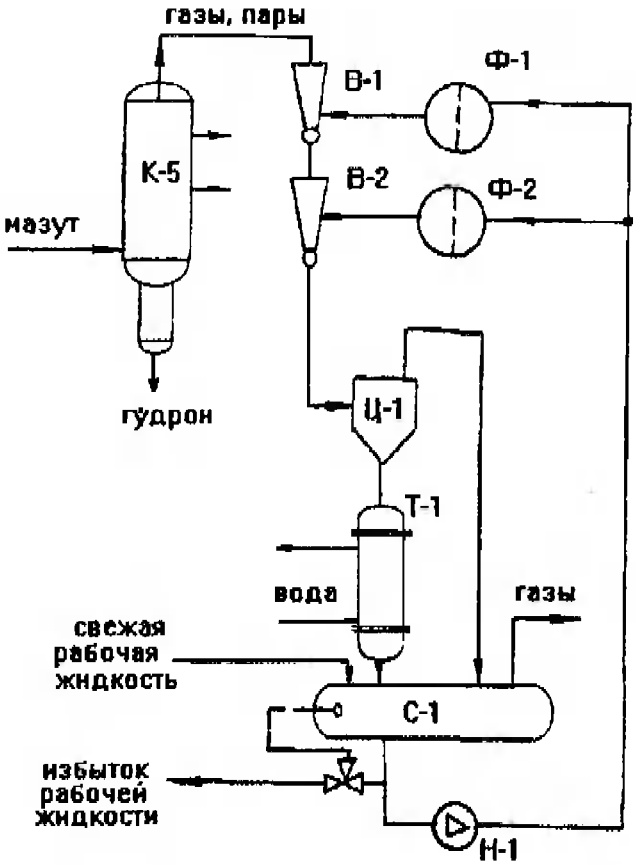


Рис. 3.31. Принципиальная схема двухступенчатой гидроэжекторной системы «Технотон»

Таблица 3.12 — **Характеристика систем**

Параметры	Пароэжекторная система	Гидроэжекторная система
Расход мазута, $м^3$/ч	255...270	264...282
Остаточное давление на верху *К-5*, мм рт. ст.	40...60	15...30
Температура, °С: низа колонны верха колонны	 350...355 150...170	 350...360 110...120
Отбор вакуумного газойля, т/сут	1221	1815
Содержание в гудроне фракций до 500 °С, %	25	18
Расход водяного пара на эжектор, т/год	4814	—
Содержание H_2S в стоках , мг/л	150	5

Реализация возможностей снижения вакуума в ректификационной колонне должна сочетаться с необходимостью такого оформления технологии. Часто на НПЗ вслед за модернизацией вакуумсоздающих систем следует полная замена массообменных элементов (тарелок на насадочные устройства), в результате достигается максимальный эффект в виде улучшения качества масляных фракций (сужение пределов выкипания до 40...50 °С) либо осуществляется производство остаточных дорожных битумов, получаемых без процесса окисления, т. е. непосредственно в вакуумной колонне в виде кубового продукта.

Вакуумсоздающие системы на установках АВТ являются важными узлами, от эффективной работы которых зависит глубина переработки мазутов и качество получаемых продуктов.

Глава 4

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

Введение

Назначение, классификация, основные показатели, сорта, требования к качеству смазочных масел изложены в п. 1.3.6.

Практически любое смазочное масло представляет собой масляную основу — базовое масло, в которое вводят присадки разного функционального назначения.

Масляная основа нефтяных смазочных масел представляет собой сложную смесь высококипящих углеводородов с числом углеродных атомов 20...60 (молекулярной массы 300...750), выкипающих в интервале 300...650 °С. Сырьем для их производства является мазут, а главным процессом — вакуумная перегонка, в результате которой получают узкие масляные фракции (от 1 до 4) и гудрон. В этих фракциях содержатся: парафиновые углеводороды (алканы нормального и изостроения); нафтеновые углеводороды (цикланы), содержащие пяти- и шестичленные кольца с парафиновыми цепями разной длины; ароматические углеводороды (арены моно- и полициклические); гибридные углеводороды, а также смолисто-асфальтеновые вещества и серо-, азот- и кислородсодержащие гетероорганические соединения. В исходных масляных фракциях нефти содержатся компоненты, составляющие основу базовых масел, и так называемые нежелательные компоненты, ухудшающие физико-химические и эксплуатационные свойства товарных масел, такие как смолисто-асфальтеновые, полициклические ароматические и высокомолекулярные парафиновые углеводороды. Поэтому технология производства базовой основы смазочных масел основана на избирательном удалении из масляных фракций нежелательных углеводородов при максимально возможном сохранении компонентов, обеспечивающих требуемые физико-химические и эксплуатационные свойства конечных товарных масел.

Методы удаления нежелательных компонентов, то есть очистки масляных фракций, делятся на химические и физические.

При химической очистке используют реагенты (щелочь, кислоту, водород), химически взаимодействующие с удаляемыми компонента-

ми. Наиболее старыми, но до сих пор используемыми методами являются сернокислотная и щелочная очистки. В процессе сернокислотной очистки из исходного сырья удаляются преимущественно смолисто-асфальтеновые вещества и полициклические ароматические углеводороды. Кислые вещества, остающиеся в очищенном масле после удаления кислого гудрона, удаляют обработкой водным раствором щелочи или контактированием с отбеливающими землями. При гидрогенизационных методах очистки требуемое качество масел достигается химическим преобразованием нежелательных компонентов сырья в углеводороды нужной структуры.

Физические методы очистки масел предусматривают разделение масляной фракции на две части без изменения химического строения углеводородов исходного сырья.

Из массообменных процессов фракционирования многокомпонентных смесей в производствах смазочных масел наибольшее распространение получили ***экстракционные процессы, основанные на использовании различной растворимости углеводородов в растворителях***. В этих процессах фракционирование масляного сырья осуществляется не по температурным пределам кипения, а по химическому углеводородному составу. Одни групповые химические компоненты сырья хорошо растворяются в выбранном для данного экстракционного процесса растворителе, а другие, наоборот, плохо или совсем не растворяются.

В последние годы в технологии производства базовых масел все более широкое применение находят гидрокаталитические процессы, такие как гидроочистка, гидрокрекинг, гидроизомеризация, гидродепарафинизация. В этих процессах улучшение качества смазочных масел достигается не удалением нежелательных компонентов, а химическим преобразованием их в высокоиндексные низкозастывающие углеводороды с низким содержанием гетероатомов под действием водорода и катализаторов при повышенных температурах и давлениях (см. гл. 8).

4.1. Основные понятия и определения экстракционных процессов

Целевое назначение экстракционных процессов масляных производств – удаление из исходного сырья низкоиндексных и коксогенных компонентов, таких как смолисто-асфальтеновые и полициклические углеводороды, а также высокоплавких парафинов, ухудшающих низкотемпературные свойства товарных масел. В производстве нефтяных смазочных масел применяются следующие 3 типа экстракционных процессов: деасфальтизация гудронов, селективная очистка деасфаль-

тизированных гудронов и масляных дистиллятов и депарафинизация экстрактивной кристаллизацией.

Из технологических параметров экстракционных процессов наибольшее значение имеют температура экстракции, соотношение растворитель : сырье (кратность растворителя) и являющаяся функцией этих параметров критическая температура растворения.

Критическая температура растворения (КТР). При смешении сырья с растворителем при постоянной температуре вначале происходит полное растворение растворителя в сырье. При дальнейшем увеличении кратности растворителя образуется дисперсная (гетерогенная) система, состоящая из двух фаз: одна из них – дисперсионная среда, представляющая собой растворитель с растворенными компонентами, а другая — дисперсная фаза — нерастворенные компоненты с растворителем. При значительной кратности растворителя может происходить полная растворимость сырья.

При неизменной кратности растворителя с повышением температуры увеличивается содержание растворенных компонентов сырья и при достижении определенной температуры, называемой КТР, и выше этой температуры сырье полностью смешивается с растворителем, образуя гомогенную, то есть однофазную систему. Кривая растворимости масляного сырья в растворителях может быть различной в зависимости от качества сырья и типа растворителя. На рис. 4.1 представлена в качестве примера типичная кривая растворимости масляного дистиллята парафинистой нефти в фурфуроле: внутри этой кривой находится область существования двух фаз, вне ее — область полной взаимной растворимости.

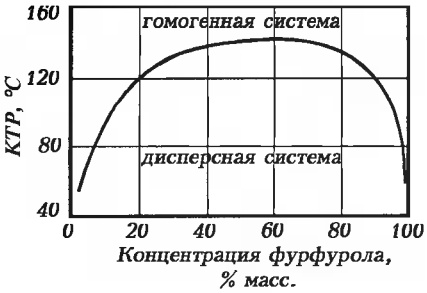


Рис. 4.1. Зависимость КТР для системы «масло из парафинистой нефти — фурфурол»

Разделение исходного сырья на групповые химические компоненты при помощи экстракции может быть осуществлено лишь при условии образования дисперсной системы, что обеспечивается соответствующим выбором температуры экстракции и кратности растворителя.

Разделение образующихся фаз осуществляется по разности их плотностей в экстрактных аппаратах (преимущественно в противоточных колоннах тарельчатого, насадочного или роторного типа) и путем фильтрации.

В масляных производствах после отгонки растворителей из обеих фаз получают полупродукты под следующими названиями:

	Из дисперсионной среды	***Из дисперсной фазы***
Деасфальтизация	*деасфальтизат*	*асфальтит*
Селективная очистка	*экстракт*	*рафинат*
Депарафинизация кристаллизацией	*депарафинизат*	*гач или петролатум*

Растворяющая способность и избирательность растворителя — два основных эксплуатационных свойства, которые являются решающими при выборе эффективного растворителя для экстракционных процессов.

Растворяющая способность — показатель, характеризующий абсолютную растворимость компонентов масляных фракций в определенном количестве растворителя. Общепринятой единой методики для определения растворяющей способности растворителей до сих пор нет. Принято этот показатель оценивать:

1) по выходу растворенного компонента сырья при одинаковой кратности растворителя;
2) по значению КТР при одинаковой кратности растворителя;
3) количеством растворителя, необходимым для извлечения одного и того же растворенного компонента сырья.

Из приведенных ниже в качестве примера сопоставительных данных видно, что из двух растворителей большей растворяющей способностью обладает нитробензол, имеющий при постоянном расходе растворителя меньшую КТР и обеспечивающий больший выход растворенного компонента, а также одинаковый выход растворенных компонентов при в 4,5 раза меньшем расходе растворителя по сравнению с анилином.

Растворитель	**Расход растворителя, % мас.**	**КТР, °С**	**Выход растворенных компонентов, % мас.**
Анилин	200 200	56 34	20,8 48,8
Анилин Нитробензол	200 45		15 15

Избирательность (селективность) характеризует способность растворителя растворять только компоненты определенной структу-

ры сырья, что позволяет четко разделять исходное сырье на отдельные групповые химические компоненты.

Для оценки избирательной способности растворителей в настоящее время также нет единой методики. Об избирательности растворителя можно судить по разности (градиенту) таких показателей, как плотность, индекс вязкости, коэффициент преломления или анилиновая точка.

Применительно к процессам селективной очистки масел пользуются коэффициентом распределения K, определяемым из соотношения объемных концентраций извлекаемых компонентов в экстракте ($C_{экс}$) и рафинате ($C_{раф}$) : $K = C_{экс} / C_{раф}$.

Для характеристики избирательности растворителя для этого же процесса можно пользоваться уравнением А. З. Биккулова:

$$Избирательность = (А_{экс} - Б_{раф}) / (А_{раф} - Б_{экс}),$$

где $А_{экс}$, $А_{раф}$ и $Б_{экс}$, $Б_{раф}$ — содержание в экстракте и рафинате соответственно ароматических и парафино-нафтеновых углеводородов.

Показатели избирательности могут быть использованы только для сравнения растворителей при их выборе для тех или иных целей, но непригодны при расчетах экстракционных процессов.

Как правило, растворяющая и избирательная способности растворителей антибатны, и обычно рост одного показателя ведет к снижению другого. Поэтому при выборе растворителя приходится принимать компромиссные решения.

Растворяющая способность и избирательность для каждого растворителя не являются постоянными и зависят как от технологических условий экстракционных процессов, так и от химического состава сырья.

Требования к растворителям. В качестве избирательных растворителей предложено большое количество различных органических и неорганических соединений, однако сложный комплекс требований, предъявляемых к экстрагентам, ограничивает возможность использования многих из них для промышленных экстракционных процессов.

Промышленные экстрагенты должны обладать прежде всего следующими эксплуатационными свойствами:

— оптимальной растворяющей способностью и высокой избирательностью в достаточно широком интервале температур (эти показатели обусловливают выход и качество целевых продуктов);
— низкими теплотой испарения и температурой кипения по сравнению с сырьем, что позволяет уменьшить энергетические затраты на регенерацию растворителей;

— достаточно высокой разностью плотностей с исходным сырьем и низкой вязкостью для облегчения процесса разделения гетерогенных фаз образующейся дисперсной системы.

Кроме того, они должны быть дешевыми и недефицитными, а также удовлетворять следующим экологическим требованиям:

— иметь высокие химическую и термическую стабильности;
— быть нетоксичными, взрыво- и пожаробезопасными;
— не вызывать коррозии аппаратуры.

Растворителям отдельных экстракционных процессов предъявляется дополнительно ряд специфических требований. Так, растворители процессов депарафинизации кристаллизацией должны:

— иметь низкую температуру застывания, чтобы не кристаллизоваться при температуре депарафинизации и не забивать фильтровальную ткань;
— обеспечивать минимальную разность между температурами застывания депарафинизата и конечного охлаждения смеси растворителя с сырьем;
— способствовать образованию крупных кристаллов твердых парафинов, обеспечивающих хорошее фильтрование.

Растворители процессов деасфальтизации должны:

— обладать хорошей коагулирующей способностью;
— иметь не слишком низкую температуру кипения для проведения процесса экстракции при пониженных давлениях;
— не растворять или плохо растворять смолисто-асфальтеновые углеводороды нефтяных остатков.

Определенное значение имеют также поверхностное натяжение, теплоемкость, критические температура и давление и другие показатели растворителей.

Из анализа вышеприведенных требований к качеству экстрагентов можно констатировать, что практически невозможно рекомендовать универсальный растворитель для всех видов сырья и для всех экстракционных процессов. В этой связи приходится довольствоваться узким ассортиментом растворителей для отдельных экстракционных процессов. Так, в процессах деасфальтизации гудронов широко применялись и применяются низкомолекулярные алканы, такие как этан, пропан, бутан, пентан и легкий бензин, являющиеся слабыми растворителями, плохо растворяющими смолисто-асфальтеновые соединения нефтяных остатков. В процессах селективной очистки масляных дистиллятов и деасфальтизатов применялись сернистый ангидрид, анилин, нитробензол, хлорекс, фенол, фурфурол, крезол и N-метилпирролидон.

В процессах депарафинизации кристаллизацией наибольшее применение нашли ацетон, бензол, толуол, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, дихлорэтан, метиленхлорид.

Типы экстракционных аппаратов. Процессы экстракций отличаются в конкретных случаях используемыми растворителями и технологическими параметрами, но подчиняются общим закономерностям массообменных процессов и осуществляются в типовых аппаратах, называемых экстракторами.

Эффективность экстрактора при прочих равных условиях зависит от совершенствования контактирования исходной жидкой смеси и растворителя, а также от четкости разделения полученной гетерогенной смеси. Большая поверхность контакта достигается диспергированием одной из жидких фаз, а четкость разделения (расслоения) — обособленными гравитационными отстойниками, совмещением специальных расслаивающих устройств со смесительными в одном корпусе или созданием центробежных сил.

К экстракторам предъявляют также ряд других требований: высокая удельная производительность, простота и надежность конструкции, малая металлоемкость, низкий расход энергии и др. Поиски оптимального экстрактора обусловили появление многочисленных конструкций этого аппарата, из которых наибольшее применение в производстве масел получили колонные экстракторы непрерывного противоточного контактирования фаз.

В качестве критерия эффективности экстракторов преимущественно используют, как и в ректификационных колоннах, ***число теоретических тарелок***, которое определяют путем сравнения кривых зависимости разности показателей качества (коксуемости, преломления, анилиновой точки, вязкости и др.) исходного сырья и продукта экстракции методом периодического противотока.

По сравнению с ректификацией в экстракционных процессах для получения целевого продукта заданного качества с его отбором, близким к потенциальному, требуется значительно меньшее число теоретических тарелок. Так, в экстракционных процессах масляных производств считается вполне достаточным 5...7 теоретических тарелок.

В зависимости от типа растворителя экстракторы подразделяются на следующие два типа: с верхней и нижней подачей растворителя.

Экстракторы 1-го типа применяются в тех случаях, когда используют более плотный, по сравнению с сырьем, растворитель, как, например, фенол, фурфурил, N-метилпирролидон и др.

Экстракторы 2-го типа с нижней подачей более легкого, чем сырье, растворителя применяют в процессах деасфальтизации пропаном, бутаном или легким бензином.

В настоящее время в производствах смазочных масел эксплуатируются экстракционные колонны разных поколений: от старых насадочных (с кольцами Рашига) до тарельчатых с более эффективными контактными устройствами или экстракторов с регулярными насадками. В последние годы находят применение экстракторы типа роторно-дисковых контакторов и центробежные.

4.2. Теоретические основы экстракционных процессов очистки масел

Несмотря на то что явление растворимости одних веществ в других известно давно (более ста лет) и нашло широкое практическое применение в различных процессах химической технологии, количественной теории для расчета экстракционных процессов до сих пор нет. А в работах Дж. Гильдебранда, В. К. Семенченко, И. И. Шахпаронова, П. А. Золотарева и других разработаны качественные основы теории растворимости и предложены полуэмпирические критерии для подбора оптимального растворителя.

Физико-химическую сущность, механизм и количественные закономерности экстракционных процессов в настоящее время большинство отечественных и зарубежных исследователей трактуют с позиций молекулярной теории растворов.

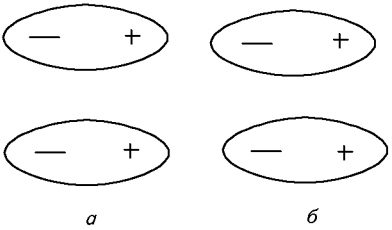
4.2.1. Основы молекулярной теории растворов

В соответствии с современной молекулярной теорией растворов фазовое состояние химических веществ определяется двумя противоположно действующими факторами: с одной стороны, межмолекулярным взаимодействием, обусловливающем потенциальную энергию молекул, и, с другой — тепловым движением, которое определяет их кинетическую энергию.

Природа сил межмолекулярного взаимодействия в растворах углеводородов. Согласно современным представлениям о межмолекулярном взаимодействии, в растворах диэлектриков (в частности, в растворах углеводородов) действуют силы Ван-дер-Ваальса (трех типов) и водородные связи.

Ориентационное взаимодействие. Когда молекулы жидкости или растворителя и сырья обладают полярностью, то есть дипольным

моментом (дипольный момент молекулы равен произведению заряда на расстояние между центрами тяжести зарядов), то между различными частями молекул, несущими электрический заряд, в зависимости от взаимного их расположения (ориентации) возникают либо силы отталкивания (положение *а*), либо силы притяжения (положение *б*). Так, положение *а*, отвечающее взаимному отталкиванию обоих концов молекул, будет неустойчивым. Наоборот, положение *б*, при котором усиливается взаимное притяжение между молекулами жидкости (или молекулами растворителя и сырья), будет более вероятным и устойчивым. Ориентационные силы притяжения тем больше, чем больше дипольные моменты взаимодействующих молекул. Эти силы межмолекулярного взаимодействия являются функцией температуры: чем выше температура, тем сильнее тепловое движение молекул и тем труднее им взаимно ориентироваться. Ориентационное взаимодействие обратно пропорционально расстоянию между диполями в шестой степени (r^{-6}), следовательно, оно короткодействующее. Ориентационному взаимодействию в среде полярных растворителей в большей степени подвержены гетероорганические соединения масляного сырья.



Индукционное взаимодействие. Установлено, что растворители, обладающие значительным дипольным моментом, способны индуцировать дипольный момент у молекул асимметричной и слабоасимметричной структуры. Следовательно, индуцированию подвержены как полярные, так и некоторые неполярные углеводороды масляного сырья. Поляризации подвержены в большей степени полициклические ароматические углеводороды, у которых ароматические кольца слабо экранированы нафтеновыми циклами и короткими алкильными цепями (то есть голоядерные). Под влиянием электростатического поля растворителя в таких молекулах масляной фракции возникает деформация внешнего электронного слоя, что приводит к неравномерному распределению зарядов на отдельных участках молекул. В результате неполярная молекула временно превращается в индуцированный диполь. Молекулы с индуцированным дипольным моментом подвергаются далее ориентационному взаимодействию и переходят в раствор полярного растворителя. Индукционные силы взаимодействия зависят от силы электростатического поля полярной молекулы, то есть от значения дипольного момента и химической природы неполярных моле-

кул, а именно – от способности их поляризоваться. Индуцированный дипольный момент μu пропорционален напряженности поля E, то есть $\mu u = aE$, где a характеризует степень поляризуемости индуцированной молекулы.

Сила индукционного взаимодействия, как и у ориентационного, обратно пропорциональна r^6, поэтому оно также короткодействующее. Поскольку температура не влияет на поляризуемость, индукционное взаимодействие, в отличие от ориентационного, не зависит от температуры.

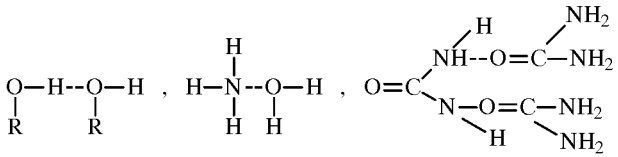
Дисперсионное взаимодействие. Молекулы не могут находиться в состоянии покоя даже при температуре абсолютного нуля, поэтому в процессе движения электронов в отдельные моменты времени распределение зарядов может стать несимметричным, то есть может образоваться такая конфигурация, в результате которой молекула приобретает мгновенный дипольный момент. Эти быстро меняющиеся (виртуальные) диполи создают вокруг молекулы электрическое поле, которое индуцирует в соседних молекулах дипольные моменты. Это приводит, в свою очередь, к появлению постоянно возобновляющихся сил притяжения, что обусловливает взаимную ориентацию неполярных молекул. Следовательно, природа дисперсионного взаимодействия тоже дипольная и поэтому сила этого взаимодействия обратно пропорциональна r^6. Энергия дисперсионного взаимодействия также не зависит от температуры.

Дисперсионное взаимодействие проявляется при взаимодействии не только неполярных, но и полярных молекул и является наиболее универсальным по сравнению с остальными силами межмолекулярного взаимодействия.

На дисперсионное взаимодействие приходится главная часть сил притяжения многих полярных молекул. Так, вычисленная энергия когезии метилэтилкетона при 40 °С состоит на 8 % из энергии ориентационного, на 14 % — индукционного и на 78 % — дисперсионного взаимодействия. Следовательно, на растворение любых компонентов нефтяного сырья в растворителях любой природы преобладающее влияние оказывает дисперсионное взаимодействие.

Водородная связь. Атом водорода в соединениях с кислородом, азотом, фтором, хлором, иногда серой и фосфором обладает способностью связывать не один, а два атома этих элементов. С одним из них водород связывается прочной химической (ковалентной) связью, а с другим — менее прочной, так называемой водородной связью. Возможность образования такой Н-связи обусловливается тем, что атом водорода содержит всего один электрон; отдав свой единственный электрон для

образования прочной химической связи, ядро водорода с диаметром в тысячи раз меньше диаметров остальных атомов приобретает способность подойти исключительно близко к другим атомам молекул, не вызывая при этом сил отталкивания, и вступать во взаимодействие с их электронами. Прочность Н-связи зависит от свойств тех атомов, между которыми находится атом водорода, и обычно составляет 8–40 кДж/моль против 8–12 кДж/моль обычной Ван-дер-Ваальсовой связи (но на порядок слабее ковалентной связи).



Высокая ассоциация молекул спиртов R–OH, образование гидратов аммиака, кристаллическое состояние карбамида обусловливаются образованием водородной связи:

Водородная связь объясняет аномально высокие температуры кипения и плавления ряда веществ, аномальную диэлектрическую проницаемость и не соответствующую строению молекул растворимость. Различают два вида водородной связи: межмолекулярную и внутримолекулярную. В первом случае атом водорода связывает два атома, принадлежащих разным молекулам (например, растворителям и масляному сырью), во втором случае оба атома принадлежат одной и той же молекуле. Образование водородной связи наиболее вероятно при пониженных температурах; с повышением температуры водородные связи ослабляются или рвутся вследствие усиления теплового движения молекул.

4.2.2. Классификация растворителей

По способности растворять групповые химические компоненты нефтяного сырья органические и некоторые неорганические растворители можно классифицировать на две группы.

К первой группе относятся ***неполярные растворители***, не обладающие дипольным моментом, межмолекулярное взаимодействие которых с растворяемым осуществляется за счет дисперсионных сил. Неполярными (или слабополярными) растворителями являются низкомолекулярные жидкие или сжиженные алканы, бензол, а также соединения с очень небольшим дипольным моментом — толуол, четыреххлористый углерод, этиловый эфир, хлороформ и т.д.

Таблица 4.1 — **Физико-химические свойства избирательных растворителей**

Растворитель	Формула	Молекулярная масса	Дипольный момент, D	Плотность, г/см³	Температура, °С (при атмосферном давлении)		Критические		Энтальпия испарения при температуре кипения, кДж/кг	Вязкость кинематическая, сСт
					кипения	плавления	температура, °С	давление, МПа		
Пропан	C_3H_8	44	0	0,582 (–42)	–42,07	– 187,6	96,85	4,21	420,68	0,35 (–40)
н-Бутан	C_4H_{10}	58	0	0,579 (20)	–0,5	–138,3	152	3,87	385,6	0,345 (0)
н-Пентан	C_5H_{12}	72	0	0,626 (20)	36,1	–129,7	196,9	3,35	358	0,382 (20)
Бензол	C_6H_6	78	0	0,879 (20)	80,1	5,53	289,4	4,93	395,45	0,74 (20)
Толуол	$C_6H_5CH_3$	92	0,37	0,867 (20)	110,6	–94,99	320,4	4,23	362,64	0,68 (20)
Ацетон	$(CH_3)_2CO$	58	2,85	0,791 (20)	56,2	–95,5	235,6	4,75	521,61	0,735 (20)
Метилэтилкетон	$CH_3COC_2H_5$	72	2,8	0,805 (20)	79,6	–86,4	–	–	443,93	0,52 (20)
Фурфурол	$C_5H_4O_2$	96	3,57	1,159 (20)	161,7	–38,7	396	5,43	450,55	0,907 (38)
Фенол	C_6H_5OH	94	1,7	1,071 (25)	181,2	40,97	419	6,05	446,23	3,8 (45)
N-метил–пирролидон	C_4H_9COH	99	4,09	1,033 (20)	204	–24	451	4,78	493,1	–

Ко второй группе относятся полярные растворители с высоким дипольным моментом. Взаимодействие полярных растворителей с растворяемым веществом носит смешанный характер и складывается из дисперсионного эффекта и ориентационного, причем последний часто является преобладающим. Полярными растворителями, широко применяемыми при очистке масел, являются фенол, фурфурол, крезолы, N-метилпирролидон, ацетон, метилэтилкетон и другие.

Некоторые физико-химические свойства растворителей, применяемых в процессах очистки масел, приведены в табл. 4.1.

4.2.3. Растворяющие и избирательные свойства растворителей

Различный механизм межмолекулярного взаимодействия в экстракционных системах обусловливает различающиеся между собой растворяющие и избирательные способности у неполярных и полярных растворителей.

Классификация растворителей по признаку полярности их молекул не случайна. Именно полярность растворителей и, следовательно, соотношение составляющих Ван-дер-Ваальсовых сил, обусловливающих межмолекулярные взаимодействия в экстракционных системах, предопределяет растворяющие и избирательные свойства экстрагентов.

Основная составляющая Ван-дер-Ваальсовых сил в неполярных растворителях — дисперсионная. Дисперсионное взаимодействие — наиболее универсальный тип межмолекулярных взаимодействий, который проявляется вне зависимости от полярности молекул и потому преимущественно отражает растворяющие свойства растворителей. Электростатическая же составляющая (ориентационная + индукционная) Ван-дер-Ваальсовых сил предопределяет преимущественно избирательные свойства полярных растворителей. Следовательно, растворяющая и избирательная способности полярных растворителей будут обусловливаться соотношением электростатических и дисперсионных составляющих межмолекулярных взаимодействий.

Неполярные и слабополярные растворители характеризуются тем, что притяжения между молекулами растворителя и экстрагируемого вещества (компонента) происходят за счет дисперсионных сил. Поскольку дисперсионное взаимодействие зависит не от полярности, а главным образом от поляризуемости молекул, и оно оказывает преобладающее влияние по сравнению с другими составляющими межмолекулярного взаимодействия, ***неполярные растворители являются более универсальными по растворяющей способности, но относительно менее селективными***. Причем избирательность

неполярных растворителей проявляется в первую очередь по молекулярной массе углеводородов и только затем по групповому химическому составу.

При обычных температурах неполярные и слабополярные растворители, например низкомолекулярные алканы, бензол и толуол, смешиваются с жидкими углеводородами масляных фракций в любых соотношениях по закономерностям идеальных растворов независимо от их химического строения. Избирательное же действие неполярных растворителей проявляется главным образом при экстракции (кристаллизацией) твердых углеводородов (высокомолекулярных парафинов и церезинов) при низких температурах, а также в отношении смол и асфальтенов при температурах, близких к критическим температурам растворителей (не путайте с КТР экстракции).

У твердых углеводородов масляных фракций растворимость в неполярных растворителях ограниченная, и она зависит от молекулярной массы как углеводородов, так и растворителя, а также от температуры растворения (экстракции). С повышением молекулярной массы растворяемых твердых углеводородов (следовательно, и температуры плавления) она падает, а с повышением температуры экстракции растет, и при температуре плавления растворяемых углеводородов они смешиваются с растворителем неограниченно, подобно прочим жидким углеводородам (рис. 4.2). Растворимость твердых углеводородов в низкомолекулярных алканах зависит от молекулярной массы последних, причем эта зависимость экстремальна (рис. 4.3). Поэтому при растворении масляных фракций, содержащих углеводороды с высокой температурой плавления, образование истинных растворов возможно не при всяких температурах и соответственно не при всяких соотношениях с неполярным растворителем любой молекулярной массы. В тех случаях, когда температура растворения ниже температуры плавления твердых углеводородов, последние независимо от их химического строения будут выделяться из растворителя в виде кристаллов и тем интенсивнее, чем выше их концентрация и молекулярная масса и чем ниже температура кипения растворителя.

Следовательно, неполярные растворители при низких температурах растворяют углеводороды масляных фракций избирательно в зависимости от их температуры плавления. Эта закономерность углеводородов обусловливает возможность использования неполярных растворителей для целей депарафинизации кристаллизацией масляных рафинатов, выделения нафталина, разделения ксилолов и т. д. Следует отметить, что для этих целей могут применяться и некоторые поляр-

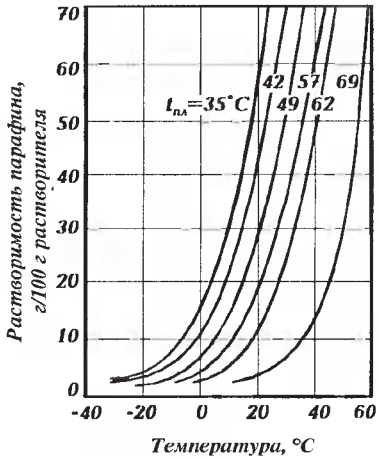


Рис. 4.2. Зависимость растворимости парафинов с различной температурой плавления в сжиженном пропане от температуры

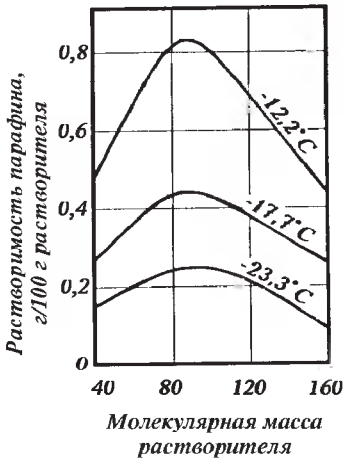


Рис. 4.3. Изменение растворимости парафинов ($t_{пл}$ = 50°С) в углеводородных растворителях различной молекулярной массы

ные растворители, например ацетон, метилэтилкетон или их смеси с неполярными растворителями, в среде которых проявляется аналогичная избирательность растворимости твердых углеводородов.

Низкая растворимость твердых углеводородов объясняется тем, что они, имея трехмерную упорядоченную структуру, обладают высоким уровнем энергии связи между молекулами. Введение в систему растворителя, хотя и ослабляет межмолекулярное взаимодействие, но оно, особенно при низких температурах, может оказаться недостаточным для полного разрушения кристаллической структуры и перевода твердых углеводородов в раствор.

Установлено, что при экстракции неполярными экстрагентами при ***температурах вблизи критического состояния растворителей*** также проявляется избирательная растворимость высокомолекулярных углеводородов масляных фракций. Обусловливается это тем, что с приближением температуры экстракции к критической происходит резкое снижение плотности растворителя и соответственное ослабление прочности связей между молекулами растворителя и растворенных в нем углеводородов. В то же время силы дисперсионного взаимодействия между молекулами самих углеводородов при этом практически не изменяются. В результате при определенных температурах внутримолекулярные силы углеводородов могут превысить межмолекулярные силы взаимодействия между растворителем и углеводородами и последние выделяются в виде дисперсной фазы. При этом, поскольку энергия дисперсионного взаимодействия является функцией от

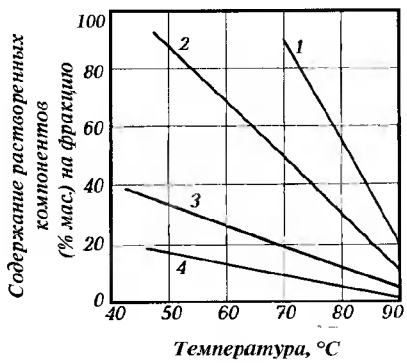


Рис. 4.4. Зависимость растворимости смол и углеводородов различного строения в пропане от температуры:
1 — нафтено-парафиновые (n_D^{20} = 1,49);
2 — легкие ароматические (n_D^{20} = 1,49...1,53;
3 — тяжелые ароматические (n_D^{20} > 1,53);
4 — смолы

молекулярной массы молекулы, в первую очередь из раствора выделяются наиболее высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые соединения, затем по мере повышения температуры — углеводороды с меньшей молекулярной массой. При температурах, превышающих критическую, из раствора выделяются все растворенные в нем соединения независимо от молекулярной массы и химической структуры углеводородов (рис. 4.4). Наблюдающаяся при этом избирательность разделения по химическому строению молекул является следствием различия сил межмолекулярного взаимодействия углеводородов сырья. Так, силы взаимного притяжения молекул парафиновых и нафтеновых углеводородов значительно слабее, чем ароматических и смол. Поэтому при одинаковых молекулярных массах парафино-нафтеновые углеводороды легче переходят в слой неполярного растворителя, чем ароматические и смолы или асфальтены, тем самым достигается определенная избирательность разделения и по химическому строению молекул.

Из табл. 4.1 видно, что критическая температура у алканов повышается при переходе от пропана к бутану и далее пентану. У метана и этана критические температуры значительно ниже, однако у них слишком низкие температуры кипения, что обусловливает необходимость проведения жидкофазного процесса экстракции при высоких давлениях. В этой связи для целой деасфальтизации нефтяных остатков в качестве растворителя преобладающее применение получил сжиженный пропан.

Таким образом, неполярные растворители при температурах вблизи критической избирательно растворяют высокомолекулярные углеводороды масляных фракций и разделяют их прежде всего по молекулярной их массе, только затем по их химическому строению.

Следует отметить, что в процессах деасфальтизации пропан выступает не только как избирательный растворитель, но и одновременно как коагулятор смолисто-асфальтеновых веществ. Известно, что асфальтены в нефтяных остатках присутствуют только в коллоидном состоянии.

При этом дисперсионной фазой являются асфальтены, а дисперсионной средой — масла, в т. ч. полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья. В разбавленных растворах, в которых растворитель, как, например, пропан, не обладает способностью растворять асфальтены, имеет место коагуляция последних. С точки зрения коагулирующей способности, алканы с молекулярной массой меньше, чем у пропана (этан, метан), превосходят пропан. Однако они требуют, как было указано выше, проведения процесса деасфальтизации при чрезмерно высоких давлениях.

Растворяющие и избирательные свойства полярных растворителей обусловливаются, как указывалось ранее, энергией и соотношением дисперсионных и электростатических составляющих Ван-дер-Ваальсовых сил.

Как известно, полярность у органических веществ обусловливается наличием в их молекулах функциональных групп, таких как алкильные ($-C_nH_{2n+1}$), гидроксильные ($-OH$), карбонильные ($>C=O$), карбоксильные ($-COOH$), эфирные ($-O-$), аминные ($-NH_2$), иминные ($>NH$), нитрильные ($>N-$), нитрогруппы ($-NO_2$) и др.

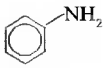
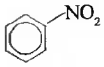
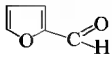
На растворяющую способность полярных растворителей существенное влияние оказывают тип, количество и место расположения функциональных групп, способность их образовывать водородные связи, а также молекулярная масса и химическая структура (ациклическое или циклическое строение, изомерия, симметричность и др.) основной (ядерной) части их молекул. Так, бензол, имеющий симметричную молекулярную структуру, не обладает дипольным моментом, в то время как толуол и ксилолы, содержащие метильные группы, относятся к типу полярных (слабополярных) растворителей. В молекулах полярных растворителей, таких как фенол, анилин и нитробензол, имеются соответственно гидроксильная, аминная и нитрогруппы.

По результатам многочисленных исследований, установлены следующие основные закономерности по влиянию химической структуры молекул полярных растворителей на их растворяющую способность (РС) (табл. 4.2):

1) у растворителей с моноциклической молекулярной структурой с одной функциональной группой РС растет симбатно их дипольным моментам;
2) у растворителей с ациклической структурой с одной и той же функциональной группой РС повышается с увеличением длины алкильной цепи независимо от значений их дипольных моментов (за счет увеличения доли дисперсионных сил);

3) наличие в молекуле растворителя второй и более функциональных групп снижает его РС (как у фурфурола и N-метилпирролидона);
4) наличие в молекуле полярного растворителя функциональных групп, способных образовывать водородные связи, всегда приводит к снижению их РС.

Таблица 4.2 – **Влияние химической структуры молекул полярных растворителей на их растворяющую способность**

Растворитель	Формула	Дипольный момент, D	КТР, °С	Выход растворенного компонента, % мас.
Анилин		1,51	96,2	
Фенол		1,70	79,4	
Нитробензол		4,23	66,6	
Фурфурол		3,57	42,0	
Диметилкетон	$(CH_3)_2CO$	2,85	54,4	
Диэтилкетон	$(C_2H_5)_2CO$	2,72	–42,0	
Метилбутилкетон	$CH_3(CO)C_4H_9$	2,16	–53,0	
Этанол	C_2H_5OH			0
н-Бутанол	C_4H_9OH			71
н-Гексанол	$C_6H_{13}OH$			89
н-Октанол	$C_8H_{17}OH$			100

На ***избирательную способность*** полярных растворителей также влияют величина дипольного момента и особенности их молекулярной структуры. Исследования показали, что у органических соединений одного и того же класса, различающихся только функциональной группой, избирательная способность увеличивается с ростом дипольного момента их молекул. Такая закономерность характерна как для ароматических, так и для алифатических растворителей. Функциональные группы по их влиянию на избирательную способность растворителя располагаются в следующей последовательности:

$$NO_2 > CN > CO > COOH > OH > NH_2$$

Введение в состав алифатического растворителя второй функциональной группы (в отличие от растворяющей способности) повышает избирательность, причем группа, не способная образовывать водородную связь, – более эффективно, по сравнению с группой с водородной связью (например, –OH и $-NH_2$ группы).

По степени влияния химической структуры основной цепи молекул на избирательную способность растворителей с одинаковой функциональной группой установлена следующая последовательность: тиофеновое кольцо > бензольное кольцо > фурановое кольцо > алифатическая цепь.

Растворимость углеводородных компонентов масляных фракций в полярных растворителях зависит как от растворяющей способности последних, так и от химического состава, прежде всего способности молекул сырья поляризоваться под действием электрического поля молекул растворителя. При идентичных условиях в полярных растворителях лучше всех растворяются полярные компоненты сырья, то есть смолы и другие неуглеводородные компоненты; в этом случае наряду с ориентационными проявляются и дисперсионные силы межмолекулярного взаимодействия. Углеводородные компоненты сырья являются преимущественно неполярными или слабополярными соединениями и растворяются в полярных растворителях в результате взаимодействия постоянных диполей молекул растворителя с индуцированными диполями молекул углеводородов.

Наибольшим значением средней молекулярной поляризации характеризуются ароматические углеводороды, наименьшим – парафиновые, а нафтеновые занимают промежуточное положение. Вследствие этого ароматические углеводороды имеют самые низкие значения КТР в полярных растворителях, а парафиновые — самые высокие. По растворимости углеводородных компонентов масляных фракций в полярных растворителях установлены следующие закономерности:

1) самую высокую растворимость имеют ароматические углеводороды;
2) с ростом числа колец в молекуле углеводорода сырья растворимость резко возрастает;
3) с увеличением длины алкильных цепей растворимость снижается;
4) при одинаковом числе атомов углерода в кольцах нафтеновых и ароматических углеводородов растворимость последних значительно выше;
5) самую низкую растворимость имеют нормальные парафиновые углеводороды;

6) растворимость твердых углеводородов в полярных (как и в неполярных) растворителях ниже, чем жидких;
7) растворимость всех компонентов масляных фракций в полярных растворителях растет с повышением температуры.

Для получения высокоиндексных масел с достаточно высоким выходом большое значение имеет оптимальное сочетание растворяющей способности и избирательности полярных растворителей. В ряде случаев возникает необходимость улучшить одно из этих свойств без ухудшения другого. С этой целью к основному растворителю добавляют небольшое количество другого, улучшающего одно из свойств первого. Для снижения растворяющей способности основного растворителя в качестве антирастворителя в промышленных условиях часто применяют воду. Однако вода обладает тем недостатком, что из-за высокой теплоты испарения требует больших затрат энергии при регенерации растворителя. Кроме того, добавка воды не всегда приводит к увеличению избирательности смешанного растворителя.

В промышленной практике, например при депарафинизации масел, для повышения растворяющей способности основного растворителя (кетонов) широко используют бензол и толуол. Однако при этом одновременно снижается избирательность смешанного растворителя.

Таким образом, использование смешанных растворителей в экстракционных процессах позволяет регулировать их растворяющую и избирательную способности.

Выбор растворителей для промышленных экстракционных процессов очистки масляного сырья значительно облегчается тем обстоятельством, что удаление нежелательных компонентов масел осуществляют путем последовательной (ступенчатой) экстракции: вначале проводят деасфальтизацию и обессмоливание гудронов (I ступень), затем деароматизацию деасфальтизата и масляных дистиллятов (II ступень) и далее депарафинизацию рафинатов (III ступень). Следовательно, целевым назначением каждой ступени экстракции становится извлечение только одного компонента, а не сразу всех нежелательных компонентов масляного сырья, для чего, естественно, значительно легче подобрать оптимальный растворитель.

4.3. Технология процесса пропановой деасфальтизации гудрона

Назначение процесса — удаление из нефтяных остатков смолисто-асфальтеновых веществ и полициклических ароматических углеводородов с повышенной коксуемостью и низким индексом вязкости.

Традиционным сырьем процессов деасфальтизации является остаток вакуумной перегонки нефтей — гудрон. Свойства гудронов ряда «маслянистых» нефтей приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3 — **Выход и основные свойства масляных фракций отечественных нефтей**

Показатель	Нефть						
	волгоградская (жирновская)	пермская	туймазинская	ромашкинская	мангышлакская	усть-балыкская	самотлорская
Маловязкие дистилляты							
Пределы отбора, °С	330...400	300...400	300...400	300...400	300...400	320...400	340...400
Выход на нефть, %	16,2	18	15...17	15...17	16,3	13,3	12
Вязкость при 50 °С, сСт	8	7,3	7,4	7,2	6	7,7	8
Температура плавления, °С	7,5	15	14	13	23	10	8
Содержание серы, %	—	0,72	1,6	1,7	0,1	1,4	1,1
Дистилляты средней вязкости							
Пределы отбора, °С	400...480	400...500	400...450	400...450	400...450	400...450	400...450
Выход на нефть, %	16	7,6	8	8,4	10	7	8,7
Вязкость при 100 °С, сСт	6,5	5,4	6	6,3	5,1	5,5	5,2
Температура плавления, °С	29...31	32	34	34	37	27	23
Содержание серы, %	0,45	0,82	1,6	1,9	0,4	1,6	1,35
Вязкие дистилляты							
Пределы отбора, °С		450...500	450...500	450...490	450...480	450...490	450...480
Выход на нефть, %		7,2	6	6,6	6,7	6,3	4,8
Вязкость при 100 °С, сСт		9,1	9,4	9,9	7,1	7,8	8,9
Температура плавления, °С		40	39	39	50	31	30
Содержание серы, %		0,9	1,8	2	0,57	1,9	1,55
Гудроны							
Начало кипения, °С	480	500	500	490	480	490	480
Выход на нефть, %	23,5	17,9	27	30	36,3	35,7	18,2
Вязкость условная при 100 °С	12...14	13...15	80	90	38	39	23
Коксуемость, %	8...9	–	12	16...18	11,6	17...20	11
Содержание серы, %	1,3	1,4	2,6	3	0,73	3,07	2,18

Целевым продуктом являются деасфальтизаты, используемые для выработки остаточных масел (табл. 4.4), и побочным — асфальты, служащие сырьем для производства битумов или компонентами котельных топлив.

Таблица 4.4 — **Свойства деасфальтизатов одноступенчатой пропановой деасфальтизации, полученных на опытных установках**

Нефть	Вязкость при 100 °С, сСт	Коксуемость, %	Температура, °С		Содержание серы, %
			плавления	вспышки	
Волгоградская	22...25	0,8...1,2	43...45	270	0,4...0,5
Пермская	21...22	1,0...1,1	45...47	300	0,6
Туймазинская	20...23	0,9...1,2	48	270	1,8...2,0
Ромашкинская	21...23	1,0...1,2	52	270	2,3
Усть-балыкская	21	1,1	49	260	1,8
Самотлорская	20...21	1	44	280	1,7
Мангышлакская	18...19	0,65	65	255	0,2

В зависимости от вида сырья и условий деасфальтизации температура размягчения по КиШ асфальтов составляет от 27...30 до 39...45 °С. При использовании двухступенчатой деасфальтизации и применении в качестве сырья гудронов глубоковакуумной перегонки этот показатель составит 50...64 °С.

Процесс деасфальтизации гудронов в мировой нефтепереработке применяют при производстве не только высоковязких остаточных масел, но и компонентов сырья для каталитического крекинга и гидрокрекинга.

Растворители. На большинстве промышленных установок масляных производств применяют пропан 95...96%-й чистоты. В состав технического пропана (получаемого обычно из установок алкилирования) входят примеси этана и бутанов. Допускается содержание этана не выше 2 % мас. и бутанов не более 4 % мас. При повышенных концентрациях этана в техническом пропане, хотя и улучшаются избирательные свойства растворителей, повышается давление в экстракционной колонне и системе регенерации. При избыточном содержании бутанов за счет повышения растворяющей способности растворителя ухудшается качество деасфальтизата (возрастают коксуемость и вязкость, ухудша-

ется цвет). Особенно нежелательно присутствие в пропане олефинов (пропилена и бутиленов), снижающих его селективность, вследствие чего возрастает содержание смол и полициклических ароматических углеводородов в деасфальтизате.

В последние годы в связи с внедрением в производство масел процессов гидрокрекинга, в которых происходит снижение вязкости остатка, возникла необходимость в получении деасфальтизатов повышенной вязкости – 30 сСт и более при 100 °С. Для получения таких деасфальтизатов применяют растворитель с повышенной растворяющей способностью — смесь пропана и до 15% бутана или изобутана (последний предпочтительнее в силу более высокой избирательности).

В процессах деасфальтизации нефтяных остатков, целевым назначением которых является получение максимума сырья для последующей глубокой топливной переработки, чаще всего применяют бутан, пентан или их смеси с пропаном, а также легкий бензин.

4.3.1. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов пропановой деасфальтизации

Качество сырья. Требуемое качество деасфальтизата обеспечивается регулированием технологических параметров процесса и фракционного состава сырья деасфальтизации на стадии вакуумной перегонки мазута.

При недостаточно четкой вакуумной перегонке мазута получающийся гудрон содержит большое количество фракций, выкипающих до 500 °С. Низкомолекулярные углеводороды, содержащиеся в остаточном сырье, более растворимы в пропане в области предкритических температур, чем высокомолекулярные фракции. Растворяясь в пропане, они действуют как промежуточный растворитель, повышая благодаря наличию в их молекулах длинных парафиновых цепей дисперсионную составляющую Ван-дер-Ваальсовых сил и тем самым растворяющую способность растворителя по отношению к высокомолекулярным и полициклическим углеводородам и смолам. Кроме того, при деасфальтизации облегченного масловязкого остатка возрастает температура образования двухфазной системы, приближаясь к критической температуре пропана. В результате ухудшаются показатели деасфальтизата по коксуемости и вязкости (табл. 4.5). При деасфальтизации более концентрированных остатков получающийся деасфальтизат характеризуется более низкой коксуемостью, лучшим цветом, меньшим содержанием метал-

лов (ванадия и никеля), серы и т.д. При этом в силу низкого потенциального содержания ценных масляных фракций выход деасфальтизата, естественно, ниже, чем при переработке облегченных остатков. Однако чрезмерная концентрация остатка вакуумной перегонки также нецелесообразна, поскольку при этом помимо снижения отбора целевого продукта значительно повышается вязкость деасфальтизата, что не всегда допустимо.

Таблица 4.5 — **Результаты деасфальтизации остатков различного фракционного состава из грозненской парафинистой нефти**

Исходный продукт	Выход исходного продукта, % мас., от нефти	Выход деасфальтизата, % мас., от исходного продукта	Свойства деасфальтизата		Свойства смолисто-асфальтеновых веществ	
			вязкость при 10 °С, сСт	коксуемость, %	пенетрация при 25°С	температура размягчения, °С
Мазут > 350°С	52	80	6,2	1,9	3	63
Концентрат > 450°С	27	62	23,6	1,48	4	62
Гудрон > 550°С	20	53	31,6	1,23	6	61
Битум БН-3	10	19	46,3	0,81	7	61

На выбор фракционного состава сырья деасфальтизации влияет и химический состав остаточных фракций перерабатываемой нефти. При деасфальтизации остатков нефтей с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых соединений целесообразно оставлять в гудроне до определенного предела низкомолекулярные фракции, повышающие растворяющую способность пропана. При переработке малосмолистых нефтей целесообразна, наоборот, более высокая концентрация гудронов.

Таким образом, для получения оптимального выхода деасфальтизата с заданными свойствами в зависимости от качества сырья необходимо подбирать оптимальные фракционный состав гудрона и режим его деасфальтизации.

Технологический режим. Материальный баланс и качество продуктов при деасфальтизации перерабатываемого остаточного сырья зависят от температурного режима экстракции и кратности растворителя.

Влияние температуры экстракции на растворимость химических компонентов сырья различного молекулярного строения в неполярных растворителях обсуждалось в 4.2.3. При пониженных температу-

рах (50...70 °С) пропан проявляет высокую растворяющую способность и низкую избирательность и является преимущественно осадителем асфальтенов. При повышенных темспературах экстракции (85 °С и выше) у пропана, наоборот, низкая растворяющая способность и повышенная избирательность, что позволяет фракционировать гудроны с выделением групп углеводородов, различающихся по структуре и молярной массе. Следовательно, в этой температурной области пропан является фракционирующим растворителем. Высокомолекулярные смолы и полициклические ароматические углеводороды, выделяющиеся при предкритических температурах, благодаря действию дисперсионных сил извлекают из дисперсионной среды низкомолекулярные смолы и низкоиндексные углеводороды, повышая тем самым качество деасфальтизата, но снижая его выход. Антибатный характер зависимости растворяющей способности и избирательности пропана от температуры можно использовать для целей регулирования выхода и качества деасфальтизата созданием определенного температурного профиля по высоте экстракционной колонны: повышенной температуры вверху и пониженной – внизу. Более высокая температура в верхней части колонны будет способствовать повышению качества деасфальтизата, а пониженная температура низа колонны будет обеспечивать требуемый отбор целевого продукта.

Кратность пропана к сырью. В экстракционных процессах растворитель расходуется, во-первых, на насыщение сырья растворителем и, во-вторых, на последующее разбавление насыщенного раствора с образованием двухфазной системы. Первая составляющая расхода растворителя, очевидно, будет зависеть симбатно от потенциального содержания в сырье растворимых компонентов, а вторая — от гидродинамических условий в экстракционных аппаратах, благоприятствующих четкости разделения фаз. Чрезмерное разбавление дисперсионной среды свыше оптимальной величины не рационально, поскольку при этом возрастают затраты энергии на регенерацию растворителя, снижается производительность установок по исходному сырью и, что очень важно, это может привести к ухудшению качества целевого продукта из-за снижения избирательности растворения.

Типичная экстремального характера зависимость коксуемости деасфальтизата от соотношения пропан : гудрон западно-сибирской нефти приведена на рис. 4.5.

Эксплуатацией промышленных установок пропановой деасфальтизации установлено, что чем выше содержание коксогенных соединений в гудроне, тем при более низкой оптимальной кратности растворите-

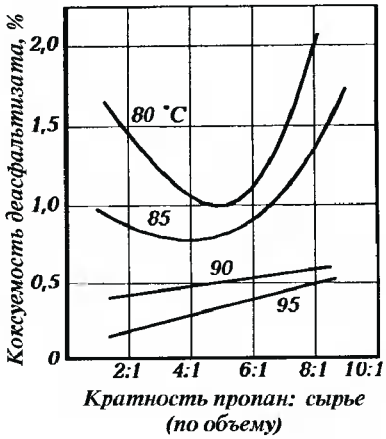


Рис. 4.5. Влияние кратности пропан:сырье на качество деасфальтизатов, получаемых из гудрона западно-сибирских нефтей при различных температурах деасфальтизации (данные В. М. Школьникова)

ля получается деасфальтизат требуемого качества (с коксуемостью около 1 %). Например, если для гудронов из западно-сибирских нефтей оптимальная кратность пропан:сырье составляет (4,5...5,5) : 1 по объему, то для гудронов из малосернистых туркмено-узбекских нефтей — 7 : 1 (поскольку содержание смолисто-асфальтеновых веществ в гудроне западно-сибирских нефтей в ~1,3 раза выше).

Выход деасфальтизата в зависимости от качества сырья при отсутствии экспериментальных данных можно приближенно рассчитать по формуле Б. И. Бондаренко:

$$y = 94 - 4x + 0{,}1(x - 10)^2,$$

где y — выход в процентах деасфальтизата с коксуемостью 1,1...1,2 %;

x — коксуемость сырья (x = 4...18 %).

В табл. 4.6 приведены режимы деасфальтизации типичных видов отечественного сырья.

Таблица 4.6 — **Типовой технологический режим деасфальтизации гудронов из различных нефтей**

Показатель	Сырье – гудроны из нефтей				
	западно-сибирских	туркмено-узбекских	волго-уральских (туймазинской, ромашкинской)	пермских	волгоградских (жирновской, коробковской)
Число ступеней деасфальтизации	1	2	1	1	1
1-я ступень					
Кратность пропан:сырье (по объему)	5:1	7:1	5:1	7:1	8:1
Температура в экстракционной колонне, °С					
верх	78...82	77...79	79...82	78...80	75...77
низ	58...63	62...66	55...61	61...63	57...59

Показатель	Сырье – гудроны из нефтей				
	западно-сибирских	туркмено-узбекских	волго-уральских (туймазинской, ромашкинской)	пермских	волгоградских (жирновской, коробковской)
2-я ступень					
Кратность пропан : сырье (по объему)*	3 : 1	2,5 : 1			
Температура в экстракционной колонне, °С					
верх	63...65	70...72			
низ	50...52	53...60			

* Кратность дана на сырье 2-й ступени, которым является асфальт, полученный на 1-й ступени деасфальтизации.

4.3.2. Принципиальные технологические схемы установок деасфальтизации пропаном

Промышленные установки пропановой деасфальтизации гудронов могут быть одно- или двухступенчатыми. При двухступенчатой деасфальтизации гудронов получают два деасфальтизата разной вязкости и коксуемости; их суммарный выход больше, чем деасфальтизата одноступенчатой деасфальтизации того же сырья. Следовательно, двухступенчатую деасфальтизацию следует отнести к ресурсосберегаюшему технологическому процессу глубокой переработки нефтяного сырья.

Одноступенчатая пропановая деасфальтизация. Одноступенчатые установки пропановой деасфальтизации гудрона включают следующие основные секции (рис. 4.6): секцию деасфальтизации гудрона в экстракционной колонне (*К-1*) с получением растворов деасфальтизата и битума; секцию четырехступенчатой регенерации пропана из раствора деасфальтизата; секцию двухступенчатой регенерации пропана из битумного раствора; секцию обезвоживания влажного пропана и секцию защелачивания обезвоженного пропана от сероводорода, вызывающего коррозию аппаратуры.

Остаточное сырье (гудрон или концентрат) после нагрева до требуемой температуры в паровом подогревателе подается в среднюю часть экстракционной колонны *К-1*, а сжиженный пропан — в нижнюю ее часть. В средней части *К-1* пропан в восходящем потоке контактирует с нисходящим потоком сырья и внутренним рециркулятом. В зоне кон-

тактирования расположены тарелки жалюзийного или насадочного типа. Для равномерного распределения по поперечному сечению пропан и сырье вводятся через распределители трубчатой конструкции с большим числом отверстий, обращенных вниз для сырья и вверх – для пропана.

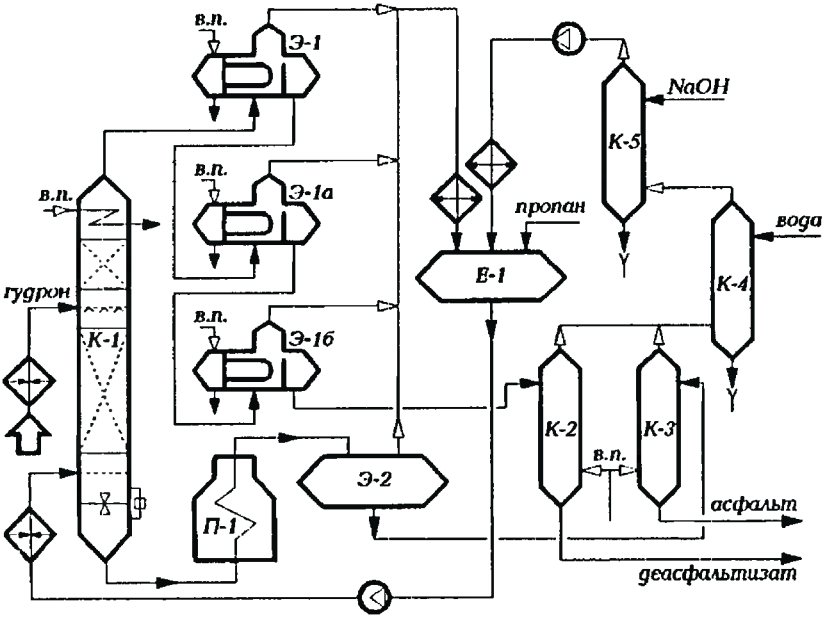


Рис. 4.6. Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном

Раствор деасфальтизата до выхода из *К-1* догревается в верхнем встроенном паровом подогревателе и далее отстаивается в самой верхней зоне от выделившихся при нагреве смолистых фракций. Раздел фаз между растворами деасфальтизата и битумным (асфальтовым) регулируется на уровне чуть ниже ввода пропана в *К-1*.

Регенерация пропана из деасфальтизатного раствора осуществляется последовательно: сначала в трех испарителях *Э-1*, *Э-1а* и *Э-1б*, в качестве которых используются паровые подогреватели с паровым пространством, затем — в отпарной колонне *К-2* при низком давлении. С верха *К-2* уходит смесь пропана и водяных паров, а с низа — целевой продукт установки деасфальтизат, который насосом через холодильник откачивается в резервуар.

Регенерация пропана из битумного раствора, выводимого с низа *К-1*, осуществляется сначала в испарителе-сепараторе *Э-2* — после его на-

грева в трубчатой печи *П-1*, затем в отпарной колонне *К-3*. Тяжелый остаток деасфальтизации — битум — откачивается с низа *К-3* в товарный парк.

Обезвоживание влажного пропана, отводимого с верха *К-2* и *К-3*, проводится в колонне-конденсаторе смешения *К-4*.

Пары пропана высокого давления из испарителей *Э-1*, *Э-1а*, *Э-1б* и *Э-2* поступают после охлаждения и конденсации в конденсаторах-холодильниках в приемник жидкого пропана *Е-1*. Туда же поступают после сжатия компрессором потоки пропана низкого давления.

Технологический режим установки при переработке сернистого гудрона следующий.

Температура, °С	
сырья при входе в К-1	*130...170*
вверху К-1	*75...85*
внизу К-1	*50...65*
в испарителе Э-1	*50...60*
в испарителе Э-1а	*70...85*
в испарителе Э-1б	*150...170*
битумного раствора при выходе из П-1	*210...250*
вверху К-4	*30...40*
Давление избыточное, МПа	
в приемнике жидкого пропана	*1,7...1,8*
в экстракционной колонне	*3,7...4,4*
в испарителе Э-1	*2,2...2,4*
в испарителе Э-1а и Э-1б	*1,7...2,0*
в колоннах К-2 и К-3	*~0,14*
Отношение пропан : сырье (об.)	*(4...6) : 1*

4.3.3. Процесс пропановой деасфальтизации с регенерацией растворителя в сверхкритических условиях

Существенным недостатком процессов пропановой деасфальтизации гудронов являются большие расходы энергии. Основная доля энергозатрат в процессе деасфальтизации падает на узел регенерации растворителя. Это связано с тем, что в процессе используется большое количество растворителя, в 5...6 раз превышающее по объему исходное сырье.

На всех действующих установках деасфальтизации регенерацию пропана осуществляют энергоемким способом испарения и последующей конденсации. Процесс испарения требует большого количества низкопотенциального тепла (прежде всего в виде острого водяного пара), которое трудно затем утилизировать, а последующие процессы конденсации и охлаждения паров растворителей требуют больших расходов охлаждающей воды и электроэнергии в аппаратах воздушного охлаждения.

В последние годы на многих установках пропановой и бутановой деасфальтизации регенерацию растворителя осуществляют в сверхкритических режимах, позволяющих проводить процессы регенерации без испарения и конденсации растворителя и тем самым существенно сократить энергозатраты. Так, экономия энергоресурсов в процессах «РОЗЕ» (фирмы «Керр–Макги»), «Демекс» (фирмы ЮОП) и «Асваль» (Французского нефтяного института), использующих способ регенерации растворителя без испарения, составляет 25...40%. Кроме того, за счет исключения процесса конденсации при регенерации растворителя значительно уменьшается расход воды и сокращается потребность в холодильном оборудовании. На одном из отечественных НПЗ (Ново-Уфимском) испытана технология пропановой деасфальтизации гудрона с переводом на энергосберегающую регенерацию пропана из деасфальтизатного раствора в сверхкритических параметрах .

В сверхкритических условиях растворимость деасфальтизата в пропане (и в бутане, пентане) резко падает вследствие исчезновения межмолекулярных сил растворителя, поэтому в сепараторе (отстойнике) происходит расслоение раствора деасфальтизата на две жидкие фазы: верхнюю – пропановую и нижнюю – деасфальтизатную. Ниже приведена принципиальная схема узла регенерации пропана в сверхкритическом режиме из деасфальтизатного раствора.

Деасфальтизатный раствор, выводимый с верха *К-1* (см. рис. 4.6), насосом прокачивается через теплообменники и пароподогреватель, где нагревается до температуры 120...130 °С, «дожимается» до давления 5 МПа и поступает в сепаратор (отделитель) *С-1*, где раствор расслаивается на две фазы. Верхняя фаза состоит практически из чистого пропана, который после рекуперации тепла рециркулирует

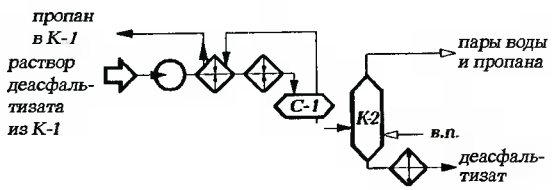


Рис. 4.7. Принципиальная схема узла регенерации пропана в сверхкритическом режиме из деасфальтизатного раствора

в экстракционную колонну *К-1*. Нижняя фаза, выводимая с низа *С-1*, содержит 80...95 % деасфальтизата. Остатки пропана с последнего отпариваются в отпарной колонне *К-2* (рис. 4.7).

Регенерация пропана из асфальтового раствора с низа *К-1* осуществляется традиционным способом испарения и отпарки водяным паром.

Двухступенчатая деасфальтизация гудронов пропаном предназначена для получения из остаточного сырья двух деасфальтизатов разной вязкости. Получаемые деасфальтизаты I и II ступеней далее перерабатывают раздельно или в смеси в остаточные масла.

В результате перехода от одноступенчатой деасфальтизации к двухступенчатой суммарный выход деасфальтизата увеличивается на 15...30 % (относительных). Этот прирост зависит главным образом от качества сырья и предъявляемых к продуктам требований.

В экстракционной колонне деасфальтизации II ступени (*К-1а*) поддерживают меньшие температуру и давление, чем *К-1*; кратность пропана к сырью для II ступени значительно больше.

Экстракционные колонны при двухступенчатой деасфальтизации соединены по схеме (рис. 4.8).

Регенерацию пропана из растворов деасфальтизатов I и II осуществляют раздельно.

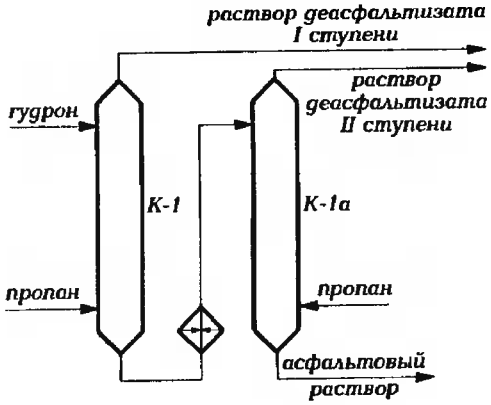


Рис. 4.8. Принципиальная схема блока экстракции двухступенчатой деасфальтизации гудрона пропаном

Материальный баланс процесса двухступенчатой деасфальтизации гудрона западно-сибирских нефтей следующий (в % мас. к сырью):

1-я ступень		***2-я ступень***	
Поступило		*Поступило*	
Сырье	*100*	*Раствор асфальта I ст.*	*167*
Пропан	*500*	*в т. ч. асфальт*	*67*
		пропан	*100*
		пропан дополнительно	*200*
Всего	*600*	*Всего*	*367*

1-я ступень		*2-я ступень*	
Получено		*Получено*	
Раствор деасфальтизата I ст.	*433*	*Раствор деасфальтизата II ст.*	*217*
в т. ч. деасфальтизат I ст.	*33*	*в т. ч. деасфальтизат*	*8*
пропан	*400*	*пропан*	*209*
Раствор асфальта I ст.	*167*	*Раствор асфальта II ст.*	*150*
в т. ч. асфальт	*67*	*в т. ч. асфальт*	*59*
пропан	*100*	*пропан*	*91*
Всего	*600*	*Всего*	*367*

4.4. Технология процессов селективной очистки масляных фракций и деасфальтизаторов

Назначение процессов селективной очистки — удаление смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов из масел с целью повышения их индекса вязкости и снижения коксуемости (по признаку извлечения нежелательного компонента его можно назвать процессом деароматизации масел).

Сырьем процессов служат масляные дистилляты, получаемые при вакуумной перегонке мазутов, и деасфальтизаты гудронов (см. табл. 4.3 и 4.4).

Целевые продукты процессов — рафинаты — направляются на депарафинизацию с целью улучшения низкотемпературных свойств масел. Побочные продукты селективной очистки – экстракты – используются как сырье для производства битумов, технического углерода, нефтяных коксов, пластификаторов каучуков в резиновой и шинной промышленности, как компонент котельного топлива.

В качестве растворителей на ранних этапах развития процессов селективной очистки масел использовались анилин, нитробензол, жидкий сернистый ангидрид, хлорекс (β, β'-дихлорэтиловый эфир) и др. Основными промышленными растворителями в настоящее время являются фенол, фурфурол и находящий все большее применение N-метилпирролидон (NMП), свойства которых были приведены в табл. 4.1.

4.4.1. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов очистки масел селективными растворителями

Процесс экстракции углеводородов избирательными растворителями является многофакторным: на результаты очистки влияют химический состав и качество сырья, природа и количество растворителя, температурный режим и эффективность экстракционного аппарата.

Качество сырья. Поскольку целевым назначением процесса очистки масел избирательными растворителями является повышение индекса вязкости, то качество сырья следует рассматривать в первую очередь с точки зрения содержания в нем высокоиндексных компонентов.

Известно, что в масляных фракциях нефтей парафино-нафтенового основания содержится больше углеводородов, обеспечивающих высокий индекс вязкости, чем в соответствующих фракциях тяжелых высокоароматизированных нефтей. Поэтому, с точки зрения производства масел с хорошими вязкостно-температурными свойствами, первые нефти являются более предпочтительным исходным сырьем, чем вторые. Наоборот, высокая концентрация в исходном сырье смолистых и гетероорганических соединений, а также полициклических ароматических углеводородов, характеризующихся отрицательным индексом вязкости и подлежащих удалению при очистке, делает нецелесообразным использование такого сырья.

Существенное влияние на качество базовых масел и на технико-экономические показатели процессов селективной очистки оказывает фракционный состав сырья. При очистке масляных фракций, выкипающих в широком интервале температур, вместе с низкоиндексными компонентами удаляются и приближающиеся к ним по растворимости низкокипящие ценные углеводороды сырья. В то же время часть полициклических углеводородов, имеющих высокие КТР, остается в рафинате (табл. 4.7).

Таблица 4.7 — **Влияние фракционного состава масляных дистиллятов из сернистых нефтей на эффективность очистки фенолом**

Предел выкипания фракций, °С	Интервал кипения, °С	КТР, °С	Выход рафината, % мас.	Индекс вязкости
350 + 500	150	69	64	82
420 + 500	80	78	63	86
350 + 420	70	66	68	84

Чем уже температуры выкипания дистиллятных фракций, тем более эффективно проходит их очистка селективным растворителем.

При очистке деасфальтизатов важную роль играет глубина деасфальтизации, оцениваемая коксуемостью. Очевидно, что легче «деароматизировать» деасфальтизат с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, то есть деасфальтизат с меньшей коксуе-

мостью. Поэтому коксуемость деасфальтизатов не должна превышать 1,2 % мас. (предпочтительно около 1,0 % мас.).

Природа растворителя. В настоящее время в мировой нефтепереработке для селективной очистки масел применяются в основном следующие три избирательных растворителя: фенол, фурфурол и N-метилпирролидон.

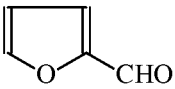
Фенол как избирательный растворитель для очистки масел известен давно. Еще в 1922 г. был взят патент на применение фенола для очистки нефтепродуктов. В 1930 г. в Канаде была построена первая промышленная установка селективной очистки масел фенолом.

По растворяющей способности фенол значительно превосходит фурфурол, поэтому очистка масел фенолом производится при меньшем расходе растворителя и при более низких температурах.

При очистке масел фенолом достаточно полно извлекаются полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями. В значительно меньшей степени извлекаются фенолом смолистые соединения. Практически совсем не растворимы в феноле асфальтены, поэтому остаточные продукты (гудроны, полугудроны) должны быть предварительно деасфальтизированы.

При фенольной очистке масляные фракции одновременно обессериваются и деазотируются в результате их удаления в составе полициклических углеводородов и смол.

Сравнительно низкая плотность и высокая температура плавления, вязкость и поверхностное натяжение фенола при температурах очистки, относящиеся к его недостаткам, затрудняют массообмен и способствуют образованию эмульсии. В результате при очистке масел фенолом не могут быть использованы высокоэффективные экстракционные аппараты, в частности роторно-дисковые контакторы, хорошо зарекомендовавшие себя при очистке фурфуролом.



Фурфурол — гетероциклический альдегид фуранового ряда. Фурфурол относится к числу избирательных растворителей с высокой селективностью и сравнительно низкой растворяющей способностью. При фурфурольной очистке масел достигается четкое экстрагирование низкоиндексных компонентов из сырья и, как следствие, высокие выходы рафината, однако процесс требует повышенного расхода растворителя по сравнению с фенольной очисткой.

Как видно из табл. 4.1, фурфурол обладает более высокой плотностью, и в этой связи сепарация рафинатной и экстрактной фаз по высоте экстракционной колонны будет осуществляться более полно

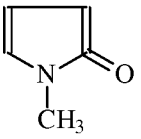
при очистке масел фурфуролом. Для улучшения разделения фаз при фенольной очистке масел приходится несколько снижать производительность установки по сырью.

Фурфурол имеет более низкую температуру плавления, а это в свою очередь обеспечивает более широкий диапазон рабочих температур в экстракционной колонне при фурфурольной очистке масел. Температура низа экстракционной колонны при фенольной очистке ограничена температурой плавления фенола.

Фурфурол имеет и более низкую температуру кипения, что снижает тепловые затраты при регенерации растворителей из фаз.

Из-за пониженной растворяющей способности фурфурол применяется при очистке преимущественно дистиллятных масляных фракций.

Основным недостатком фурфурола являются его низкие термическая и окислительная способности. По этой причине в технологическую схему фурфурольной очистки масел приходится ввести дополнительную стадию деаэрации сырья, где под вакуумом с подачей перегретого водяного пара из сырьевого потока удаляются воздух и влага. Кроме того, для предотвращения окисления фурфурола его вынуждены хранить под защитным слоем масла или инертного газа.



N-метилпирролидон имеет более высокую растворяющую способность по сравнению с фурфуролом и несколько меньшую — по сравнению с фенолом. От фенола N-метилпирролидон (NMП) отличается большей избирательностью по отношению к углеводородам ароматического ряда, нетоксичностью и более низкой температурой плавления. При экстракции масел NMП обеспечивает больший (на 5...7 %) выход и лучшее качество рафината при в 1,5 раза меньшей кратности растворителя по сравнению с фенолом. Кроме того, NMП не образует азеотропа с водой, что практически исключает необходимость водного контура в блоке регенерации растворителя, при этом достигается снижение энергозатрат примерно на 25...30 %.

В структуре мощностей селективной очистки масел за рубежом, особенно в США, преобладают процессы с использованием NMП (~45 %) и фурфурола (~35 %), а в бывшем СССР — главным образом фенола (> 70 %).

Кратность растворителя. Количество растворителя подбирается в зависимости от качества сырья и требуемого качества рафината. Чем выше содержание низкоиндексных компонентов в сырье, тем выше должна быть кратность растворителя к сырью. Аналогично, ужесточение требований к качеству рафината требует увеличения расхода рас-

творителя. При прочих равных условиях деароматизация дистиллятного сырья широкого фракционного состава, по сравнению с сырьем более узкого фракционного состава, требует большей кратности растворителя. При селективной очистке деасфальтизатов требуемая кратность растворителя симбатно возрастает с повышением их коксуемости:

	Коксуемость деасфальтизата, % мас.		
	1,25	*1,52*	*1,90*
Кратность фенола к сырью	*2,8 : 1*	*3,2 : 1*	*4,5 : 1*
Выход рафината, % мас.	*67,7*	*55,1*	*50,0*
Кокусуемость рафината, % мас.	*0,42*	*0,44*	*0,65*

Увеличение кратности растворителя к сырью сопровождается дополнительным растворением компонентов сырья и переходом их в экстрактный раствор. Поэтому выход рафината с увеличением кратности растворителя монотонно снижается, а его индекс вязкости и стабильность против окисления повышаются (рис. 4.9*б*). Однако улучшение качества масел наблюдается лишь до определенного момента, после которого как индекс вязкости, так и стабильность против окисления ухудшаются.

Снижение индекса вязкости происходит в результате ухудшения избирательности растворения в области предкритического растворения (то есть вблизи КТР), а ухудшение стабильности против окисления связано с эффектом переочистки, то есть чрезмерным удалением из масел полициклических ароматических углеводородов и смол, являющихся естественными ингибиторами окисления. Поэтому в тех случаях, когда к индексу вязкости предъявляются ординарные требования, процесс очистки следует проводить с получением рафината с наиболее высокой стабильностью против окисления. Установлено, что расход фенола в этом случае составляет 150...200 % для дистиллятного и 300...400 % для остаточного сырья. В тех же случаях, когда к индексу вязко-

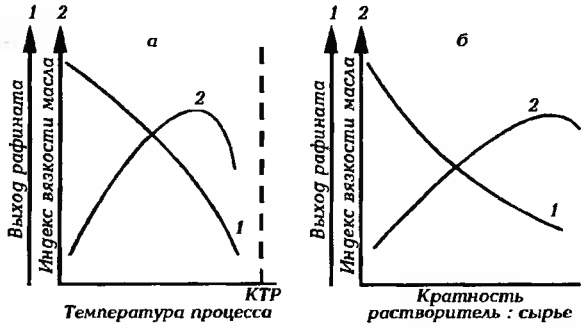


Рис. 4.9 — Зависимость качества (1) и выхода (2) рафината от: а) температуры процесса; б) кратности растворителя к сырью

сти предъявляются повышенные требования, рафинат следует переочищать, а стабильность против окисления повысить введением антиокислительных присадок.

Температурный режим экстракции подбирается в зависимости от КТР сырья и требуемого качества рафината.

Чем выше температура кипения сырья, тем выше величина его КТР и тем при более высокой температуре можно его очищать. Повышенное содержание асфальто-смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов понижает КТР и требует более низкой температуры экстракции. Практически температура очистки поддерживается на 10...25 °С ниже КТР сырья в зависимости от требуемого качества рафината и составляет 55...70 °С для дистиллятного сырья, 75...95 °С для деасфальтизатов при очистке фенолом, 60...90 и 95...115 °С соответственно при использовании фурфурола.

Повышение температуры очистки приводит к улучшению качества рафината и снижению его выхода вследствие увеличения растворяющей способности растворителя и соответственно более полного извлечения низкоиндексных компонентов сырья (рис. 4.9*а*). Однако избирательность разделения при этом ухудшается, особенно в области предкритических температур. Поэтому на практике целесообразно избегать применения температур, близких к КТР, а регулирование качества осуществлять путем увеличения кратности растворителя, подбором оптимального температурного градиента экстракции, методом возбуждения рисайкла и другими приемами.

Как и в процессе деасфальтизации, для улучшения четкости разделения процесс селективной очистки масел целесообразно вести при высоком температурном градиенте. На установках фурфурольной очистки масел градиент экстракции поддерживают на уровне 30...40 °С, а на фенольной – всего 10...20 °С.

Различие в температурных условиях экстракции предопределяется плотностью применяемости растворителя. При фенольной очистке из-за низкой разности плотностей растворителя и исходного сырья градиент экстракции снижают до минимума, так как при смешении вторичных потоков с близкими удельными массами сепарация фаз происходит гораздо медленнее и даже при сравнительно невысоких скоростях в экстракционных колоннах приходится принимать конкретные меры к снижению степени внутренней циркуляции промежуточных масляных фракций. Повышение градиента экстракции приводит к заметному повышению относительных скоростей контактирующихся фаз, в результате на отдельных участках по высоте экстракционной колонны

не достигается фазового равновесия. Кроме того, эмульгируемость системы фенол – углеводороды еще более ухудшает фазовое равновесие в потоках. Более высокая плотность фурфурола позволяет вести процесс очистки с высоким градиентом экстракции.

Если температура верха экстракционной колонны ограничивается критической температурой растворения, то температура низа – вязкостными свойствами экстрактного раствора.

Ниже, в табл. 4.8 и 4.9, приведены результаты исследований, проведенных на промышленных установках фенольной очистки, соответственно деасфальтизатов и дистиллятных фракций по влиянию температур верха и низа экстракционных колонн на выход и качество рафинатов.

Таблица 4.8 — **Влияние температуры верха на выход и качество рафинатов фенольной очистки деасфальтизата (при кратности растворителя 2 : 1)**

Показатель	Температура верха, °С				
	70	75	80	85	95
Выход рафината, % мас.	72,3	70,2	61,2	53,9	39,5
Качество рафината:					
ρ_4^{20}	0,885	0,8845	0,8839	0,8742	0,866
n_D^{50}	1,4872	1,4868	1,4842	1,4812	1,4765
Вязкость при 100 °С, сСт	18,9	18,73	18,28	17,64	16,7
Коксуемость, % мас.	0,47	0,44	0,39	0,33	0,29
Содержание серы, % мас.	1,26	1,23	1,09	0,93	0,65

Влияние рециркуляции. Одним из эффективных способов повышения четкости разделения масляных компонентов является возбуждение или ввод рециркулята в экстракционную колонну. В результате нарушения при этом межфазного равновесия усиливаются массообменные переходы из одной фазы в другую: из экстрактного раствора выделяются высокоиндексные компоненты как наименее растворимые в данном растворителе, увеличивая выход рафината; из рафинатного раствора переходят в экстрактный компоненты с более низким индексом вязкости, что приводит к повышению качества рафината. Расход рециркулята увеличивается и при повышении температурного градиента экстракции. Однако слишком большой градиент может привести к снижению эффективности процесса. При очистке фенолом возбуж-

дение рециркулята достигается добавлением фенольной воды в отстойную зону колонны или прямо в экстрактную фазу в количестве до 7 %, в результате понижается растворяющая способность, но повышается избирательность растворителя.

Таблица 4.9 — **Влияние температуры низа экстракционной колонны на выход и качество рафинатов фенольной очистки масляного дистиллята (при кратности растворителя 2 : 1 и температуре верха 63 °С)**

Показатель	Температура низа, °С		
	35	40	50
Выход рафината, % мас.	61	58	52
Качество рафината:			
ρ_4^{20}	—	0,8353	0,8344
n_D^{50}	1,455	1,4545	1,4538
Вязкость при 50 °С, сСт	6,67	6,57	6,5
Содержание серы, % мас.	0,43	0,43	0,4

На установках очистки масел фурфуролом возбуждение рециркулята осуществляется путем рециркуляции экстракта в нижнюю часть экстракционной колонны. Количество рециркулируемого экстракта зависит от природы сырья и составляет от 30 до 70 % мас. на исходном сырье. Использование антирастворителей типа воды в данном случае оказалось не эффективным из-за низкой растворяющей способности фурфурола.

В тех случаях, когда растворяющая способность растворителя достаточно высока, для создания рециркулята можно использовать дополнительный растворитель, не смешивающийся с основным полярным растворителем, обладающий хорошей растворяющей способностью по отношению к высокоиндексным компонентам масляного сырья. Например, в комбинированном процессе деасфальтизации и селективной очистки гудронов, получившем название дуосол-процесса, используются смешанные растворители пропан и фенол (с добавкой крезола). Пропан в этом процессе выполняет роль растворителя рафината и осадителя асфальтосмолистых веществ, а смесь фенола с крезолом — растворителя низкоиндексных компонентов.

4.4.2. *Принципиальные технологические схемы селективной очистки масел*

Установка (рис. 4.10) состоит из следующих основных секций: абсорбции сырьем фенола из паров азеотропной смеси фенола и воды; экстракции; регенерации фенола из рафинатного и экстрактного растворов и «водного контура».

Дистиллятное или остаточное сырье (деасфальтизат), нагретое в теплообменнике и паровом подогревателе, подается на верхнюю тарелку абсорбера *К-7* (где 16 тарелок). Под нижнюю тарелку *К-7* выводятся пары азеотропной смеси. Пары воды по выходу из *К-7* направляются в систему «водного контура» для производства водяного пара (на схеме не показан).

Сырье с растворенным фенолом через холодильник подается в среднюю часть экстракционной колонны насадочного или тарельчатого типа *К-1*. В верхнюю часть *К-1* из емкости *Е-1* через подогреватель подается фенол. Для увеличения отбора рафината в нижнюю часть *К-1* вводится фенольная вода, соответствующая составу азеотропной смеси. Температурный режим (градиент) в *К-1* регулируется температурами подаваемых фенола и сырья, а также циркуляцией части экстрактного раствора через холодильник. Для равномерного распределения потоков по сечению колонны все жидкости в нее вводятся через горизонтальные трубчатые распределители. В колонне *К-1* образуются два слоя: рафинатный и экстрактный. Уровень раздела фаз поддерживается в *К-1* при помощи межфазового регулятора, установленного немного выше ввода сырья в колонну.

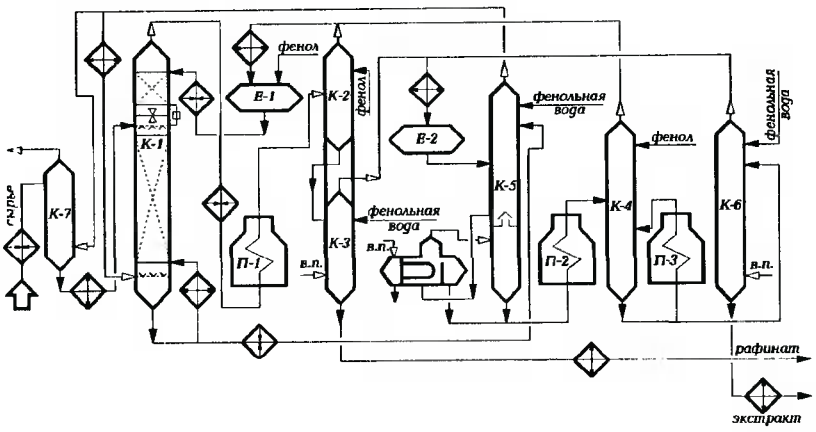


Рис. 4.10. Принципиальная технологическая схема установки селективной очистки масел фенолом

Регенерация рафинатного раствора осуществляется в две ступени: сначала в испарительной колонне *К-2*, куда раствор поступает после нагрева в теплообменнике и печи *П-1*, затем в отпарной колонне *К-3*. Уходящие с верха *К-2* пары фенола конденсируются и охлаждаются в теплообменнике и холодильнике и поступают в емкость сухого фенола *Е-1*. Пары фенола и воды с верха *К-3* после конденсации и охлаждения поступают в емкость фенольной воды *Е-2*. Рафинат через теплообменник и холодильник откачивается с установки.

Регенерация экстрактного раствора осуществляется в три ступени. Откачиваемый с низа *К-1* экстрактный раствор после нагрева в теплообменнике поступает в сушильную колонну *К-5*. Колонна разделена полуглухой тарелкой на две части: верхнюю, снабженную 12 тарелками, и нижнюю — кубовую. В *К-5* одновременно обезвоживается и фенольная вода, подаваемая из *Е-2*. Часть паров азеотропной смеси (около 91 % воды и 9 % фенола) подается в абсорбер *К-7*, а остальное количество после конденсации в аппаратах воздушного охлаждения подается в низ экстракционной колонны *К-1*.

Экстрактный раствор, собирающийся на полуглухой тарелке *К-5*, перетекает в кипятильник (обогреваемый парами фенола из *К-4*), где происходит дополнительное отпаривание азеотропной смеси фенола и воды. Пары азеотропной смеси из кипятильника возвращаются под полуглухую тарелку.

Обезвоженный экстрактный раствор, откачиваемый с низа сушильной колонны *К-5*, после нагрева в печи *П-2* поступает в испарительную колонку *К-4*. Для поддержания заданной температуры низа *К-4* предусмотрена подача горячей струи через печь *П-3*. Пары фенола, уходящие с верха *К-4*, конденсируются и охлаждаются в теплообменниках и холодильниках и поступают в емкость сухого фенола *Е-1*.

С низа *К-4* экстракт с небольшим содержанием фенола перетекает в отпарную колонну *К-6*. Отходящие с верха *К-6* пары фенола и воды после конденсации и охлаждения поступают в емкость фенольной воды *Е-2*.

Экстракт с низа *К-6* откачивается через теплообменники и холодильники в товарный парк.

Для снижения температуры паров растворителя до температуры их конденсации при заданном давлении в колоннах и уменьшения содержания масла в феноле в колонны регенерации растворителя предусмотрена подача орошения: сухой фенол – в *К-2* и *К-4*, фенольная вода – в *К-3*, *К-5* и *К-6*.

Примерный технологический режим в колоннах регенерации и абсорбции приведен ниже.

Колонны	Давление, МПа	Температура, °С	
		верха	низа
К-2	0,20...0,23	190	270...280
К-3	0,12...0,13	190	260...270
К-5	0,12...0,14	112	200...230
К-4	0,25...0,27	230	280...290
К-6	0,12...1,13	230	260...275
К-7	0,13	112	113...115

Примерный технологический режим экстракции и результаты селективной очистки фенолом масляных дистиллятов и деасфальтизатов различных нефтей приведены в табл. 4.10.

Материальный баланс установки селективной очистки фенолом масляного дистиллята и деасфальтизата западно-сибирских нефтей следующий:

	Вязкий дистиллят	Деасфальтизат
Поступило, % мас.		
Сырье	100	100
Фенол	200	260
Всего	300	360
Получено, % мас.		
Рафинатный раствор	64	71
в т. ч. рафинат	56	60
фенол	8	11
Экстрактный раствор	236	289
в т. ч. экстракт	44	40
фенол	192	249
Всего	300	360

Таблица 4.10 — **Режим экстракции и результаты селективной очистки масел фенолом**

Показатель	Нефть							
	туймазинская				волгоградская		ромашкинская	самотлорская
	МВДТ	СВДТ	ВДТ	ДАТ	МВДТ	ДАТ	ДАТ	ДАТ
Качество сырья								
Плотность при 20°С, кг/м ^{3}	885	912	924	911	886	901	907	926
Вязкость при 100°С, сСт		5,9	9,2	20,6	6,5	21,5	20,8	21,4
Коксуемость, % мас.	–	–	–	0,9	–	0,9	1,1	1,1
Параметры экстракции								
Кратность фенола к сырью, % мас.	350	200	400	550	150	280	300	250
Расход фенольной воды, % мас. от фенола	–	–	–	–	2	4	4,5	5
Температура, °С								
верха	45	60	65	88	78...80	95...100	70	65
низа	32	40	45	68	60...65	80...85	62	48
Качество рафината								
Плотность при 20 °С, кг/м^3	838	855	867	876	870	880	881	870
Вязкость при 100 °С, сСт	–	4,9	6,8	15,4	5,9	20,1	16	14,8
Коксуемость, % мас.	–	–	–	0,2	–	0,31	0,28	0,29
Выход рафината, % мас.	51	55	65	50	80	65	60	55

Примечание. МВДТ, СВДТ, ВДТ – соответственно маловязкий, средневязкий и вязкий дистилляты; ДАТ – деасфальтизат.

4.4.3. *Отличительные особенности установки селективной очистки масел N-метилпирролидоном*

На Ново-Уфимском НПЗ реконструирована установка селективной очистки масел с заменой токсичного растворителя фенола на малотоксичный растворитель N-метилпирролидон (NMП). Это первая установка NMП-очистки масел в нефтепереработке России. Реконструкция проведена без больших капитальных затрат, поскольку схемы экстракции и регенерации растворителей из рафинатных и экстрактных растворов практически остались прежними. Основные технические решения, принятые при переводе установки с фенола на NMП, следующие:

1. Смонтирована вакуумсоздающая система, состоящая из конденсатора смешения (барометрического конденсатора), емкости, насоса и холодильника воздушного охлаждения. Под вакуум с остаточным давлением 150 мм рт. ст. переведены отпарные колонны рафината (*К-3*) и экстракта (*К-6*) по схеме, показанной на рис. 4.11.
2. Для обеспечения подбора жидкости на приеме центробежных насосов отпарные колонны *К-3* и *К-6* подняты на 3,5 м от прежней отметки.
3. Печь *П-2* увеличена по тепловой мощности и переведена на двухпоточную схему.

В результате перевода установки на NMП достигнуты следующие результаты:

— исключен выброс фенола в окружающую среду на десятки тонн в год. Поскольку NMП обладает значительно меньшей токсичностью, существенно повысилась экологическая безопасность на установке;
— облегчились эксплуатация установки и ремонтные работы, поскольку из-за низкой температуры застывания NMП (–24 °С вместо +41 °С у фенола) отпала необходимость в пароспутниках на трубопроводах;
— повысился из-за лучшей избирательности NMH отбор рафината на 5...10% при увеличении производительности установки на 10–15%;
— удельные энергозатраты снижены на 5–10%.

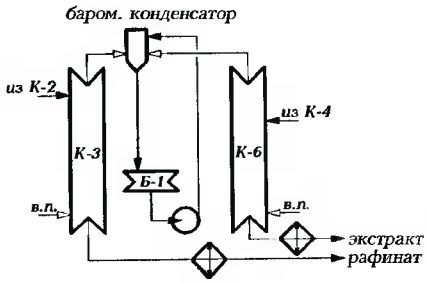


Рис. 4.11. Принципиальная схема работы отпарных колонн установки N-метилпирролидоновой очистки масел

Масла, вырабатываемые с применением N-метилпирролидоновой очистки,по качеству не уступают маслам фенольной очистки.

4.5. Технология процессов депарафинизации рафинатов кристаллизацией

Назначение процессов депарафинизации — удаление из рафинатов высокоплавких парафиновых углеводородов с целью получения масел с низкими температурами застывания.

Различают процессы:

— обычной депарафинизации с получением масел с температурой застывания от —10 до —15°С;

— глубокой депарафинизации с получением масел с температурой застывания —30 °С и ниже.

Целевым продуктом депарафинизации являются депарафинизаты — депарафинированные дистиллятные и остаточные масла, свойства которых представлены в табл. 4.11.

Таблица 4.11 — **Свойства продуктов депарафинизации**

Показатель	Сырье – рафинаты из фракций западно–сибирских нефтей			
	маловязкий	средней вязкости	вязкий	остаточный
Тип процесса	глубокая	обычная	обычная	обычная
Депарафинированное масло				
Вязкость, сСт:				
при 50 °С	7...13	–	–	–
при 100°С	–	4...5,5	6,5...8	19...23
Индекс вязкости	–	90...95	90...95	88...92
Температура застывания, °С	–30...–45	–10...–15	–10...–15	–10...–15
Гач (петролатум)				
Содержание масла, %	15...25	15...25	15...25	10...25

В качестве побочных продуктов получают: ***гачи*** из дистиллятного и ***петролатумы*** из остаточного сырья, направляемые на обезмасливание с получением соответственно парафинов и церезинов, широко применяемых в различных областях промышленности (в бумажной, текстильной, полиграфической, кожевенной, спичечной, лакокрасочной, пищевой промышленностях; в медицине для изготовления свечей, вазелинов, восковых композиций, консистентных смазок; в химической промышленности для получения жирных кислот и спиртов, моющих средств, α-олефинов и др.).

Процесс представляет собой одну из разновидностей процесса экстракции — экстрактивную кристаллизацию – и основан на разной растворимости углеводородных компонентов масел в некоторых растворителях при низких температурах.

Для процессов депарафинизации масел и обезмасливания гачей и петролатумов экстрактивной кристаллизацией предложены и испытаны сотни полярных и неполярных растворителей и их смеси. Однако только некоторые из них нашли применение в промышленных условиях. Наибольшее распространение в современных производствах масел получили кетон-ароматические углеводороды: смеси метилэтилкетона (МЭК) или ацетона с толуолом (см. табл. 4.1). За рубежом все более широкое распространение получает смесь МЭК с метилизобутилкетоном.

В качестве хладоагентов на установках депарафинизации применяются пропан или аммиак, использование которых позволяет получать масла с температурой застывания до –20 °С. На установках глубокой депарафинизации при производстве масел с температурой застывания –30 °С и ниже в дополнение к охлаждению аммиаком или пропаном применяется охлаждение этаном или этиленом.

4.5.1. Основные закономерности застывания и кристаллизации углеводородных компонентов сырья депарафинизации

После деасфальтизации и селективной очистки в дистиллятных и остаточных рафинатах остаются все типы высокомолекулярных углеводородов, за исключением асфальтенов, смол и полициклических ароматических углеводородов с короткой алкильной цепью, являющихся, с одной стороны, коксогенными и, с другой – низкоиндексными компонентами масляного сырья.

Углеводородные компоненты, входящие в состав сырья депарафинизации, по характеру их застывания можно подразделить на следующие две основные группы:

— низкозастывающие компоненты, не способные кристаллизоваться и теряющие свою подвижность при охлаждении вследствие вязкостного застывания (застекловывания), называемые в целом вязкостнозастывающими компонентами;
— кристаллизующиеся компоненты, затвердевающие при охлаждении в кристаллическую массу, называемые структурно-застывающими компонентами.

Вязкостное застывание масел вызывается компонентами, вязкость которых при охлаждении повышается до значительной величины

($2 \cdot 10^5 ... 6 \cdot 10^5$ сСт) вследствие либо высокого уровня их вязкости вообще, либо крутой вязкостно-температурной кривой, то есть низкого индекса вязкости. Для низкоиндексных масел вязкость, соответствующая вязкостному застыванию, будет наступать при более высоких температурах, чем для высокоиндексных масел. Установлено, что наихудшими индексами вязкости обладают подлежащие удалению из масел высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые вещества и полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями. Наилучшей вязкостно-температурной зависимостью обладают углеводороды, имеющие длинную алифатическую цепь, в частности алкилароматические и алкилнафтеновые углеводороды.

Структурное застывание нефтепродуктов, в частности масел, вызывается образованием в них при охлаждении твердой фазы, частицы которой при достижении определенной концентрации связываются между собой и образуют кристаллическую структуру, иммобилизующую всю массу продукта. К таковым кристаллизующимся компонентам сырья депарафинизации относятся твердые компоненты, обычно именуемые «твердыми парафинами» или «церезинами». Следует однако иметь в виду, что под термином «парафины» в данном случае подразумеваются не только углеводороды ряда алканов, но и твердые кристаллические нафтеновые и ароматические углеводороды. Общим для них является их способность выделяться в тех или иных кристаллических формах из раствора в нефтепродуктах при охлаждении. Следовательно, разные формы застывания (вязкостное и структурное) масел обусловливаются различными причинами и разными их компонентами.

Вследствие различной природы потери подвижности требуются различные методы (способы) обработки для понижения температуры застывания нефтепродуктов. Так, температура застывания продуктов, имеющих вязкостную форму застывания, может быть понижена путем удаления перечисленных выше низкоиндексных компонентов.

При структурном застывании нефтепродуктов температуру их застывания можно понижать удалением именно кристаллизующихся компонентов или ограничением их способности вызывать застывание вводом присадок — депрессаторов. Следует отметить, что депрессаторы могут понижать температуру застывания не всех нефтепродуктов, а только тех из них, которые имеют структурное застывание, вызываемое выкристаллизовыванием парафинов. Температуру же вязкостного застывания нефтепродуктов депрессаторы изменить не могут. Поэтому нефтяные масла, которые подвергались достаточно глубокой депарафинизации, оказываются неприемистыми к депрессаторам. На неде-

парафинированные нефтепродукты, не содержащие низкоиндексных компонентов, депрессаторы действуют весьма эффективно, и температура их застывания может быть понижена на 40 °С и более.

По современным представлениям наиболее вероятен следующий механизм действия депрессаторов.

Процесс кристаллизации начинается с выделения из пересыщенного раствора мельчайших частиц кристаллизующегося компонента – зародышей кристаллов. Они способны расти, причем рост кристаллов происходит преимущественно на острых углах первоначальных зародышей. При достижении достаточной концентрации кристаллов происходит их сращивание с образованием кристаллической сетки, ячейки которой иммобилизуют оставшуюся незастывшей жидкость.

Депрессаторы, являясь поверхностно-активными веществами по отношению к парафинам, оказывают тормозящее действие на образование новых кристаллических зародышей. В результате образуются компактные кристаллические структуры, не соединенные друг с другом в единую кристаллическую сетку и не способные иммобилизовать всю массу раствора, что сказывается в виде понижения температуры застывания нефтепродукта (но не температуры помутнения).

Некристаллизующиеся компоненты масел. Общей и характерной особенностью некристаллизующихся компонентов сырья для депарафинизации является их способность сохранять жидкое состояние до низких температур, отвечающих эксплуатационным требованиям к маслам, и терять свою подвижность вследствие вязкостного застывания. При процессах депарафинизации некристаллизующиеся компоненты сырья остаются в депарафинизате и образуют его основную составную часть.

Температура вязкостного застывания некристаллизующихся компонентов масел является пределом, до которого можно снизить температуру их застывания путем депарафинизации. Она обусловливает, следовательно, и предельную глубину депарафинизации масел.

Основой низкозастывающих компонентов нефтяных масел являются алкилнафтеновые и алкилнафтеноароматические углеводороды.

Кристаллизующиеся компоненты масел. Основной их характерной особенностью является способность их переходить в твердое состояние с образованием кристаллической фазы.

Индивидуальные представители этих компонентов в чистом виде переходят из жидкого состояния в твердое и обратно при строго определенной температуре, являющейся физической константой данного углеводорода и именуемой температурой плавления или температурой кристаллизации.

На основании многочисленных исследований химической природы кристаллизующихся углеводородов, входящих в состав как дистиллятных, так и остаточных фракций нефти, можно выделить следующие закономерности:

1. Углеводороды симметричной малоразветвленной структуры более склонны к кристаллизации, чем углеводороды других структур. Внесение асимметрии и разветвленности в молекулу углеводорода снижает его способность кристаллизоваться.
2. Среди углеводородов нефти с одинаковой молярной массой наиболее высокими температурами плавления обладают алканы нормального строения.
3. Алканы нормального строения, содержащиеся в нефтепродуктах, относятся без исключения к кристаллизующимся компонентам (табл. 4.12).
4. С повышением температуры кипения и молярной массы масляных фракций относительное содержание *н*-алканов, находящихся в данной фракции твердых углеводородов, уменьшается при возрастании содержания углеводородов изостроения и циклических структур, при этом возрастает одновременно и цикличность, то есть среднее число колец, приходящееся на одну молекулу алкилнафтеноароматических углеводородов (табл. 4.13).

Вышеизложенное поясняет, почему в технических парафинах, вырабатываемых из более высококипящих фракций нефти, содержится большее количество твердых изоалканов и алкилнафтенов, чем в парафинах из более легких масляных фракций нефти.

Кристаллическая структура твердых углеводородов имеет весьма важное значение в процессах депарафинизации и обезмасливания, поскольку форма и размеры кристаллов преимущественно предопределяют скорость и полноту разделения фаз и, следовательно, производительность фильтровальных аппаратов.

Исследования с применением электронных микроскопов показали, что индивидуальные парафины при кристаллизации могут образовать две модификации (аллотропические формы) кристаллических структур: крупнокристаллическую волокнистую и пластинчатую (чешуйчатую).

Установлено, что углеводороды всех гомологических рядов при кристаллизации из неполярных растворителей, в том числе и из нефтяных фракций, образуют кристаллы орторомбической формы, состоящие из параллельных ромбических плоскостей. Кристаллы твердых углеводородов, образованных из разных гомологических рядов, различаются по размерам и числу ромбических плоскостей. Наиболее крупные и волокнистые кристаллы имеют парафиновые углеводороды. Нафте-

новые и нафтеноароматические углеводороды характеризуются меньшим размером и меньшим числом ромбических плоскостей.

Таблица 4.12 — **Основные свойства *н*-алканов**

Углеводород	Молекулярная масса	Температура, °С		Вязкость кинематическая, сСт, при температуре	
		плавления	кипения	50°С	100°С
$C_{14}H_{30}$	198,41	5,5	253,6	–	–
$C_{15}H_{32}$	212,44	9,81	270,6	–	–
$C_{16}H_{34}$	226,46	18,14	286,1	2,44	1,26
$C_{17}H_{36}$	240,48	21,72	306,7	2,8	1,40
$C_{18}H_{38}$	254,50	28,0	317,5	3,07	–
$C_{19}H_{40}$	268,53	32,0	331,7	–	–
$C_{20}H_{42}$	282,56	36,6	345,3	–	–
$C_{21}H_{44}$	296,58	40,3	358,4	4,65	2,07
$C_{22}H_{46}$	310,61	44,5	370,8	–	–
$C_{23}H_{48}$	324,63	47,5	382,7	2,92(90°)	–
$C_{24}H_{50}$	338,66	50,6	394,6	6,77	2,80
$C_{25}H_{52}$	352,69	53,5	403	7,60	2,95
$C_{26}H_{54}$	366,72	56,2	416	8,43	3,23
$C_{27}H_{56}$	380,74	59,1	425	–	–
$C_{28}H_{58}$	394,76	61,2	444	4,45(90°)	–
$C_{29}H_{60}$	408,78	63,4	447	–	–
$C_{30}H_{62}$	422,80	64,7	455	–	4,36
$C_{31}H_{64}$	436,83	67,2	468	5,67(90°)	–
$C_{32}H_{66}$	450,85	69,6	476	–	5,36
$C_{33}H_{68}$	464,87	71,8	483	–	–
$C_{34}H_{70}$	478,90	72,7	490	6,65(90°)	–
$C_{35}H_{72}$	492,93	74,6	498	–	5,99
$C_{36}H_{74}$	506,95	75,8	504	–	–
$C_{37}H_{76}$	520,98	77,4	516	–	–
$C_{38}H_{78}$	535,00	79,3	522	–	–
$C_{39}H_{80}$	549,03	80,1	529	–	–
$C_{40}H_{82}$	563,06	81,4	536	–	–

Таблица 4.13 — **Групповой химический состав твердых углеводородов дистиллятов и остатков нефтей, % мас.**

Углеводород	Дистиллят туймазинской нефти		Деасфальтированный концентрат из нефти		
	300…400°С	400…500°С	туймазинской	ромашкинской	сураханской отборной
Парафиновые:					
нормального строения	50	10,3	6,2	5,7	9,9
изостроения	0	10,3	0	2,5	8,5
Нафтеновые с боковыми цепями:					
нормального строения	47,1	22	23,2	23,8	38,3
изостроения	0	38,3	52	25,4	31,2
Ароматические с боковыми цепями:					
нормального строения	2,9	14,7	4,6	16,4	7,8
изостроения	0	4,4	14	26,2	4,3

Поскольку масляное сырье представляет собой многокомпонентную смесь кристаллизующихся углеводородов, растворенных в низкозастывающихся компонентах, при депарафинизации в основном будет иметь место совместная, то есть многокомпонентная кристаллизация с образованием различных более сложных смешанных форм кристаллических структур. При совместной кристаллизации из углеводородных сред в первую очередь выделяются кристаллы наиболее высокоплавких углеводородов, на кристаллической решетке которых последовательно кристаллизуются углеводороды с более низкими температурами плавления. При этом форма кристаллов остается ромбической, а их размер зависит от молекулярной массы и химической природы кристаллизующихся углеводородов. Так, с повышением молекулярной массы и температуры кипения *н*-алканов кристаллическая структура их становится все более мелкой. Обусловливается это тем, что с повышением молекулярной массы уменьшается подвижность молекул парафина. Это затрудняет их диффузию к ранее возникшим центрам кристаллизации и вызывает образование новых дополнительных кристаллических зародышей малых размеров.

В этой связи исключительно важно обеспечить более четкое фракционирование масляных дистиллятов на стадии вакуумной перегонки, поскольку попадание высококипящих фракций в дистиллят даже в небольших количествах резко ухудшает, то есть измельчает кристаллическую структуру сырья, что приводит затем к значительному снижению производительности и ухудшению качественных показателей работы депарафинизационных установок.

4.5.2. Влияние оперативных параметров на эффективность процессов депарафинизации

Природа, состав и кратность растворителя к сырью. Растворители в процессе депарафинизации выполняют следующие функции:

1) снижение вязкости обрабатываемого сырья для облегчения последующего отделения выкристаллизовавшегося парафина от депарафинизируемого масла. Чтобы выполнить эту функцию, сам растворитель должен иметь достаточно низкую вязкость в широком интервале температур вплоть до температур кристаллизации;
2) функции избирательного растворителя. Они должны при температурах депарафинизации хорошо и полностью растворять низкозастывающие масляные углеводороды и не растворять при этом кристаллизующиеся компоненты сырья.

В неполярных растворителях, ранее применявшихся для депарафинизации (сжиженном пропане, бутане и гептане), твердые углеводороды при температурах плавления растворяются неограниченно, причем их растворимость изменяется экстремально с ростом молекулярной массы растворителя (рис. 4.12).

Высокая растворимость твердых парафинов в неполярных растворителях требует для их выделения глубокого охлаждения. Этим объясняется высокий температурный градиент депарафинизации (ТГД) при депарафинизации в растворах сжиженного пропана и легкого бензина (15...25 °С), что делает процесс неэкономичным из-за больших затрат на охлаждение раствора. Неполярные растворители имеют еще ряд следующих недостатков: малая избирательность, приводящая к высокому содержанию масла

Рис. 4.12. Зависимость растворимости парафина с температурой плавления 54 °С в сжиженных и жидких парафиновых углеводородах от их молекулярной массы

в твердой фазе, необходимость малых скоростей охлаждения раствора и, как следствие, снижение производительности установок; в случае применения сжиженных углеводородов — необходимость повышенного давления в аппаратах депарафинизации.

В полярных растворителях твердые углеводороды растворяются только при повышенных температурах. Однако многие из полярных растворителей при низких температурах плохо растворяют вязкозастывающие компоненты масляных фракций, что приводит к их выделению из раствора вместе с твердыми компонентами сырья. В связи с этим большая часть растворителей, применяемых при депарафинизации и обезмасливании, представляет собой смеси полярных и неполярных растворителей, в которых первый является осадителем твердых парафинов, а второй — растворителем вязкостно-застывающих компонентов масляного сырья. Наибольшее распространение в производствах масел получили смеси низкомолекулярных кетонов (ацетон, метилэтилкетон) с бензолом и толуолом, а в последнее время — только с толуолом — менее токсичным по сравнению с бензолом. Метилэтилкетон (МЭК), по сравнению с ацетоном, обладает лучшей растворяющей способностью по отношению к масляным компонентам и потому требует меньших количеств добавки толуола. При прочих равных условиях выход депарафинизата с применением МЭК в качестве осадителя больше, чем с ацетоном, а ТГД и содержание масла в твердой фазе меньше (рис. 4.13). Это обусловливается тем, что с ростом молярной массы кетонов повышается роль дисперсионных сил, а следовательно, и растворяющая их способность. При увеличении содержания аро-

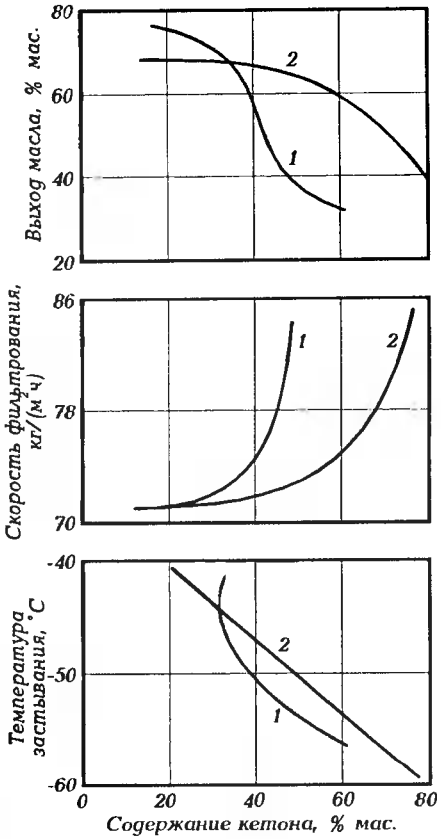


Рис. 4.13. Влияние содержания кетона в растворителе на показатели депарафинизации маловязкого рафината: 1 — ацетон; 2 — МЭК

матического растворителя в смеси с кетонами увеличиваются продолжительность фильтрования (то есть работы фильтров без забивки), ТГД и выход депарафинизата, но повышается температура его застывания (табл. 4.14).

Таблица 4.14 — **Влияние состава растворителя на показатели депарафинизации дистиллятного рафината 350...420 °С**

Растворитель	Продолжительность фильтрования, с	Выход депа–рафинированного масла, % мас.	Температура застывания депарафинированного масла, °С	ТЭД, °С
Ацетон : толуол				
15 : 85	442	76	–2	16
25 : 75	310	74	–5	13
35 : 65	160	73	–8	10
45 : 55	152	68	–11	7
МЭК : толуол				
40 : 60	170	75	–7	13
50 : 50	160	72	–13	7
60 : 40	130	72	–14	6
80 : 20	100	68	–15	5

На практике содержание ацетона или МЭК в смеси с толуолом составляет соответственно 25...40 и 40...60 %.

На зарубежных НПЗ в последние годы широко применяют в качестве растворителей в процессах депарафинизации кетоны большей молекулярной массы, такие как метилизобутилкетон, метил-пропилкетон, метилизопропилкетон и др. Эти кетоны, по сравнению с ацетоном и МЭК, обладают повышенной растворяющей способностью при лучшей избирательности и применяются без добавления бензола или толуола. Важным их достоинством является низкий (практически нулевой) ТГД, большая относительная скорость фильтрования и больший выход депарафинизата (табл. 4.15). К недостаткам этих кетонов следует отнести их дефицитность в нашей стране и дороговизну. Более высокомолекулярные кетоны (с числом углеродных атомов более 6) характеризуются высокой вязкостью при низких температурах и более

высокой температурой кипения и поэтому не используются в процессах депарафинизации и обезмасливания.

Таблица 4.15 — **Результаты депарафинизации туймазинских рафинатов в растворе кетонов**

Растворитель	Содержание кетона в растворителе, % об.	Температура, °С		ТЭД, °С	Относительное увеличение, %	
		конечного охлаждения	застывания масла		скорости фильтрования	выхода депарафинированного масла
Дистиллятный рафинат (350...500 °С)*						
Метилизобутилкетон	100	–25	–25	0	120	109
Ацетон	30	–25	– 18	7	100	100
Метилизобутилкетон	100	–35	–35	0	110	105
Метилэтилкетон**	40	–35	–30	5	100	100
Ацетон	30	–35	–28	7	90	98
Остаточный рафинат (> 500 °С)**						
Метилизобутилкетон	100	–25	–25	0	140	102
Метилэтилкетон**	40	–25	–20	5	100	100
Ацетон	30	–25	–18	7	96	95

* Кратность растворителя (мас.): на разбавление сырья – 3 : 1, на промывку – 1 : 1.

** Скорость фильтрования и выход депарафинированного масла в опытах с угетилэтилкетоном приняты за 100 %.

*** Кратность растворителя (мас.): на разбавление сырья – 4 : 1, на промывку – 1 : 1.

Разбавление сырья депарафинизации маловязким растворителем не только вызывает снижение вязкости кристаллизуемого раствора, но и положительно влияет на микроструктуру выделяющегося парафина. Кристаллические образования, возникающие из маловязкого раствора, имеют более крупные и четкие формы.

При малой кратности растворителя к сырью вязкость раствора снижается недостаточно, что ведет к образованию дополнительных центров кристаллизации и, следовательно, образованию мелких трудно-фильтруемых кристаллов. С другой стороны, чрезмерное разбавление сырья растворителем снижает концентрацию твердых углеводородов в растворе. В результате этого средняя длина диффузионного пути кристаллизующихся молекул увеличивается настолько, что даже при медленном охлаждении они не успевают достигнуть поверхности пер-

вичных зародышей, что вызывает возникновение большого количества мелкодисперсных кристаллов парафинов. Оптимальная величина кратности растворителя зависит от фракционного и химического состава сырья, его вязкости, химической природы растворителя и требований к качеству депарафинизатов. При этом следует учесть то обстоятельство, что с увеличением кратности растворителя повышаются эксплуатационные затраты. Очевидно, что с повышением вязкости сырья и глубины депарафинизации требуемая кратность растворителя будет возрастать.

Качество сырья. По влиянию качества сырья на эффективность процессов депарафинизации установлены следующие закономерности:

1. Чем выше температура кипения и вязкость сырья, тем меньше полнота выделения твердых парафинов, ниже скорость фильтрации и выше температура застывания депарафинизата. Поэтому процесс депарафинизации остаточных рафинатов характеризуется меньшими скоростями фильтрации и более низкой производительностью установок.
2. Чем выше вязкость сырья и содержание в нем кристаллизующихся компонентов, тем большая кратность растворителя требуется.
3. Чем уже фракционный состав сырья, тем выше скорость фильтрации, выход депарафинизата и меньше содержание масла в гаче.

Скорость охлаждения раствора сырья является одним из важных параметров процессов депарафинизации и обезмасливания, который обусловливает микроструктуру кристаллов парафинов. При высокой скорости охлаждения образуются мелкие кристаллы, снижающие скорость фильтрования и выход депарафинизата. Кроме того, при этом повышается содержание масла в гаче или петролатуме. При снижении скорости охлаждения раствора образуются агрегаты кристаллов, разделенные жидкой фазой и свободно перемещающиеся в дисперсионной среде. Это позволяет проводить процесс депарафинизации с высокой скоростью фильтрования. Выбор оптимальной скорости охлаждения определяется фракционным составом сырья, природой и кратностью растворителя. Обычно чем выше температура выкипания масляной фракции, тем меньше скорость охлаждения раствора. При прочих равных условиях последняя для дистиллятного сырья выше, чем для остаточного.

Практикой эксплуатации установок депарафинизации установлено, что скорость охлаждения наиболее важна на начальной стадии охлаждения, то есть в момент образования первичных центров кристаллизации. При температурах конечного охлаждения, когда основная масса парафинов выкристаллизовалась из раствора, скорость охлаждения может быть повышена.

На полноту и четкость отделения кристаллов парафинов от дисперсионной среды влияет также предварительная термическая обработка раствора до температуры, на 10...15 °С превышающей температуру полной растворимости мельчайших частиц парафинов в масле, которые могут стать первичными центрами кристаллизации с образованием мелких кристаллов твердых углеводородов.

Порционная подача растворителя является эффективным способом создания благоприятных гидродинамических условий для роста кристаллов парафинов путем регулирования вязкости и концентрации фаз дисперсной системы в процессах депарафинизации и обезмасливания. При порционной подаче растворителя создаются условия для раздельной кристаллизации высоко- и низкоплавких парафинов. При первом разбавлении сырья часть растворителя подается в количестве, достаточном для образования первичных, наиболее крупных, кристаллов из высокоплавких парафинов нормального строения. При дальнейшем охлаждении раствора с подачей следующей порции растворителя осуществляется кристаллизация на первичных кристаллах более низкоплавких компонентов, в состав которых могут входить низкомолекулярные *н*-алканы, изоалканы и циклические углеводороды. Такой способ подачи растворителя позволяет не только повысить скорость фильтрования и выход депарафинизата, но и проводить процесс с большей скоростью охлаждения.

Порционная подача растворителя особенно эффективна при депарафинизации и обезмасливании дистиллятного сырья широкого фракционного состава. При депарафинизации рафинатов узкого фракционного состава этот способ менее эффективен из-за большей однородности состава кристаллизующихся парафинов.

Температура конечного охлаждения (фильтрования) должна быть ниже заданной температуры застывания депарафинизата на величину, равную ТГД (5...10 °С) для кетонсодержащих растворителей.

4.5.3. Принципиальная технологическая схема установки двухступенчатой депарафинизации в растворе кетон-толуол

Установки депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей и петролатумов являются наиболее сложными, многостадийными, трудоемкими и дорогостоящими в производстве нефтяных масел. Они состоят из следующих основных отделений: кристаллизации и фильтрования (рис. 4.14), регенерации растворителя из раствора депарафинизата и растворов гача или петролатума (рис. 4.15), а также холо-

дильного отделения. На первой ступени установок депарафинизации с двухступенчатым фильтрованием получают депарафинизат, а на второй ступени дополнительно извлекают масло из гача или петролатума.

Отделение кристаллизации и фильтрования. Сырье — рафинат — насосом через пароподогреватель *Т-10* и водяной холодильник *Т-23* подается в регенеративные кристаллизаторы *КР-1...КР-6*, где охлаждается фильтратом, полученным в I ступени фильтрации. Сырье разбавляется влажным и охлажденным сухим растворителями на выходе из *КР-1*, *КР-3* и *КР-5*, иногда и *КР-7*. Растворители подаются соответственно насосами из емкостей влажного *Е-6а* и сухого *Е-6* растворителей, показанных на рис. 4.15.

Из регенеративных кристаллизаторов раствор сырья далее поступает через аммиачные кристаллизаторы *КР-7...КР-9*, где за счет испарения хладоагента охлаждается до температуры фильтрования, в приемник *Е-1*, откуда самотеком на барабанные вакуумные фильтры I ступени *Ф-1*. В приемник *Е-1* поступает также охлажденный фильтрат II ступени, подаваемый из *Е-2а* насосом *Н-19* через аммиачный кристаллизатор *КР-10*.

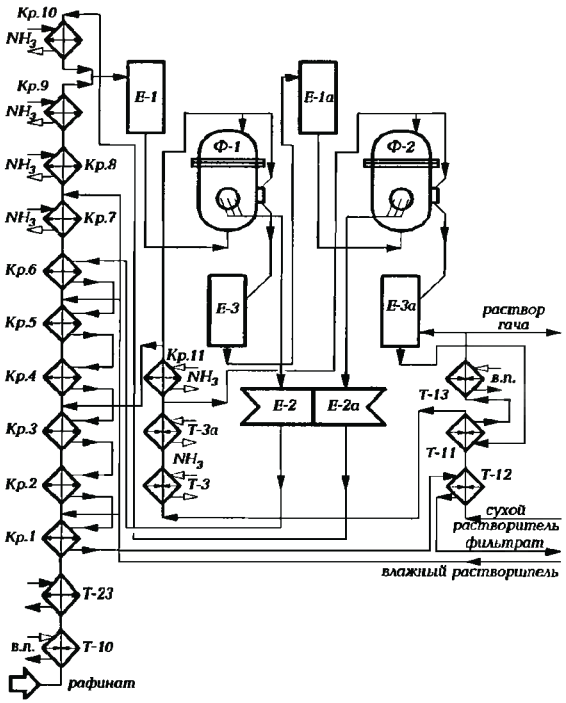


Рис. 4.14. Технологическая схема отделений кристаллизации и фильтрации установки двухступенчатой депарафинизации

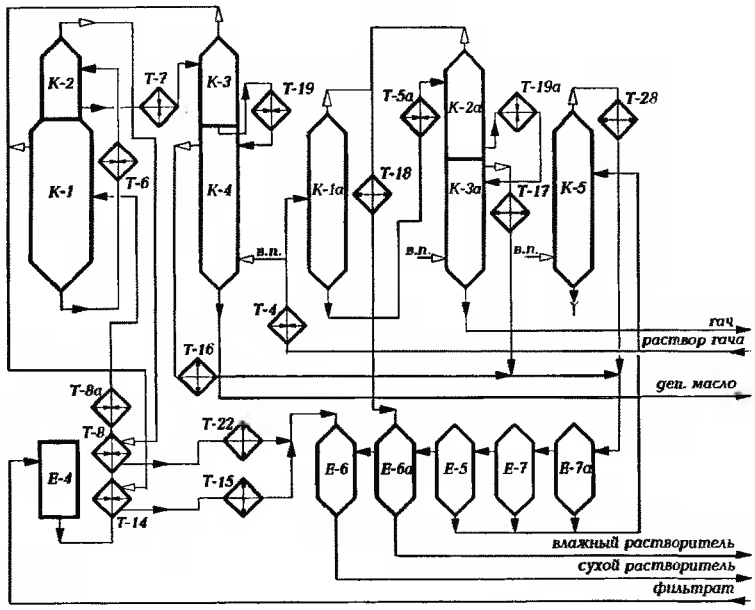


Рис. 4.15. Технологическая схема отделения регенерации растворителя установки двухступенчатой депарафинизации

Кристаллизаторы представляют собой горизонтальные теплообменники типа «труба в трубе». Внутренняя труба снабжена вращающимся валом с металлическими скребками для удаления парафинового слоя со стенок трубы. Раствор депарафинизируемого сырья прокачивается по внутренним трубкам, а хладоагент (аммиак, пропан, этан или холодный фильтрат) — противотоком по межтрубному кольцевому пространству.

Вакуумный фильтр представляет собой стальной барабан, вращающийся на подшипниках в герметично закрытом кожухе. На наружную поверхность барабана натянута фильтровальная ткань, основанием которой служит металлическая сетка. Охлажденный раствор сырья подается в днище корпуса фильтра. Уровень жидкости в фильтре поддерживается таким, чтобы в нее было погружено ~60% поверхности барабана. При вращении барабана фильтрующая его поверхность последовательно погружается в суспензию сырья. В погруженной части барабана за счет вакуума во внутренних его секциях, создаваемых вакуум-компрессором, отсасывающим инертный газ, происходит фильтрование. Фильтрат проходит через ткань, а кристаллы отлагаются на наружной поверхности ткани, образуя осадок в виде лепешки толщиной до 12 мм. По выходу из зоны фильтрования лепешка попадает

в зону промывки, где промывается от масла охлажденным растворителем. Затем лепешка попадает в зону просушки, где из нее отсасывается оставшийся растворитель, и далее в зону отдувки инертным газом. После отдувки лепешка срезается ножом, скользящим по крепежной проволоке, направляется к шнеку и сбрасывается вместе с добавленным растворителем в приемник для гача или петролатума. По мере необходимости (когда ткань забивается кристаллами твердых углеводородов и льда) подачу сырья прекращают и проводят горячую промывку. Она может быть запрограммирована по времени и температуре промывки и на большинстве установок осуществляется автоматически в период рабочего цикла.

В процессе эксплуатации установки инертный газ непрерывно циркулирует в свободной от жидкости части корпуса барабана и емкостях, в которых имеется растворитель. В качестве инертного газа применяют генераторный газ, получаемый сжиганием очищенного газообразного топлива. Циркуляция инертного газа предотвращает образование взрывоопасной смеси воздуха и паров растворителя.

Фильтрат I ступени собирается в вакуум-приемнике *Е-2*, откуда насосом прокачивается через регенеративные кристаллизаторы *КР-6...КР-1*, теплообменник *Т-12* и поступает в приемник *Е-4* и далее в отделение регенерации растворителя.

Лепешка, снятая с фильтров I ступени, после разбавления растворителем собирается в сборнике *Е-3*. Отсюда она насосом подается в приемник *Е-1а* и далее самотеком в фильтры *Ф-2*. Фильтрат II ступени поступает в вакуум-приемник *Е-2а*.

Лепешка твердых углеводородов с фильтров *Ф-2* после разбавления растворителем подается шнеком в приемник *Е-3а*. Отсюда раствор гача (петролатума) насосом подается в отделение регенерации растворителя.

Отделение регенерации растворителя. Регенерация растворителя из раствора депарафинизата (фильтрата) осуществляется в четыре ступени последовательно в трех отгонных колоннах *К-1, К-2, К-3* и отпарной колонне *К-4*. Необходимое для отгона растворителя количество теплоты обеспечивается в теплообменниках *Т-14* и *Т-8* и паровыми подогревателями *Т-8а, Т-6, Т-7* и *Т-19*. Пары сухого растворителя с верха отгонных колонн конденсируются и охлаждаются в теплообменниках *Т-14, Т-8* и холодильниках *Т-22* и *Т-15*, после чего конденсат направляется в емкость сухого растворителя *Е-6*. Смесь паров растворителя и воды из отпарной колонны *К-4* конденсируется в холодильнике *Т-16* и поступает в отстойник — декантатор *Е-7а*. Целевой продукт – депарафинизированное масло — откачивается насосом в товарный парк.

Во избежание «замасливания» сухого растворителя на верхние тарелки *К-1, К-2* и *К-3* подается в качестве орошения растворитель.

Регенерация растворителя из раствора гача (петролатума) производится в три ступени: сначала в двух отгонных *К-1а* и *К-2а*, затем в отпарной колонне *К-3а*. Тепло для испарения паров растворителя из раствора гача подводится пароподогревателями *Т-4*, *Т-5а* и *Т-19а*. С верха колонн *К-1а* и *К-2а* отходят пары не сухого, а влажного растворителя, поскольку содержащаяся в растворе сырья вода кристаллизуется в процессе охлаждения и при фильтровании остается в лепешке гача.

Пары влажного растворителя после конденсации и охлаждения в *Т-18* направляются в емкость влажного растворителя *Е-6а*.

Смесь паров растворителя и воды из *К-3а* конденсируется и охлаждается в холодильнике *Т-17* и поступает в отстойник-декантатор обводненного растворителя *Е-7а*. Гач (петролатум) из колонны *К-3а* откачивается насосом в резервуарный парк. В декантаторе *Е-7а* обводненный растворитель отстаивается и разделяется на два слоя. Верхний слой (вода в растворителе) перетекает в следующие декантаторы *Е-7* и *Е-5* и поступает в емкость влажного растворителя *Е-6а*. Нижний слой (растворитель в воде) из декантаторов подается насосом в верхнюю часть укрепляющей кетоновой колонны *К-5*. Пары растворителя и воды, выходящие с верха *К-5*, конденсируются в *Т-28*, конденсат поступает в *Е-7а*. С низа колонны *К-5* отводится в канализацию дренажная вода.

На некоторых современных установках депарафинизации тепло, необходимое для регенерации растворителя, обеспечивается не водяным паром, а теплоносителем, подогреваемым в печах.

Ниже приведен температурный режим регенерации кетон-ароматического растворителя:

Колонны	*Температура на входе, °С*	*Количество отгоняемого растворителя в % мас. от общего количества*
К-1	*90...105*	*35...45*
К-2	*145...165*	*35...50*
К-3	*155...165*	*до 10*
К-4	*150...160*	*до 5*
К-1а	*~110*	*40...50*
К-2а	*150...160*	*45...55*
К-3а	*155...165*	*до 5*

Технологический режим депарафинизации рафинатов селективной очистки дистиллятных и остаточных фракций из западно-сибирских нефтей приведен в табл. 4.16.

Таблица 4.16 — **Технологический режим депарафинизации рафинатов селективной очистки фракций из сернистых западно-сибирских нефтей**

Показатель	Сырье			
	дистилляты			деасфальтизат
	маловязкий*	средней вязкости	вязкий	
Кратность разбавления сырья, растворитель: сырье (по массе):				
перед 1-й ст.	(2,5...4,8) : 1	(1,4...1,8) : 1	(1,5...2,5) : 1	(2,5...3,3) : 1
перед 2-й ст.	(0,6...2,0) : 1	(0,4...0,5) : 1	(0,5...0,8) : 1	(0,5...0,9) : 1
Кратность промывки лепешки на фильтрах, растворитель : сырье (по массе):				
на 1-й ст.	(0,5...1,0) : 1	(0,5...1,0) : 1	(0,5...1,2) : 1	(0,8...1,4) : 1
на 2-й ст.	(0,3...0,7) : 1	(0,2...0,5) : 1	(0,2...0,5) : 1	(0,3...1,0):1
Температура фильтрования, °С				
на 1-й ст.	–48...–57	–20...–25	–20...–25	–20...–25
на 2-й ст.	–24...–38	–10...–20	–10...–20	–15...–20
Скорость фильтрования, $м^3/м(м^2ч)$:				
на 1-й ст.	0,3...0,8	0,3...0,8	0,3...0,8	0,3...0,6
на 2-й ст.	0,2...0,7	0,3...0,6	0,3...0,6	0,2...0,3
Скорость охлаждения суспензии перед 1-й ст. °С/мин	2,5...6	3...7	3...7	2...5

* Низкотемпературная (глубокая) депарафинизация.

В табл. 4.17 представлены примерные данные по режиму фильтрации, выходу и качеству депарафинизата, полученные при депарафинизации рафинатов из некоторых нефтей.

Процессы обезмасливания гачей (петролатумов) осуществляются на подобных депарафинизации установках с использованием тех же растворителей, но с большей кратностью (5...9 : 1) к сырью и при повышенных температурах фильтрации (0...5 °С).

Материальный баланс двухступенчатой депарафинизации в растворе МЭК — толуол дистиллятных и остаточных рафинатов их сернистых западно-сибирских нефтей приведен ниже.

	Вязкий дистиллят	Деасфальтизат
1-я ступень		
Поступило, %		
Сырье	*100*	*100*
Растворитель на разбавление	*80*	*155*
Фильтрат 2-й ст. на разбавление	*120*	*145*
Растворитель на промывку	*100*	*100*
Всего	*400*	*500*
Получено, %		
Раствор депарафинированного масла	*330*	*422*
в том числе:		
масло (целевой продукт)	*80*	*75*
растворитель	*250*	*347*
Раствор гача (петролатума)	*70*	*78*
в том числе:		
гач (петролатум)	*30*	*33*
растворитель	*40*	*45*
Всего	*400*	*500*
2-я ступень		
Поступило, %		
Раствор гача (петролатума) 1-й ст.	*70*	*78*
Растворитель на разбавление	*60*	*80*
Растворитель на промывку	*40*	*60*
Всего	*170*	*218*
Получено, %		
Раствор гача (петролатума) 2-й ст.	*50*	*73*
в том числе:		
гач (петролатум)	*20*	*25*
растворитель	*30*	*48*
Фильтрат 2-й ст.	*120*	*145*
в том числе:		
масло[1]	*10*	*8*
растворитель	*110*	*137*
Всего	*170*	*218*

[1] Масло, содержащееся в фильтрате 2-й ступени, из процесса не выводится, циркулируя в составе фильтрата 2-й ступени, подаваемого на разбавление сырья перед 1-й ступенью.

Таблица 4.17 — **Примерные растворители процесса депарафинизации рафинатов**

Исходная нефть и происхождение рафината	Качество сырья			Режим			Выход, % мас.			Качество депарафинированного масла			
	ρ_4^{20}	V_{100}, сСт	коксуемость, % мас.	растворитель : сырье	температура, °С	ТТД, °С	депарафинированного масла	гача (петролатума)	потери	ρ_4^{20}	V_{100}, сСт	ИВ	коксуемость, % мас.
Волгоградская													
из дистиллята	0,869	5,9	–	4 : 1	–28	13	84	15,5	0,5	0,873	6,4	86	-
из остатка	0,880	20,9	0,47	4,5 : 1	–27	12	81	(18)	1	0,883	22,5	85	0,51
Туймазинская													
из дистиллята	0,878	7,1	–	3,5 : 1	–27	13	75	24,5	0,5	0,885	7,8	85	–
из остатка	0,884	17,1	0,42	4 : 1	–28	13	66	(33)	1	0,892	21,6	85	0,53
Ромашкинская из остатка	0,887	19,7	0,40	4 : 1	–29	12	65	(34)	1	0,893	21,5	84	0,45
Самотлорская из остатка	0,872	15,2	0,29	4 : 1	–27	12	79	(20)	1	–	–	–	–

* Данные приведены для растворителя ацетон-бензол-толуол чаще всего в соотношении 30 : 35 : 35.

Дальнейшим развитием многоступенчатых схем фильтрования в процессах депарафинизации является разработка и освоение в производстве масел совмещенных процессов депарафинизации — обезмасливания. На таких установках фильтрование проводится в три – пять ступеней, при этом одновременно осуществляется депарафинизация рафинатов и обезмасливание гачей или петролатумов.

Глубокая депарафинизация применяется при производстве низкозастывающих маловязких масел, таких как трансформаторное, конденсаторное, арктическое и др. Процесс проводят также в растворе кетон-толуол при температурах конечного охлаждения и фильтрования суспензий от –62 до –64 °С. Такая низкая температура охлаждения не может быть достигнута в аммиачных кристаллизаторах, поэтому на конечной стадии охлаждения в качестве хладоагента используют сжиженный этан. Глубокой депарафинизации подвергаются только маловязкие рафинаты, твердые углеводороды, которые состоят в основном из *н*-алканов, образующих крупные кристаллы, что позволяет при фильтровании с достаточной полнотой отделять твердую фазу от жидкой и получать масла с температурами застывания от –45 до –55 °С. Выход глубокодепарафинированного масла составляет 55...65 % мас. от сырья.

Технологическая схема процесса глубокой депарафинизации аналогична схеме обычной депарафинизации, за исключением того, что после регенеративных и аммиачных (или пропановых) кристаллизаторов раствор рафината дополнительно охлаждается в этановых кристаллизаторах. Глубокую депарафинизацию обычно проводят с двухступенчатым фильтрованием, а иногда и в три ступени, последовательно повышая температуру.

4.5.4. Разновидности процессов депарафинизации экстрактной кристаллизацией

В производствах нефтяных масел применяются также другие виды процессов депарафинизации, такие как пропановая депарафинизация, «Эделеану», «Дилчил» и другие, отличающиеся используемыми растворителями и в связи с этим, некоторыми технологическими особенностями.

Процесс депарафинизации пропаном. В этом процессе пропан используется одновременно как растворитель, хладоагент и инертный газ, что несколько упрощает аппаратурное оформление и снижает энергетические затраты в отделениях как кристаллизации и фильтрования, так и регенерации растворителя, тем самым повышает экономичность процесса.

Вследствие малой вязкости раствора сырья в сжиженном пропане скорость охлаждения при пропановой депарафинизации значительно выше, чем при использовании кетоновых растворителей. В процессе охлаждения, особенно остаточного сырья, совместная кристаллизация твердых углеводородов и оставшихся в рафинате смолистых веществ приводит к образованию крупных (дендритных) кристаллов, что обеспечивает повышенную скорость их фильтрования. Вследствие высокой растворяющей способности пропана кратность его к сырью небольшая и составляет от 0,8 : 1 до 2 : 1 (об.).

При пропановой депарафинизации дистиллятных рафинатов из-за образования мелкокристаллических парафинов скорость фильтрования, по сравнению с депарафинизацией полярными растворителями, ниже. Повысить эффективность этого процесса в данном случае можно добавлением некоторых присадок, способствующих образованию более крупных кристаллов. Благодаря низкой избирательности пропана процесс депарафинизации проходит с высоким ТГД (15...25 °С) и потому требует глубокого охлаждения, что является его основным недостатком.

Процесс депарафинизации «Эделеану». Растворителем служит смесь дихлорэтана (40...70 %) — осадителя твердых углеводородов и метиленхлорида (60...30 %) — растворителя некристаллизующихся компонентов сырья. Процесс проводится на тех же установках, что и кетоновая депарафинизация. Основные достоинства растворителя процесса «Эделеану»:

1) низкий температурный градиент (0...1 °С) депарафинизации, что дает существенную экономию холода;
2) высокая скорость фильтрования (до 200 кг/м^2·ч);
3) растворители не горят и не образуют взрывоопасных смесей, в результате отпадает необходимость в системе инертного газа.

Недостатком растворителей является их низкая термическая стабильность — они разлагаются при 130...140 °С с образованием коррозионно-агрессивных продуктов разложения.

Процесс депарафинизации «Дилчил» применяется для депарафинизации дистиллятных и остаточных рафинатов с использованием смеси МЭК с метилизобутилкетоном или толуолом. Процесс отличается от традиционных использованием весьма эффективных кристаллизаторов «Дилчил» оригинальной конструкции. В кристаллизаторах этого процесса используется прямое впрыскивание предварительно охлажденного в аммиачном холодильнике растворителя и поток нагретого в паровом подогревателе депарафинируемого сырья. В результате такой

скоростной кристаллизации образуются разрозненные компактные слоистые кристаллы сферической формы. Внутренний слой этих кристаллов состоит из первичных зародышей из высокоплавких парафинов, а внешний слой образован из кристаллов низкоплавких углеводородов. Суспензия из кристаллизатора «Дилчил» после охлаждения до требуемой температуры в скребковых аммиачных кристаллизаторах затем направляется в вакуумные фильтры.

Благодаря такой компактной сферической форме кристаллов процесс можно вести при высоких скоростях фильтрования и достигать высоких выходов депарафинизата при одновременном снижении вдвое содержания масла в гаче. Температурный градиент депарафинизации в этом процессе составляет от 0 до 7 °С. Для предотвращения образования льда в оборудовании, работающем с холодным растворителем, применяют систему обезвоживания растворителя.

4.6. Краткие сведения о прочих процессах депарафинизации

К их числу можно отнести следующие процессы депарафинизации:
- гидрокаталитическую,
- цеолитную,
- карбамидную,
- микробиологическую.

Гидрокаталитическая депарафинизация предназначена для снижения температуры застывания нефтепродуктов, прежде всего дизельных топлив и смазочных масел. Снижение температуры застывания нефтепродуктов достигается путем селективного гидрокрекинга и гидроизомеризации нормальных парафиновых углеводородов на специально разработанных селективных катализаторах.

Теоретические основы и технология каталитической гидродепарафинизации, а также процессов гидроочистки и гидрокрекинга масляных фракций будут рассмотрены в главе 8.

4.6.1. Процесс цеолитной депарафинизации «Парекс»

Целевым назначением процесса, разработанного в Германии (бывшей ГДР), является получение из дистиллятных, преимущественно керосиновых и дизельных фракций жидких нормальных парафинов высокой степени чистоты и низкозастывающих денормализатов — компонентов зимних и арктических сортов реактивных и дизельных топлив. Получаемые в процессе «Парекс» парафины используются как сырье для производства белково-витаминных концентратов, моющих средств,

поверхностно-активных веществ и других продуктов нефтехимического синтеза. Сырьем процесса является прямогонный керосиновый дистиллят широкого или узкого фракционного состава (в зависимости от требований, предъявляемых к продуктам), который предварительно подвергается гидроочистке. В качестве адсорбента используется цеолит цеосорб 5АМ (типа СаА). Используемый адсорбент — цеолит, обладающий молекулярно-ситовым эффектом, избирательно адсорбирует *н*-алканы из смесей их с углеводородами изо- или циклического строения. Характерной особенностью процесса «Парекс» является проведение адсорбции в среде циркулирующего водородсодержащего газа, являющегося газом-носителем сырья. Применение циркулирующего газа-носителя препятствует быстрому падению адсорбционной емкости цеолита и способствует удлинению пробега установки. Десорбция адсорбента осуществляется нагретыми парами аммиака — вытеснителя адсорбированных *н*-алканов. Обе стадии процесса – адсорбция и десорбция – являются парофазными, осуществляются при температуре около 380 °С и давлении 0,5...1 МПа. Длительность адсорбции примерно в 2 раза меньше продолжительности десорбции. Поэтому на установке предусмотрены 3 периодически переключаемые абсорбера со стационарным слоем цеолита, один из которых работает в режиме адсорбции, а два других в данный период — как десорберы.

Ниже, в качестве примера, приведены показатели качества сырья и продуктов цеолитной депарафинизации:

Показатели	***Сырье (240...320 °С)***	***Жидкие парафины***	***Денормализат***
Плотность, кг/м³	*817*	*770*	*828*
Температура, °С:			
застывания	*–22*	*8*	*–60*
помутнения	*–19*	*9*	*–47*
Содержание, % мас.:			
н-парафинов	*21,3*	*99*	*4,0*
серы	*00,1*	*—*	*0,011*

Степень извлечения *н*-алканов в процессе составляет 90...95 % мас. от потенциала.

4.6.2. Карбамидная депарафинизация

Это промышленный процесс, применяемый при производстве низкозастывающих топлив, маловязких масел и жидких парафинов. Последние используются как сырье при производстве синтетических

жирных кислот и спиртов, α-олефинов, моющих средств, поверхностно-активных веществ и др. Карбамидная депарафинизация отличается от депарафинизации избирательными растворителями возможностью проведения процесса при положительных температурах.

Процесс основан на способности карбамида образовывать кристаллические комплексы с парафиновыми углеводородами нормального строения с числом углеродных атомов не менее шести.

Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что чистый карбамид (мочевина) имеет тетрагональную структуру. В процессе комплексообразования происходит перестройка его кристаллической структуры в гексагональную, состоящую из шести молекул карбамида, расположенных по спирали. Внутри спирали образуется канал (туннель) гексагональной формы эффективным диаметром 5,25Å. Поперечное сечение молекул *н*-алканов составляет около 4,2Å, поэтому они хорошо вписываются в канал и удерживаются в нем за счет сил Ван-дер-Ваальса.

Комплекс с карбамидом могут образовывать и длинноцепные углеводороды с циклическими структурами. Так, при наличии одной метильной боковой группы для образования комплекса требуется не менее 10, а в случае этильной – не менее 24 атомов углерода в нормальной цепи. Алкилзамещенные циклические углеводороды способны образовывать комплекс с карбамидом при наличии в них алкильной цепи из 20...25 и более атомов углерода. Следовательно, для образования комплекса важны не химическая природа, а конфигурация и размеры молекул углеводородов.

Процесс комплексообразования обратим: образующийся комплекс при нагревании распадается:

$$m \text{ Карбамид} + н\text{-алкан} \rightleftharpoons \text{комплекс},$$

где m — отношение числа молей карбамида и *н*-алкана (обычно $m \approx 0{,}7\,n$, где n — число углеродных атомов *н*-алкана).

Комплексообразование целесообразнее по условиям равновесия проводить при высокой концентрации карбамида и относительно низкой температуре (20...45 °С), что является важным достоинством процесса. Другим существенным преимуществом карбамидной депарафинизации является значительно более высокая селективность по отношению к нормальным парафиновым углеводородам, что определяет большой выход денормализата (75...90 % мас.). Однако селективность карбамида снижается с повышением температуры кипения сырья депарафинизации. Поэтому карбамидная депарафинизация применя-

ется преимущественно для получения низкозастывающих дизельных топлив и маловязких масел.

Образование комплексных соединений карбамида является экзотермическим процессом, тепловой эффект которого в расчете на один атом углерода (n) в молекуле n-алкана составляет ≈ 6,7 кДж.

Необходимым условием процесса комплексообразования является наличие в системе активатора – облегчающего и ускоряющего образование комплекса. В качестве активаторов процесса наибольшее распространение получили вода, спирты (метиловый, этиловый, изопропиловый) и кетоны (ацетон, МЭК). Активатор, являясь полярным веществом, способствует гомогенности среды, ослабляет связи парафиновых углеводородов с другими компонентами сырья, способствует перестройке кристаллической структуры карбамида из тетрагональной в гексагональную, повышая тем самым его активность. Для понижения вязкости масляного сырья в процессе применяют растворители (бензол, бензин, дихлорэтан). Часто функцию растворителя выполняют вещества, являющиеся одновременно активатором процесса – высшие кетоны и спирты.

Процесс комплексообразования проводят при интенсивном перемешивании, которое способствует более тесному контакту компонентов реагирующей смеси и тем самым интенсифицирует процесс. Время контакта зависит от качества сырья и обычно составляет 30...60 минут.

Разработаны и внедрены различные варианты карбамидной депарафинизации, различающиеся по агрегатному состоянию применяемого карбамида, природе растворителя и активатора, оформлению реакторного блока, способу отделения и разложения комплекса, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

В процессе депарафинизации раствором карбамида в обводненном изопропиловом спирте получены следующие результаты:

	Дизельное топливо	***Маловязкое масло***
Выход, % мас, на сырье:		
денормализата	*82...83*	*85...86*
парафина	*10...12*	*6...10*
Температура, °С:		
застывания денормализата	*–45*	*–45*
плавления парафина	*18...22*	*28...31*
Содержание в парафине ароматических углеводородов, не более	*2*	*3*

4.6.3. Процессы микробиологической депарафинизации

Эти процессы основаны на способности некоторых видов микробов избирательно окислять парафиновые углеводороды, преимущественно нормального строения, используя их в качестве источника энергии, необходимой для их жизнедеятельности. Биомасса, накопленная микроорганизмами в результате процесса окисления алканов, является побочным продуктом процесса и после выделения в чистом виде используется в качестве основы для получения кормового белка. Депарафинизат используют как компонент зимнего дизельного топлива.

Депарафинизация нефтяных фракций проводится в водной среде с добавками питательных солей (при температуре 28...30 °С) в депарафинизаторе, где при соблюдении требуемых условий культивирования (pH, температура, аэрирование и др.) происходит окисление непрерывно поступающей нефтяной фракции. Выделение депарафинизата из стойкой эмульсионной смеси с микробной массой и водой проводится при помощи добавления «комплекса», представляющего собой 10%-й раствор кальцинированной соды (2%) и аммиака (8%), и отстаивания.

4.7. Краткие сведения о прочих физико-химических процессах очистки масел

К числу их относятся процессы, в которых используются явления адсорбционного разделения (адсорбционная очистка, в том числе контактная доочистка отбеливающими землями) и химического взаимодействия кислот и щелочей с компонентами масляного сырья (кислотно-щелочная или кислотно-контактная очистки).

4.7.1. Процессы адсорбционной очистки масел

Эти процессы предназначены для производства базовых масел различного уровня вязкости, деароматизированных жидких и твердых парафинов и специальных углеводородных жидкостей. Они основаны на избирательном выделении полярных компонентов сырья (смолистых веществ, кислород- и серосодержащих углеводородов, остатков избирательных растворителей) на поверхности адсорбентов. Высокая адсорбируемость полярных компонентов сырья на активном высокопористом адсорбенте обусловлена ориентационным и индукционным взаимодействиями полярных и поляризуемых компонентов сырья с активными центрами поверхности адсорбента. В качестве адсорбентов при очистке и доочистке масел применяют природные глины (опоки или отбеливаю-

щие земли) и синтетические (силикагель, алюмогель и алюмосиликаты). Активность природных глин повышают обработкой их слабой серной кислотой или термической обработкой при 350...450 °С. Синтетические адсорбенты активнее, но значительно дороже природных.

В масляных производствах получили применение следующие способы адсорбционной очистки:

1) периодические процессы фильтрованием через неподвижный слой гранулированного адсорбента (перколяционные процессы);
2) полупериодические процессы контактной доочистки депарафинизатов тонкоизмельченным адсорбентом (отбеливающей землей) с последующим фильтрованием суспензии в дисковых и рамных (или барабанных) фильтрах;
3) непрерывные противоточные процессы с движущимся слоем микросферического синтетического алюмосиликата (применяемые для доочистки парафинов карбамидной депарафинизации или вместо селективной очистки масел).

В адсорбционном процессе большое значение имеют размер частиц адсорбента (дисперсность), пористость и удельная поверхность. С увеличением дисперсности частиц возрастает поверхность контакта адсорбента с сырьем, что повышает эффективность процесса. Однако слишком мелкие частицы адсорбента или замедляют фильтрование, или легко проходят через фильтровальную ткань и трудно отделяются от очищенного масла. Для каждого вида сырья и способа контактирования существует оптимальный размер частиц адсорбента.

Адсорбция — экзотермический процесс, и ей благоприятствует понижение температуры. При повышенных температурах ускоряется процесс обратный адсорбции — десорбция. При необратимой или труднодесорбируемой адсорбции регенерацию адсорбента часто проводят путем выжига адсорбированных компонентов. Значительное влияние на эффективность адсорбции оказывает вязкость сырья, которая определяет скорость диффузии адсорбируемых компонентов в поры адсорбента. Для понижения вязкости очищаемого продукта обычно применяют растворители (например, легкие нефтяные фракции) и повышают температуру процесса.

В процессе непрерывной адсорбционной очистки дистиллятных масел получают два рафината: рафинат I — основной очищенный продукт и рафинат II — десорбированный с поверхности адсорбента обессмоленный ароматизированный концентрат. Остающиеся на адсорбенте смолистые и другие коксогенные вещества выжигаются в процессе регенерации.

Адсорбционной очисткой на базе маловязких масляных дистиллятов вырабатываются масла: из рафината I — трансформаторное, гидравлическое, специальные электроизоляционные и др.; из рафинатов II — ароматизированные масла — наполнители каучука, смягчители резиновых смесей и пр. В процессе адсорбционной очистки трансформаторного дистиллята получают 87...89 % рафината I и 6...8 % ароматизированного масла.

Контактная доочистка масел. Процесс является завершающей стадией производства базовых масел (когда не предусматривается их гидроочистка) и предназначен для улучшения цвета и повышения стабильности их качества при хранении, а также для удаления остатков растворителей и продуктов разложения, образовавшихся на предыдущих стадиях переработки.

Контактная доочистка как разновидность адсорбционных процессов основана на способности тонкодиспергированных природных адсорбентов (отбеливающих земель) удалять из масла смолистые соединения и полициклические ароматические углеводороды. Их адсорбция происходит вследствие повышенной их полярности и предпочтительной адсорбируемости.

Контактная доочистка масел отбеливающими глинами проводится при 150...300 °С. Чем выше вязкость сырья, тем выше температура доочистки. Время контактирования не превышает 30 мин.

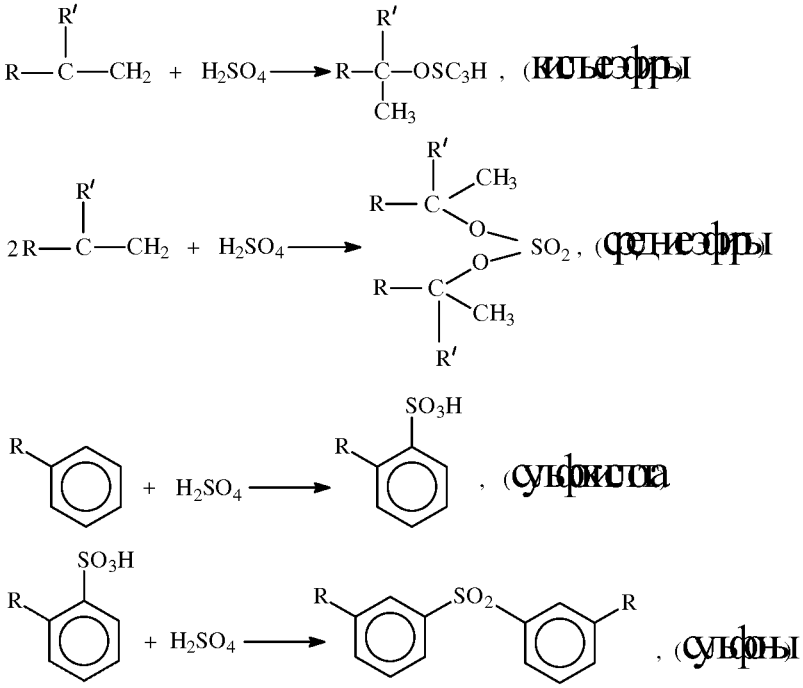
Выход целевого продукта при контактной доочистке составляет для дистиллятного сырья 96...98 % и остаточного сырья — 93...95 %. Потери масла слагаются из отгона, образующегося при термокаталитическом разложении сырья, от извлекаемых адсорбентом полярных компонентов и части масла, механически удерживаемой в лепешке отбеливающей земли. Содержание масла в отработанном адсорбенте доходит до 50 %. Из-за трудоемкости и низкой эффективности методов регенерации, в промышленных условиях отработанные земли обычно не регенерируют и применяют в кирпичном и цементном производствах и других отраслях.

В результате контактной доочистки состав и свойства масел изменяются незначительно: улучшается цвет, уменьшаются содержание серы и коксуемость, повышается температура вспышки. Недостатками процесса контактной доочистки являются большие потери масла с отработанной землей, которую трудно регенерировать, а также высокие транспортные расходы в случае отсутствия глин вблизи НПЗ, что резко повышает стоимость товарной продукции; поэтому в последние годы этот процесс заменяется гидроочисткой (см. гл. 8).

4.7.2. Кислотная очистка масел

Процессы сернокислотной очистки применяются для удаления непредельных, гетероорганических, смолисто-асфальтеновых соединений и полициклических ароматических углеводородов из масляных фракций уникальных малосернистых беспарафинистых нефтей типа бакинских и эмбенских для получения масел малотоннажного и специального ассортимента. В последние годы эти процессы заменяются на более совершенные и эффективные – экстракционные и гидрогенизационные, и в дальнейшем могут сохраниться только для выработки белых масел.

При обработке серной кислотой перечисленные выше нежелательные компоненты масляных фракций подвергаются реакциям сульфирования с образованием кислых эфиров, сульфокислот, сульфонов, дисульфидов и т. д.:



В процессе протекают также побочные, катализируемые серной кислотой, реакции алкилирования аренов алкенами, полимеризации алкенов, поликонденсации аренов, смол и др.

Обработанная серной кислотой масляная фракция разделяется на два слоя: верхний (кислое масло), содержащий целевые компоненты,

незначительное количество продуктов реакций и кислоты, растворенные в масле; нижний слой, содержащий продукты реакций, избыток кислоты и масло, механически увлеченное в нижний слой.

Технологические режимы сернокислотной очистки зависят от химического и фракционного состава сырья и требуемого качества очищаемого масла. Основными факторами, влияющими на результаты очистки, являются температура, концентрация и кратность кислоты к сырью, продолжительность контакта, последовательность обработки и порядок введения (например, порционная подача) кислоты.

Повышение температуры сернокислотной очистки приводит к снижению выхода целевого продукта и резкому увеличению выхода кислого гудрона вследствие усиления реакций сульфирования и повышения растворяющего действия кислоты. При низких температурах из-за высокой вязкости раствора затрудняется отделение кислого гудрона. В этой связи очистку обычно проводят при 40...60 °С. Расход кислоты зависит от состава сырья: для дистиллятных масел — 3...10 % мас., остаточных — 15...20 % мас. Для получения белых парфюмерных и медицинских масел используют дымящую серную кислоту. При очистке дистиллятных масел применяют 92... 98 %-ю кислоту.

Контактирование сырья с кислотой осуществляют обычно в цилиндрических мешалках с коническим дном. Продолжительность перемешивания 30...80 мин (зависит от интенсивности работы мешалки и требуемой глубины очистки), время отстаивания кислого гудрона до 10 ч. Для ускорения осаждения часто используют коагулянты (раствор жидкого стекла или едкого натра) или применяют электроразделители.

Кислые масла нейтрализуют с целью удаления остатков продуктов сульфирования путем щелочной очистки (4 %-м водным раствором щелочи при 40... 50 °С) или контактной доочистки отбеливающими землями. При этом щелочная очистка применяется только для маловязких масел. Процесс контактной доочистки осуществляется на типовой установке.

Процессы сернокислотной очистки могут быть периодическими и непрерывными. На установках непрерывного действия применяются смесители, дозирующие насосы для кислоты, центрифуги для отделения кислого гудрона и др.

4.8. Оборудование производств смазочных масел

4.8.1. Оборудование установок депарафинизации масел

Основными видами оборудования данного производства являются аппараты кристаллизационного отделения или кристаллизаторы.

Кристаллизаторами называют аппараты, в которых осуществляется процесс выделения твердого вещества из его раствора (кристаллизация из раствора) или процесс выделения твердой фазы при затвердевании вещества (кристаллизация из расплава). Существуют различные типы кристаллизаторов.

Скребковые кристаллизаторы. На установках депарафинизации с применением избирательных растворителей процесс кристаллизации твердых углеводородов обычно осуществляется в горизонтальных многосекционных скребковых кристаллизаторах, представляющих собой теплообменники типа «труба в трубе» (рис. 4.16). Кристаллизаторы делятся на регенеративные, в межтрубных пространствах которых движется охлаждающая жидкость — фильтрат, а также на аммиачные, пропановые и этановые, в которых охлаждение происходит за счет испарения соответственно аммиака, пропана и этана. В регенеративных кристаллизаторах суспензия сырья *5* проходит по внутренним трубам *2*, а хладоагент *3* движется противотоком к раствору сырья по межтрубному кольцевому пространству (между наружной трубой *1* и внутренней трубой *2*).

Для устранения отложения кристаллов твердых углеводородов *6*, снижающих коэффициент теплопередачи и уменьшающих свободное сечение внутренних труб *2*, в них расположен вращающийся вал с металлическими скребками *4*.

Вал приводится в движение при помощи электромотора. Привод — общий для всех валов кристаллизатора. Частота вращения скребков 10...12 мин$^{-1}$. В скребковых кристаллизаторах может быть разное число секций (10 или 12), каждая из которых состоит из одной наружной и одной внутренней трубы. Поверхность охлаждения одного кристаллизатора равна соответственно 70 или 84 м^2, считая по наружному диаметру внутренней трубы. Кристаллизаторы, в которых охлаждение осуществляется в результате испарения хладоагента, устанавливаются под углом 7° и отличаются от регенеративных кристаллизаторов способом подвода последнего.

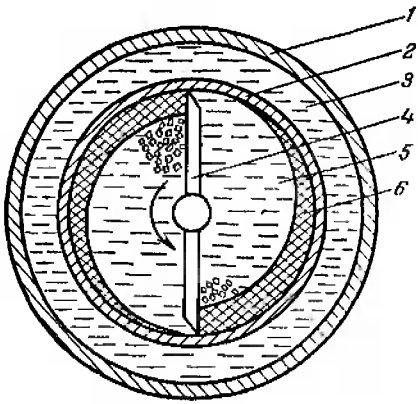


Рис. 4.16. Схема секции скребкового кристаллизатора:
1 — наружная труба; 2 — внутренняя труба; 3 — хладоагент; 4 — скребок; 5 — суспензия сырья; 6 — слой твердой фазы

Кристаллизаторы смешения. В кристаллизаторах этого типа, разработанных в ГрозНИИ, кристаллизация твердых углеводородов осуществляется при непосредственном смешении сырья с предварительно охлажденными порциями растворителя. Кристаллизатор смешения представляет собой колонну (рис. 4.17), разделенную перегородками *4* на секции, в каждую из которых подается охлажденный растворитель. Сырье I и первая порция растворителя вводятся в нижнюю часть кристаллизатора. Обе жидкости контактируют при помощи перемешивающих устройств *3*; приводом вала служит электромотор. К корпусу *1* прикреплены отражатели *2*, способствующие лучшему перемешиванию сырья с растворителем. Сверху кристаллизатора выводится суспензия твердых углеводородов III. При таком способе кристаллизации образуются крупные разобщенные кристаллы твердых углеводородов, что увеличивает скорость разделения суспензии на фильтрах и уменьшает содержание масла в твердой фазе. Кроме того, скорость охлаждения раствора сырья в кристаллизаторах смешения может быть увеличена в 2...2,5 раза по сравнению со скоростью в скребковых кристаллизаторах.

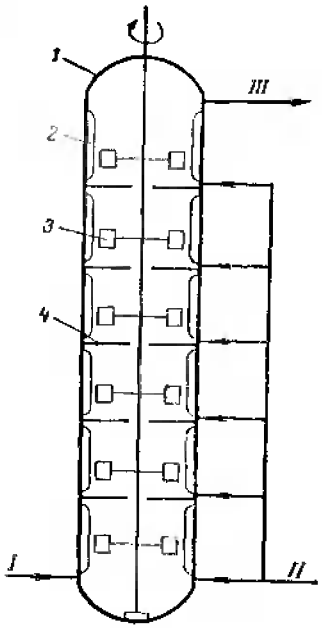


Рис. 4.17. Схема кристаллизатора смешения:
1 — корпус; 2 — отражатель; 3 — перемешивающее устройство; 4 — перегородка; линии: I — сырье; II — холодный растворитель; III — суспензия

Кожухотрубчатый кристаллизатор используется для депарафинизации масел. Он состоит из десяти секций, представляющих собой теплообменник «труба в трубе» (рис. 4.18).

Через внутреннюю трубу каждого теплообменника пропущен полый вал *3* со скребками *4*. Диаметр внутренней трубы *2* равен 168 мм, длина 13,8 м. Ввиду большой длины трубы вал выполнен из отдельных частей длиной по 2,7 м, соединенных между собой с помощью стержня *5* с промежуточной опорой *9* и болтов *6*. Скребки (стальные полоски длиной 545 мм) привариваются к пальцам *7*, которые входят в цилиндрические гнезда вала и распираются пружинами *8*. Благодаря этому скребки всегда прижаты к внутренней стороне трубы. Оба конца вала выходят из внутренней трубы через сальники. На одном конце вала на-

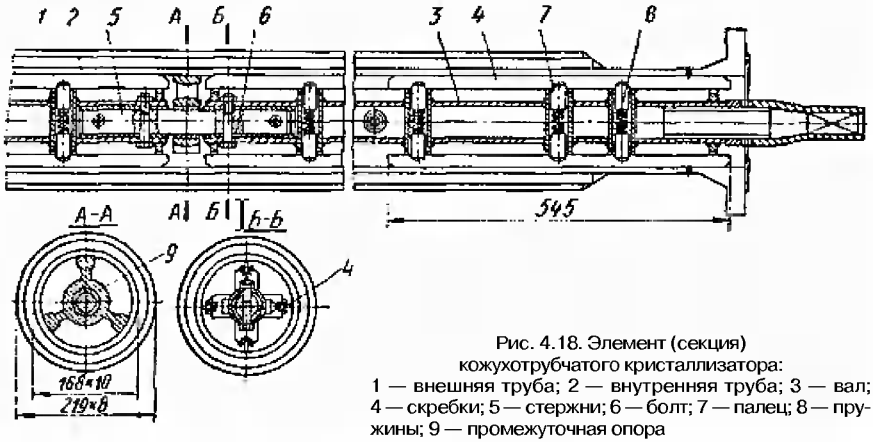


Рис. 4.18. Элемент (секция) кожухотрубчатого кристаллизатора:
1 — внешняя труба; 2 — внутренняя труба; 3 — вал; 4 — скребки; 5 — стержни; 6 — болт; 7 — палец; 8 — пружины; 9 — промежуточная опора

сажена ведомая звездочка. Валы секций кристаллизатора приводятся во вращение от электродвигателя через редуктор и цепную передачу. Все десять труб (секций) крепятся на специальной металлоконструкции. Оси труб имеют небольшой наклон к горизонту.

Работает кожухотрубчатый кристаллизатор следующим образом. Пересыщенный твердый раствор, подлежащий кристаллизации, выходит из коллектора в каждую трубу и самотеком перетекает к их концам. Противотоком этому движению по внешним трубам *1* пропускают хладагент. Выпавшие из раствора при охлаждении кристаллы очищаются скребками вращающихся валов и тоже перемещаются к концам трубы, откуда они вместе с маточным раствором удаляются на разделение.

Кристаллы твердых углеводородов отделяют от раствора депарафинированного масла центрифугированием или фильтрованием.

Фильтры. Для отделения кристаллов парафина и церезина от раствора масла применяют барабанные вращающиеся фильтры двух типов: вакуумные и работающие под давлением. Вакуумные фильтры состоят из вращающегося барабана (частота вращения 0,5...2 мин$^{-1}$), обтянутого фильтровальной тканью, и распределительного устройства. Барабан вмонтирован в корпус фильтра. Между фильтровальной тканью и поверхностью барабана имеется кольцевая полость, разделенная по окружности продольными перегородками на 30 секций, не соединяющихся между собой. Каждая секция несколькими трубками соединена с распределительным приспособлением, при помощи которого и осуществляется смена циклов процесса фильтрования. Между барабаном и тканью в каждой секции уложено, два слоя сетки с крупными и мелкими ячейками, что способствует равномерному стоку фильтрата через труб-

ки. Фильтровальная ткань закреплена в специальных пазах продольных перегородок. По окружности она прижата к барабану прочной проволокой. Корпус фильтра тщательно изолирован пробкой. Охлажденная суспензия *I* (рис. 4.19) из напорного бачка поступает самотеком в фильтр *1* через штуцеры в днище его корпуса. Уровень жидкости в корпусе держат таким, чтобы в нее было погружено до 60 % поверхности барабана. При работе фильтра его барабан вращается, следовательно, вся его фильтрующая поверхность последовательно погружается в суспензию сырья. В той части барабана, которая погружена в суспензию, за счет вакуума, создаваемого в секциях барабана вакуум-компрессором *4*, отсасывающим инертный газ *VI* из вакуумных приемников, происходит фильтрование. Фильтрат (раствор депарафинированного масла) *III* проходит через ткань, а кристаллы отлагаются на поверхности ткани, образуя осадок, слой которого (лепешка) увеличивается по мере приближения к поверхности раздела фаз. Образовавшийся на фильтрующей поверхности барабана осадок промывается холодным растворителем *II*.

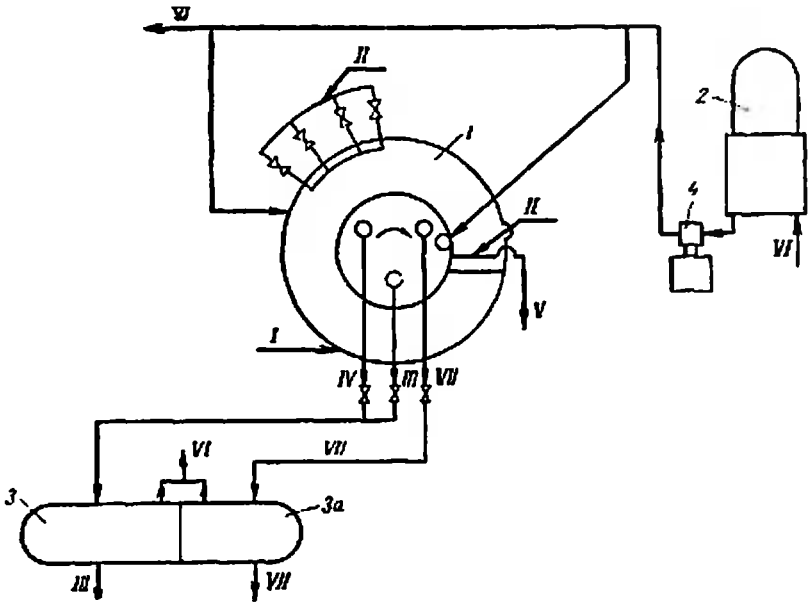


Рис. 4.19. Схема вакуумного фильтра непрерывного действия:
1 — вакуумный фильтр; 2 — газгольдер; 3 — вакуумный приемник раствора депарафинированного масла; 3а — вакуумный приемник фильтрата горячей промывки; 4 — вакуумный копрессор. Линии: I— суспензия сырья в растворителе; II — растворитель; III — раствор депарафинированного масла; IV — промывной раствор (фильтрат от холодной промывки осадка); V —раствор гача или петролатума; VI — инертный газ; VII — фильтрат горячей промывки

Так как внутри секции поддерживается вакуум, то растворитель просасывается через слой твердых углеводородов, растворяя оставшееся в нем масло.

Промывной раствор IV проходит через ткань внутрь секции, а оттуда через коллектор — в вакуумный приемник *3*.

Промытый осадок при дальнейшем вращении барабана отдувается инертным газом VI, который подается с обратной стороны фильтровальной ткани под избыточным давлением 30...50 кПа (0,3...0,5 кгс/см^2) через отверстие в распределительном устройстве внутрь секций, а затем через ткань, отделяя от нее образовавшийся осадок. В корпусе вакуумного фильтра над поверхностью фильтруемой суспензии поддерживается избыточное давление инертного газа 1 кПа (0,01 кгс/см^2). После отдувки осадок V срезается ножом, скользящим по крепежной проволоке, попадает в желоб, откуда вместе с добавленным растворителем направляется шнеком в приемник для гача или петролатума. По мере необходимости (когда ткань забивается кристаллами твердых углеводородов и льда, о чем судят по уменьшению производительности фильтра) подачу сырья прекращают и проводят горячую промывку. Фильтрат горячей промывки VII проходит в секцию барабана, а оттуда — в вакуумный приемник 3а. Горячая промывка может быть запрограммирована по времени и температуре промывки и на большинстве установок осуществляется автоматически в период рабочего цикла.

Принцип действия фильтров, работающих под давлением, подобен описанному выше. Эти фильтры используют для депарафинизации масляных фракций из раствора в пропане, при работе с которым применять вакуум невозможно. Частота вращения барабана фильтра 5...20 ч$^{-1}$. Разность давлений внутри фильтра от 15 до 70 кПа (в среднем около 30 кПа) поддерживается циркуляцией паров пропана при помощи специального компрессора.

Барабанный ячейковый вакуум-фильтр с наружной фильтрующей поверхностью — наиболее распространенный фильтр непрерывного действия. Основной рабочий элемент машины — барабан (рис. 4.20), пространство между стенками которого разделено радиальными перегородками на ряд ячеек. Ячейки закрыты перфорированными листами, прикрепленными к перегородкам и юртам винтами с потайными головками.

Снаружи перфорированные листы покрыты фильтровальной тканью. Каждая ячейка снабжена дренажной трубкой *9*. Одновременно трубки служат спицами, связывающими барабан со ступицей, к которой крепятся полые цапфы. Обычно трубки образуют сплошной конический

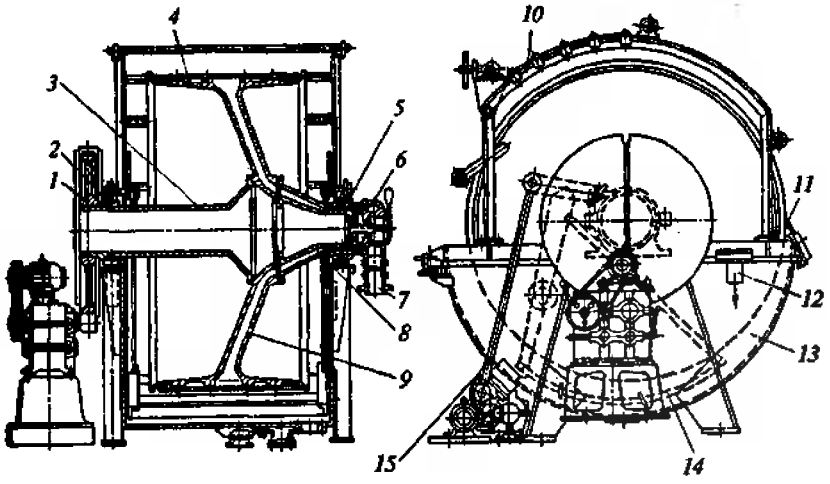


Рис. 4.20. Барабанный ячейковый вакуум-фильтр с наружной фильтрующей поверхностью (описание позиций по тексту)

диск с каналами переходящими в ступицу. Цапфами *3* и *8* барабан опирается на подшипниковые узлы *2* и *5*, закрепленные на станине фильтра, и приводится во вращение с частотой вращения 10...50 $ч^{-1}$ через зубчатое колесо *1*, закрепленное на цапфе *3*. Нижняя часть барабана погружена в суспензию, подаваемую в корыто *13*, которое снабжено переливной трубой *12*. В нижней части корыта под барабаном помещена маятниковая мешалка *14* с приводом *15*, закрепленная на шарнирах и совершающая качательное движение. Мешалка препятствует гравитационному осаждению суспензии и образованию осадка на дне корыта. Над барабаном расположено устройство *10* для промывки осадка, состоящее из коллектора, ряда форсунок, разбрызгивающих промывную жидкость, и полосы ткани, натянутой на ролики и предохраняющей осадок от размывания. Ячейки фильтра соединены дренажными трубками с продольными каналами в стенке полой цапфы *8*. При вращении барабана каждая ячейка через дренажную трубку, канал цапфы и распределительное устройство соединяется через штуцера попеременно со сборниками основного и промывного фильтратов, находящимися под вакуумом, и с источником сжатого воздуха, служащего для отделения (отдувки) осадка от фильтровальной ткани перед снятием его ножом *11* для регенерации (очистки) фильтровальной ткани.

Распределительное устройство состоит из круглого корпуса ячейковой и распределительной шайб. Корпус разделен перегородками на отсеки и снабжен штуцерами. Ячейковая шайба, закрепленная на цапфе

барабана, имеет по окружности ряд отверстий (по числу ячеек фильтра) и вращается вместе с барабаном. На распределительной шайбе, закрепленной на неподвижном корпусе распределительного устройства, предусмотрены секторные окна. Шайбы пришлифованы и прижаты одна к другой действием вакуума и пружины.

На каждой ячейке последовательно происходят различные стадии процесса. Ячейки барабана *1* (рис. 4.21), находящиеся в зоне *I* (фильтрование), погружены в суспензию (в корыто *11*) и через распределительное устройство *8* соединены со сборником основного фильтрата и с вакуумной системой. Под действием вакуума происходит фильтрация суспензии. На поверхности ячеек, покрытой фильтровальной тканью, образуется осадок; фильтрат собирается в полостях ячеек и через дренажные трубы *2* и отсек *12* распределительного устройства отводится в сборник. По мере движения ячейки в пределах этой зоны толщина осадка постепенно увеличивается.

В зоне *II* (первое обезвоживание) ячейки уже не погружены в суспензию, но еще соединены со сборником основного фильтра. Здесь происходит первое обезвоживание осадка под действием вакуума воздухом, вытесняющим жидкость из пор осадка.

В зоне *III* (промывка) осадок орошается промывной жидкостью, поступающей на его поверхность из форсунок *4* через поры ткани *5*, натянутой на ролики *3*. Здесь ячейки через отсек *6* распределительного устройства *8* соединены со сборником промывного фильтрата. Под действием вакуума промывная жидкость фильтруется через осадок, вытесняя из его пор остатки жидкой фазы суспензии.

В зоне *IV* (второе обезвоживание) осадок не орошается, но ячейки остаются соединенными со сборником промывного фильтрата. Затем в зоне *V* (удаление осадка) через штуцер *7* в ячейки подается сжатый воздух. При деформации и колебаниях фильтровальной ткани осадок от нее отделяется и падает на нож *9*, с которого соскальзывает в бункер — сборник осадка.

В зоне *VI* происходит регенерация (очистка) ткани. Здесь ячейка погружена в суспензию, и в нее через штуцер *10* подается сжатый воздух. При барботаже воздуха через слой суспензии она отмывается от частиц, застрявших в ее порах.

Барабаны бывают закрытые с торцов и открытые — без торцовых стенок. Открытые проще по конструкции и меньше весят, но их стенки и отводные трубки подвержены коррозионному действию жидкости внутри и снаружи. Кроме того, при открытом барабане в несколько раз увеличивается объем суспензии, находящейся в корыте фильтра.

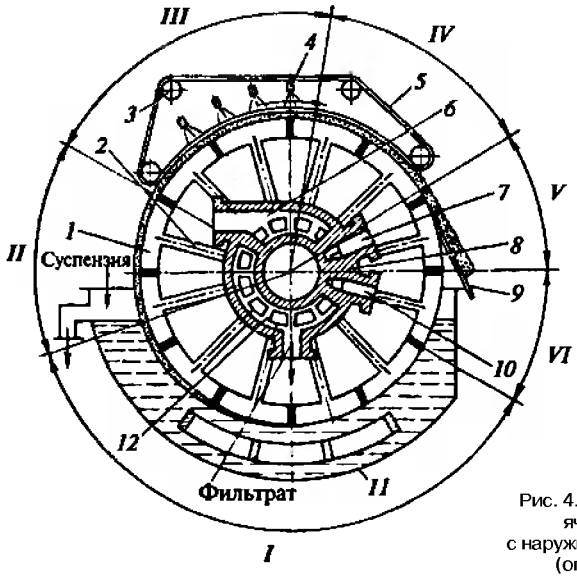


Рис. 4.21. Схема работы барабанного ячейкового вакуум-фильтра с наружной фильтрующей поверхностью (описание позиций по тексту)

Барабан обтянут снаружи фильтровальной тканью в один или два слоя. Во втором случае в качестве нижнего слоя используется ткань более редкого плетения (мешковину, капроновую) в качестве верхнего — более плотную и тонкую (бязь). Поверх ткани барабан обвит стальной проволокой диаметром 1...3 мм с 50...100 мм.

Возможно также посекционное крепление ткани без обвивки барабана проволокой. Для уплотнения ткани в пазах используют резиновый шнур, хлопчатобумажный или пеньковый канат, деревянные рейки. При посекционном креплении можно использовать отдельные отрезки ткани на несколько или даже на одну ячейку и быстро заменять ее на поврежденных участках.

Для снятия осадка с барабана служат различные устройства. Неподвижный нож в сочетании с пульсационной отдувкой применяют для снятия сравнительно толстых осадков (толщиной более 8...10 мм), т.е. при обработке легкофильтрующихся суспензий. Чтобы увеличить производительность единицы фильтрующей поверхности, целесообразно работать с тонкими осадками, увеличив соответственно частоту вращения барабана. При малой толщине осадка уменьшается сопротивление и возрастает средняя скорость фильтрации, а следовательно, и производительность фильтра.

Более тонкие осадки (1,5...8 мм) снимают с помощью подвижного ножа, следующего за поверхностью ткани. Нож поворачивается в опорах, легко прижатый к ткани противовесами или пружиной. Иногда

для уменьшения износа ткани лезвием ножа служит сменная пластина из твердой резины. Используют также гибкие ножи в виде тонких пластин, специальные валики, шнуры, сетки, перфорированные ролики, туго натянутые струны. В конструкциях фильтров, предназначенных для работы с намывным слоем зернистого материала, предусмотрены ножи с микрометрической подачей. В этом случае на барабан фильтрованием вспомогательной суспензии предварительно наносят толстый слой (50...75 мм) зернистого материала (диатомита, древесной муки и др.), через который затем фильтруется основная суспензия. За каждый оборот барабана нож срезает тонкий слой (несколько десятых долей миллиметра) зернистого материала с застрявшими в его порах частицами твердой фазы основной суспензии. Цель процесса в этом случае – очистка жидкости от взвешенных в ней мелких твердых частиц (осветление).

В зависимости от назначения барабанные вакуум-фильтры изготовляют с различными углами погружения барабана в суспензию. Фильтры малого погружения (угол погружения 80...100°) предназначены для легкофильтруемых суспензий и в основном используются в горнорудной промышленности. Для труднофильтруемых (мелкозернистых) суспензий используют фильтры с углом погружения около 200°. Фильтры общего назначения имеют угол погружения в пределах 135...145°. Наибольший угол погружения (210...270°) у фильтров для низкоконцентрированных суспензий с волокнистой твердой фазой.

Реже используются барабанные вакуум-фильтры других конструкций: со сходящей фильтровальной тканью, ячейковые без распределительного устройства, безъячейковые, барабанные фильтры-сгустители, с внутренней фильтрующей поверхностью.

Барабанный фильтр, работающий под давлением. Из фильтров непрерывного действия наиболее широко применяются в промышленности вакуум-фильтры, но они работают при малой движущей силе ($\Delta p \leq 0{,}08$ МПа). Проблема создания непрерывно действующих фильтров с большей движущей силой, т. е. работающих при повышенном давлении, решена, в частности, фирмой «Хюттенверк Зонтгофен» (Германия).

Барабанный фильтр (рис. 4.22) имеет ячейковый фильтрующий вращающийся барабан *1*, который заключен в кожух *2* и снабжен штуцерами *6, 13, 17*.

Фильтрующая перегородка (перфорированный лист, покрытый тканью) расположена не на наружной поверхности барабана, а во впадинах ячеек *5*. Кольцевое пространство между барабаном и кожухом разделено подвижными перегородками *8* на три (возможно более) герметичные ка-

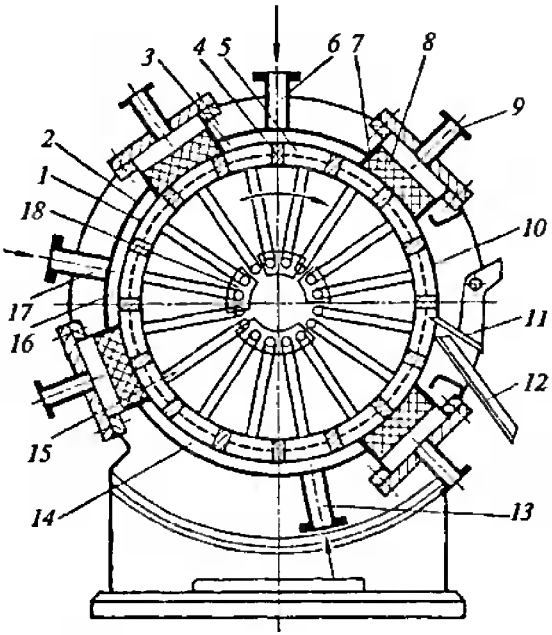


Рис.4.22. Барабанный фильтр, работающий под давлением (описание позиций по тексту)

меры *3*, *14*, *16*, предназначенные для подачи в них суспензии, промывной жидкости и сжатого воздуха для осушки осадка. Перегородки *8* помещены в гнезда *7* прямоугольного сечения, прижаты к барабану (к бортам ячеек) сжатым воздухом, подаваемым через штуцеры *9*, и обеспечивают уплотнение между камерами.

Опорные подшипники барабана встроены в торцовые крышки кожуха. Гладкие нерабочие края барабана уплотнены в торцовых крышках кольцевыми уплотнителями типа сальника. К уплотнениям подается смазочная жидкость. Суспензия подается под давлением через штуцер *13* в камеру *14* и фильтруется на ячейках барабана, находящихся в этой камере. Фильтрат отводится через дренажные трубки и распределительную головку в сборник фильтрата. В камере *16* осадок промывается жидкостью, подаваемой под давлением через штуцер *17*. Осушка осадка вытеснением влаги сжатым воздухом происходит в камере *3*.

Осадок снимается на незакрытом кожухом участке *10* ножом *11*, который заходит под действием пружины во впадины ячеек и автоматически выталкивается из них при приближении к ножу межъячейковых перегородок *4*. Снятый осадок по лотку *12* поступает в бункер. Частоту вращения барабана и скорость подачи суспензии подбирают так, чтобы во время фильтрования в камере *14* впадина ячейки заполнилась осадком. В противном случае при переходе в следующую камеру *16* ячейка

перенесет туда некоторый объем суспензии, т. е. промывная жидкость загрязняется суспензией, что нежелательно. Межкамерные уплотняющие перегородки *8*, подобно поршням, подвижны в своих гнездах в радиальном направлении и уплотнены по периметру. Трущиеся поверхности перегородок выполнены из пластмассы с низким коэффициентом трения по металлу. Ширина перегородок несколько больше шага ячеек, что исключает сообщение соседних камер кожуха между собой.

Привод фильтра выполнен с бесступенчатым регулированием частоты вращения, оборудован редуктором и цилиндрическим зубчатым колесом, закрепленным на цапфе барабана штифтом, срезаемым при превышении предельно допускаемого момента.

Основной и промывочный фильтраты отводятся из ячеек фильтра через дренажные трубки *15* и распределительное устройство *18* кольцевого или торцового типа, которое обеспечивает фильтрацию под давлением, вакуумом или комбинированным способом, а также отдувку осадка в зоне его съема.

Фильтр можно использовать для разделения быстроосаждающихся суспензий. В этом случае суспензия подается в верхнюю камеру *3* и фильтр работает с направлением фильтрации сверху вниз, а направление вращения барабана обратное. Соответствующим образом меняются также направления движения и наклон ножа. Фильтр может быть снабжен рубашкой для обогрева.

По сравнению с обычным барабанным вакуум-фильтром рассмотренный фильтр, работающий под давлением, обладает рядом преимуществ. Производительность его больше в 1,5...2,5 раза, конечная влажность осадка ниже в 1,2...1,8 раза, расход промывной жидкости в 1,2...2,0 раза меньше при том же качестве промывки, а полная герметичность аппарата обеспечивает улавливание паров легкокипящих и ядовитых растворителей.

Недостатки фильтра — большая поверхность трения в уплотнениях (сальниках), а также ограниченная возможность увеличения поверхности фильтрации.

Центрифуги. Центрифуги используют в процессах депарафинизации, когда применение фильтрования затруднено или невозможно вследствие недостаточных размеров кристаллов, низкой скорости фильтрования и быстрого засорения фильтрующей ткани мелкими кристаллами (депарафинизация с использованием в качестве растворителей нафты и смеси дихлорэтана с бензолом). Эти процессы применяют при обработке остаточного сырья, в результате при охлаждении

образуются мелкие кристаллы, скорость отделения твердой фазы от жидкой невелика, а в петролатуме содержится много масла. Депарафинизация в этих растворителях относится к устаревшим процессам, поэтому центрифуги на современных установках не используются.

4.8.2. Оборудование установок селективной очистки масел

Селективная очистка масел проводится в колонных экстракционных аппаратах — экстракторах.

Экстракторы — аппараты для разделения жидких или твердых веществ с помощью избирательных растворителей. Экстракторы применяются в различных отраслях промышленности и, в частности, в нефтепереработке при производстве масел (селективная очистка, деасфальтизация), очистке нефтепродуктов, извлечении ароматических углеводородов из легких нефтяных фракций.

Экстракторы различаются по способу смешения и разделения фаз, по характеру энергии, интенсифицирующей контакт фаз. Существуют два основных типа экстракторов: смеситель-отстойник и колонные. Смеситель-отстойник характеризуется определенным числом ступеней, в каждой из которых происходит контактирование исходных фаз и последующее разделение вновь образующихся. В целом в аппарате за счет соединения ступеней по потокам рафинатных и экстрактных растворов реализуется противоточное движение фаз. Разделение фаз осуществляется методом отстаивания или центробежным способом, премешивание фаз — при помощи механических мешалок, статических смесителей, насосов, инжекторов. Многоступенчатые экстракторы, выполненные в общем корпусе, получили название ящичных.

Экстракторы колонного типа с непрерывно изменяющимся составом фаз бывают пустотелыми (распылительные колонны) и снабженными внутренними устройствами, в качестве которых используют насадки (насыпные и регулярные, например жалюзийного типа), тарелки, роторно-дисковые устройства (рис. 4.23).

Многообразие конструкций внутренних устройств обусловлено широким спектром рабочих условий процесса экстракции и физических характеристик контактирующих фаз. Для равномерного распределения фаз по сечению экстрактора используют распределительные решетки и коллекторы из перфорированных труб. В экстракторах колонного типа в результате разности плотностей контактирующих фаз происходит противоточное движение. Интенсификация процесса разделения достигается как за счет энергии потоков, так и внешней энергии (использование перемешивающих устройств, создание пульсации, виб-

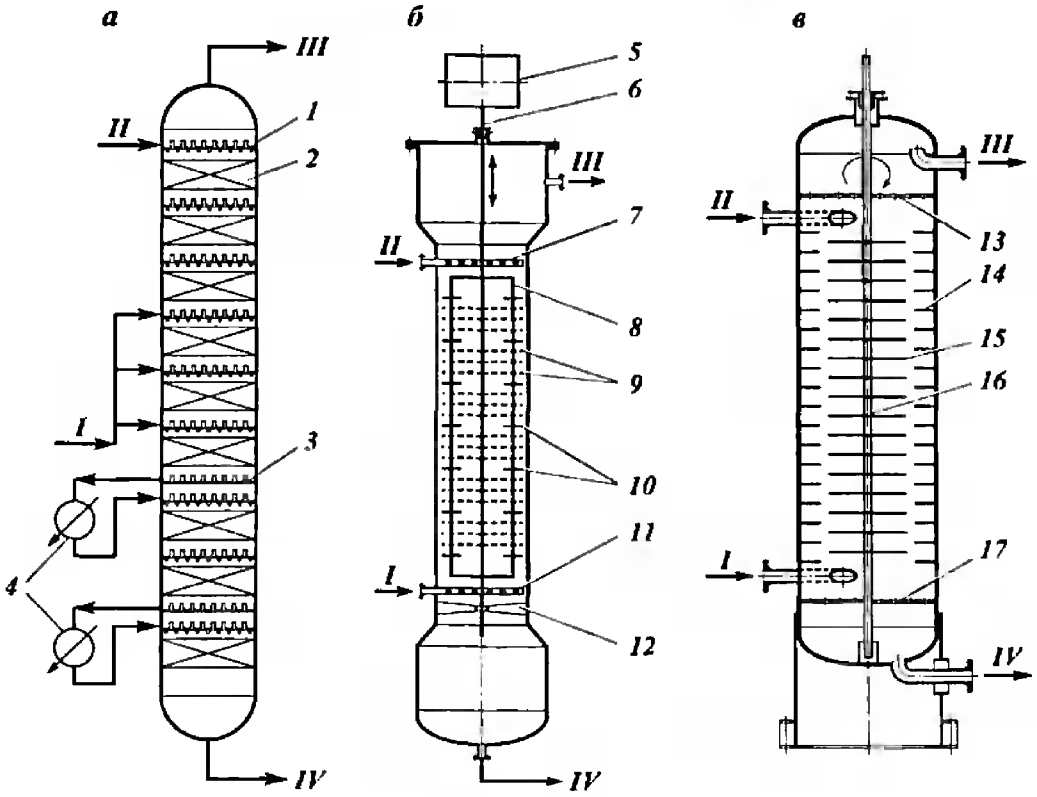


Рис. 4.23. Экстракторы колонного типа:
а — насадочный; б — вибрационный; в — роторно-дисковый;
1 — распределительная тарелка; 2 — слой насадки из колец Рашига; 3 — глухая тарелка; 4 — промежуточные холодильники; 5 — вариатор частоты колебаний; 6 — штанга; 7, 11 — распределители; 8 — стержень; 9 — перфорированные пластины; 10 — отбойные перегородки; 12 — нижняя опора штанги; 13, 17 — распределительные решетки; 14 — кольцо статора; 15 — диск ротора; 16 — вал ротора; потоки: 1 — сырье; II — растворитель; III — рафинатный раствор; IV — экстрактный раствор

раций, ультразвукового воздействия). В пульсационных экстракторах пульсации подвергается поток поступающей жидкости, в вибрационных — вибрации сообщаются пакету ситчатых тарелок, установленных в аппарате.

В аппаратах колонного типа уровень раздела легкой и тяжелой фаз может находиться на различной высоте. Положение уровня раздела фаз выбирается в зависимости от условий проведения процесса экстракции. В тех случаях, когда плотность растворителя выше плотности исходного сырья, повышение уровня раздела фаз связано с увеличением количества растворителя в аппарате. Вместе с тем вязкость экстрактного раствора (тяжелая фаза) обычно меньше вязкости рафинатного раствора. Поэтому, когда тяжелая фаза является сплошной, диспергирование и контактирование более вязкой легкой фазы облегчаются. В этом случае желателен более высокий уровень раздела фаз.

В центробежном экстракторе конструкции Подбельняка (рис. 4.24) тяжелая фаза вводится в центр, а выводится с периферии, легкая — наоборот. Противоточное движение фаз происходит более интенсивно в поле центробежных сил по сравнению с гравитационными силами.

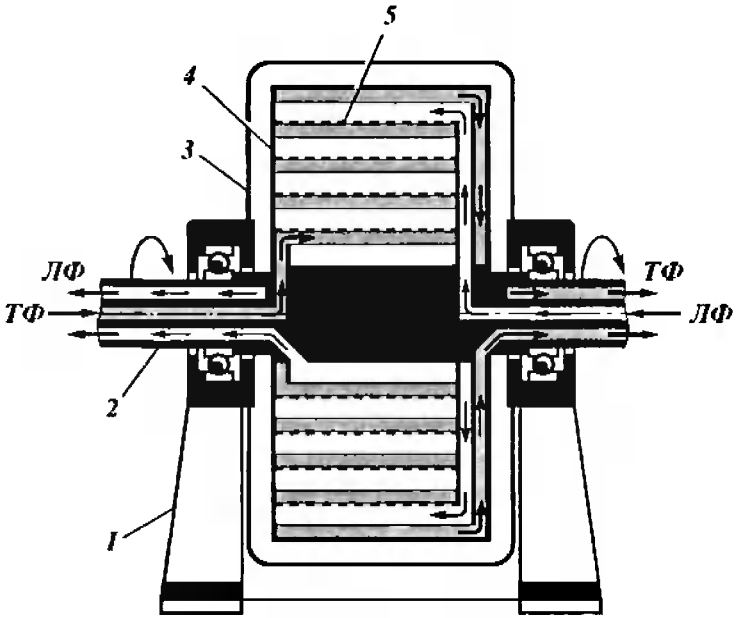


Рис. 4.24. Схема центробежного экстрактора Подбельняка:
1 — станина; 2 — вал ротора; 3 — кожух; 4 — ротор; 5 — перфорированные концентрические цилиндры; потоки: ЛФ — легкая фаза; ТФ — тяжелая фаза

Под действием центробежных сил тяжелая фаза в каналах насадки перемещается к периферии ротора, а легкая — от периферии к оси вращения. Ввод и вывод обеих фаз осуществляется через специальные каналы во вращающемся валу. Оптимальная величина частоты вращения обычно составляет 600...1200 об/мин. В ранних моделях таких экстракторов применяли навитую в виде спирали ленту (около 30 витков), образующую каналы прямоугольного сечения для прохода жидкостей. В этих каналах жидкости движутся противотоком в тесном контакте друг с другом. В экстракторах последних моделей установлены перфорированные концентрические цилиндры с отверстиями или щелями, служащими для прохода обеих жидкостей.

Температура влияет на процесс экстракции: при ее повышении увеличивается растворяющая способность и уменьшаются избирательность и вязкость среды. Для обеспечения необходимого температурного режима в колонных экстракторах применяются промежуточные кожухотрубчатые холодильники и встроенные в виде трубчатых пучков подогреватели.

Глава 5

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

5.1. Типы и назначение термических процессов

Под термическими процессами подразумевают процессы химических превращений нефтяного сырья — совокупности реакций крекинга (распада) и уплотнения, осуществляемые термически, т.е. без применения катализаторов. Основные параметры термических процессов, влияющие на ассортимент, материальный баланс и качество получаемых продуктов, — качество сырья, давление, температура и продолжительность термолиза [1].

В современной нефтепереработке применяются следующие типы термических процессов:

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

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

[1] Термин, употребляемый применительно к термическим процессам, по аналогии с катализом в каталитических процессах.

Коксование — длительный процесс термолиза тяжелых остатков или ароматизированных высококипящих дистиллятов при невысоком давлении и температуре 470...540 °С. Основное целевое назначение коксования — производство нефтяных коксов различных марок в зависимости от качества перерабатываемого сырья. Побочные продукты коксования — малоценный газ, бензины низкого качества и газойли.

Пиролиз — высокотемпературный (750...800 °С) термолиз газообразного, легкого или среднедистиллятного углеводородного сырья, проводимый при низком давлении и исключительно малой продолжительности. Основным целевым назначением пиролиза является производство олефинсодержащих газов. В качестве побочного продукта при пиролизе получают высокоароматизированную жидкость широкого фракционного состава с большим содержанием непредельных углеводородов.

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

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

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

5.2. Теоретические основы термических процессов переработки нефтяного сырья

5.2.1. Основы химической термодинамики термических реакций углеводородов

В термических и каталитических процессах нефтепереработки одновременно и совместно протекают как эндотермические реакции крекинга (распад, дегидрирование, деалкилирование, деполимери-

зация, дегидроциклизация), так и экзотермические реакции синтеза (гидрирование, алкилирование, полимеризация, конденсация) и частично реакции изомеризации с малым тепловым эффектом. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что в продуктах термолиза (и катализа) нефтяного сырья всегда содержатся углеводороды от низкомолекулярных до самых высокомолекулярных: от водорода и сухих газов до смолы пиролиза, крекинг-остатка и кокса или дисперсного углерода (сажи). В зависимости от температуры, давления процесса, химического состава и молярной массы сырья возможен термолиз с преобладанием или реакций крекинга, как, например, при газофазном пиролизе низкомолекулярных углеводородов, или реакций синтеза, как в жидкофазном процессе коксования тяжелых нефтяных остатков. Часто термические и каталитические процессы в нефте- и газопереработке проводят с подавлением нежелательных реакций, осложняющих нормальное и длительное функционирование технологического процесса. Так, гидрогенизационные процессы проводят в среде избытка водорода с целью подавления реакций коксообразования.

Из курса физической химии известно, что термодинамическая вероятность протекания химических реакций, независимо от того, являются они или нет термическими или каталитическими (поскольку катализатор не влияет на равновесие реакций), определяется знаком и величиной изменения свободной энергии Гиббса (ΔZ) j-й реакции.

Если уравнение какой-либо (j-й) химической реакции написать в виде

$$\sum_{i=1}^{m} \nu_{ij} A_i = 0, \quad (j = 1, 2, \ldots, s), \tag{5.1}$$

где i — номер химического вещества A; j — номер реакции; m — общее число участвующих в реакции химических веществ A_i, s — число независимых реакций; ν_{ij} — стехиометрический коэффициент при A_i в j-й реакции (со знаком плюс для конечных и минус для исходных веществ), то изменение свободной энергии Гиббса для этой реакции можно рассчитать как

$$\Delta Z_j = \sum_{i=1}^{m} \nu_i \Delta Z_{A_i} \tag{5.2}$$

где ΔZ_{A_i} — свободная энергия образования A_i химического вещества из элементов [2].

---

[2] В качестве примера можно привести реакцию дегидроциклизации *н*-гексана $C_6H_{14} = C_6H_6 + 3H_2$, для которой $\Delta Z_j = \Delta Z_{C_6C_6} + 3\Delta Z_{H_2} - \Delta Z_{C_6H_{14}}$.

Изменение энергии Гиббса связано с константой равновесия K_p этой реакции следующей зависимостью:

$$\ln K_{pj} = -\Delta Z_j / RT \qquad (5.3)$$

где R — газовая постоянная; T — температура, К.

Отрицательное значение ΔZ_j при температуре T и давлении p означает, что при этих условиях данная (j-я) химическая реакция может протекать самопроизвольно. При этом чем больше абсолютное значение отрицательной величины ΔZ_j, тем больше вероятность протекания реакции и тем больше будут равновесные концентрации ее продуктов.

В табл. 5.1 приведены данные по свободной энергии образования некоторых углеводородов при различных температурах и стандартном давлении (101 325 Па). Видно, что значение ΔZ_{Aj} для всех углеводородов зависит от молекулярной структуры и существенно возрастает с ростом их молярной массы и повышением температуры (кроме ацетилена). Из этих данных следует вывод о том, что высокомолекулярные углеводороды, обладающие, по сравнению с низкомолекулярными, большим запасом энергии образования ΔZ_{Aj} термически менее стабильны и более склонны к реакциям распада, особенно при высоких температурах термолиза.

Поскольку в реакциях крекинга из исходных высокомолекулярных углеводородов образуются низкомолекулярные, а при синтезе, наоборот, низкомолекулярные превращаются в высокомолекулярные продукты, то эти две группы реакций термолиза должны антибатно различаться не только по тепловым эффектам (эндо- и экзотермические), но и по температурной зависимости энергии Гиббса ΔZ_j.

Как следует из рис. 5.1, значения ΔZ_j с ростом температуры уменьшаются для эндотермических реакций крекинга углеводородов и повышаются для экзотермических реакций синтеза (на рисунке отложены отрицательные значения ΔZ_j). Это означает, что термодинамическая вероятность протекания реакций возрастает в эндотермических реакциях крекинга с повышением температуры, а в экзотермических реакциях синтеза — наоборот, при понижении температуры. По этому признаку реакции крекинга являются термодинамически высокотемпературными, а синтеза — термодинамически низкотемпературными.

Качественно аналогичный вывод вытекает и из принципа Ле-Шателье: повышение температуры способствует протеканию эндотермических реакций слева направо, а экзотермических реакций — в обратном направлении.

Таблица 5.1 — **Свободная энергия образования (в кДж/моль) некоторых углеводородов при разных температурах**

Углеводород	Температура, К			
	298,16	500	800	1200
Метан	–50,828	–32,817	–2,302	41,039
Этан	–32,898	4,889	66,633	151,563
Пропан	–23,498	34,857	127,443	255,362
Бутан	–17,143	60,857	185,039	355,096
Изобутан	–20,928	60,229	188,852	364,811
Пентан	–8,371	90,031	245,983	458,857
Гексан	–0,293	118,446	305,875	561,322
Гептан	8,119	147,076	366,024	664,072
Октан	16,532	175,874	426,503	767,331
Декан	33,358	233,507	547,468	970,101
Этилен	68,146	80,546	102,501	134,317
Пропилен	62,741	93,965	145,701	218,278
Бутен-1	75,531	123,682	206,974	321,197
Изобутилен	58,095	112,085	198,771	318,351
Пентен-1	79,357	151,601	266,118	422,443
Гексен-1	87,644	180,315	326,554	525,743
Гептен-1	96,057	209,108	387,037	628,992
Октен-1	104,468	245,439	447,514	732,256
Децен-1	121,292	245,533	568,472	938,722
Циклопентан	38,633	122,426	256,994	441,279
Циклогексан	31,767	142,603	317,928	554,918
Метилциклопентан	35,786	138,121	301,063	423,071
Бензол	129,901	164,243	221,157	300,476
Толуол	122,343	175,004	260,488	378,793
Кумол	137,028	232,125	382,889	588,901
Ацетилен	209,281	197,541	180,733	159,423
Бутадиен-1,3	150,722	180,189	228,029	294,236

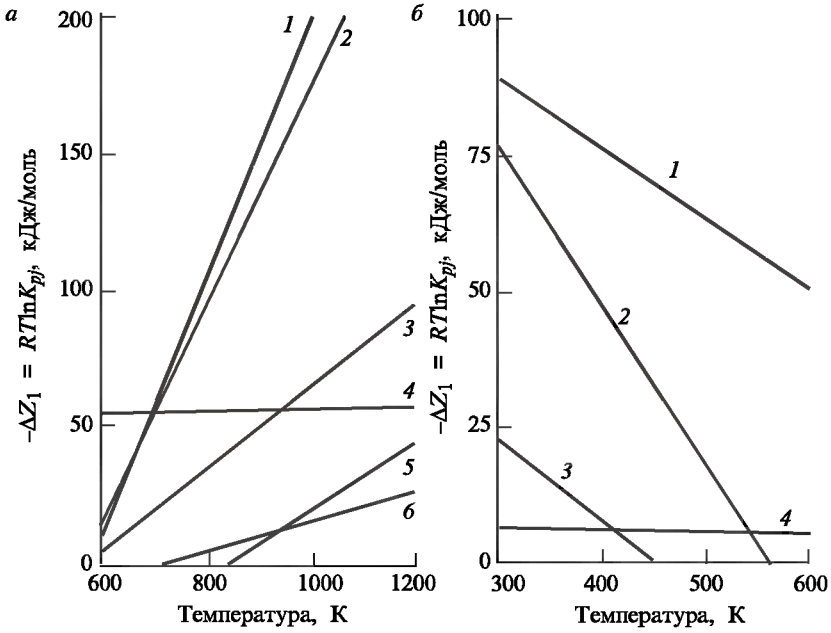


Рис. 5.1. Температурная зависимость изменения энергии Гиббса:
а – для эндотермических реакций деструкции углеводородов: 1 — дегидроциклизации *н*-гептана ($C_7H_{12}=C_6H_5CH_3+4H_2$); 2 — дегидрирования циклогексана ($C_6H_{12}=C_6H_6+3H_2$); 3 — крекинга (*н*-$C_{20}H_{42}=C_{20}H_{22}+C_{10}H_{20}$); 4 — гидрокрекинга (*н*-$C_{20}H_{42}+H_2=2C_{10}H_{22}$); 5 — деалкилирования этилбензола ($C_6H_5C_2H_5=C_6H_6+C_2H_4$); 6 — циклизации *н*-гептана ($C_7H_{16}=C_6H_{11}CH_3+H_2$); *б* – экзотермических реакций: 1 — гидрирования *н*-бутена в бутан; 2 — полимеризации *н*-бутена ($3C_4H_8=C_{12}H_{24}$); 3 — алкилирования изобутана изобутиленом в изооктан (2,2,4-триметилпентан); 4 — изомеризации *н*-пентана в изопентан

Как следует из рис. 5.1, в интервале температур, имеющем место в промышленных процессах нефтепереработки (300...1200 °С), энергия Гиббса изменяется от температуры по линейной зависимости

$$-\Delta Z_j = a + bT. \qquad (5.4)$$

Причем знак температурного коэффициента в этом уравнении зависит от энергетики реакций: для эндотермических реакций $b>0$ и для экзотермических — наоборот, $b<0$. Численное значение коэффициента b зависит от величины теплового эффекта: оно увеличивается симбатно с ростом теплового эффекта реакций. Так, в реакциях с малым тепловым эффектом (например, изомеризации и гидрокрекинга) энергия Гиббса слабо зависит от температуры, в то время как для сильно эндо- и экзотермических реакций она изменяется от температуры значительно сильнее.

Для реакций, идущих с изменением мольности, т. е. объема системы, на состояние равновесия оказывает влияние не только температура, но и давление. Исходя из принципа Ле-Шателье следует, что повыше-

ние давления способствует реакциям синтеза, идущим с уменьшением объема. Наоборот, для реакций крекинга, идущих с увеличением объема, благоприятны низкие давления. Для реакций, протекающих без изменения объема, таких как изомеризация или замещение, давление не оказывает влияния на их равновесие.

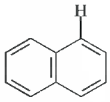
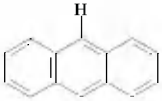
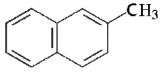
Для прогнозирования вероятности образования того или иного продукта реакций в термодинамике пользуются данными по энергиям связи в химических веществах.

Энергией связи называется количество энергии, необходимое для разрыва или образования определенного типа связи между атомами в молекулах. При возникновении связи происходит переход химической системы в более устойчивое состояние, сопровождающееся выделением тепла. Следовательно, энергия образования связи положительна. При распаде молекул тепло поглощается, и энергия разрыва связи отрицательна.

Из сопоставительного анализа данных, приведенных в табл. 5.2, можно сформулировать некоторые качественные выводы о влиянии структуры и массы молекул углеводородов на величину энергий разрыва связей между атомами углерода, углерода с водородом и углерода с серой.

1. В молекулах алканов энергия разрыва связи между крайним атомом углерода и водородом наибольшая в метане (431 кДж/моль), и она снижается по мере увеличения числа углеродных атомов до четырех и затем становится постоянной (на уровне 394 кДж/моль).
2. В нормальных алканах энергия разрыва связи между атомами водорода и находящегося внутри цепи углерода постепенно уменьшается в направлении к середине цепи (до 360 кДж/моль). Например, в молекуле нормального октана она составляет: 394; 373; 364; 360; 360; 364; 373; 394 кДж/моль.
3. Энергия отрыва атома водорода от вторичного и особенно от третичного атома углерода несколько меньше, чем от первичного.
4. В молекуле алкенов энергия отрыва атома водорода от углеродного атома с двойной связью значительно больше, а от атома углерода, находящегося в сопряжении с двойной связью, — значительно ниже,чем энергия С–Н-связи в алканах.
5. В нафтеновых кольцах прочность связи С–Н такая же, как в связях вторичного атома углерода с водородом в молекулах алканов.
6. В молекулах бензола и алкиларомaтических углеводородов энергия связи между атомом углерода в кольце и водородом сопоставима с прочностью С–Н-связи в метане, а энергия отрыва водорода от углерода, сопряженного с ароматическим кольцом, значительно ниже, чемэнергия С–Н-связи в алканах.

Таблица 5.2 — **Энергия разрыва связей в некоторых углеводородах и гетероорганических соединениях**

Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль	Соединение, связь	Энергия разрыва, кДж/моль
H–H	435	$CH_3–CH_3$	360
$CH_3–H$	431	$C_2H_5–CH_3$	348
$C_2H_5–H$	410	$C_3H_7–CH_3$	339
$C_3H_7–H$	398	$C_4H_9–CH_3$	335
$C_4H_9–H$	394	$C_2H_5–C_2H_5$	335
и-$C_4H_9–H$	390	$C_3H_7–C_3H_7$	318
т-$C_4H_9–H$	373	*и*-C_3H_7–*и*-C_3H_7	320
$CH_2=CH–H$	435	C_4H_3–*и*-C_3H_7	318
$CH_2=CHCH_2–H$	301	$C_4H_9–C_4H_9$	310
ц-$C_6H_{11}–H$	389	*т*-C_4H_9–*т*-C_4H_9	264
ц-$C_5H_9–H$	389	$CH_2=CH_2$	502
$C_6H_5–H$	427	$CH_2CH–CH_3$	394
$C_6H_5CH_2–H$	348	$CH_2CHCH_2–CH_3$	260
$C_6H_5CH_2CH_2–H$	394	$CH_2C(CH_3)–C_2H_5$	268
$(C_6H_5)_2CH–H$	310		310
	423		293
	406		364
$CH_3–SH$	293	$C_6H_5–CH_3$	381
$C_2H_5CH_2–SH$	289	$C_6H_5–C_2H_5$	368
$C_6H_5–SH$	222	$C_6H_5–C_3H_7$	360
$CH_3–SCH_3$	301	$C_6H_5CH_2–CH_3$	264
$C_2H_5–SC_2H_5$	289	$C_6H_5–C_6H_5$	414
$CH_3S–SCH_3$	293	$C_6H_5CH_2–CH_2C_6H_5$	197
$C_2H_5S–SC_2H_5$	293	$(C_6H_5)_2CH–CH(C_6H_5)_2$	159

Примечание. Сокращения: *и* — изо; *т* — третичный; *ц* — циклический.

7. Энергия разрыва углерод-углеродной связи в молекулах всех классов углеводородов всегда ниже энергии С–Н-связи (примерно на 50 кДж/моль).
8. В молекулах алканов длина, строение цепи и местоположение разрываемой связи оказывают влияние на энергию разрыва углерод-углеродной связи качественно аналогично влиянию их на прочность С–Н-связи. Так, связь между крайними углеродными атомами ослабляется по мере увеличения числа углеродных атомов (от 360 для этана до 335 кДж/моль для пентана и выше), а связь между внутренними углеродными атомами — по мере приближения к середине цепи (до 310 кДж/моль). Например, энергия разрыва связи С–С в молекуле *н*-октана в зависимости от ее местоположения изменяется следующим образом: 335; 322; 314; 310; 314; 322; 335 кДж/ моль.
9. Связи между первичными атомами углерода всегда прочнее, чем С–С-связи в комбинациях с первичным, вторичным ($C_{вт}$) и третичным ($C_{тр}$) атомами углерода. Энергия разрыва углерод-углеродной связи (DC–C) уменьшается в следующей последовательности:

$$D_{C-C} > D_{C-C_{ВТ}} > D_{C-C_{ТР}} > D_{C_{ВТ}-C_{ВТ}} > D_{C_{ВТ}-C_{ТР}} > D_{C_{ТР}-C_{ТР}}$$

10. В алкенах углерод-углеродные двойные связи значительно прочнее (но менее чем в 2 раза), чем С–С-связи в алканах. Так, энергия разрыва С=С-связи в этилене составляет 500 кДж/моль. Однако С–С-связи, сопряженные с двойной (т.е. находящиеся к ней в 3-положении), значительно слабее С–С-связи в алканах.
11. Энергия разрыва углерод-углеродной связи в кольце циклопентана (293 кДж/моль) и циклогексана (310 кДж/моль) несколько меньше С–С-связи в середине цепи нормального гексана (318 кДж/ моль).
12. В алкилароматических углеводородах углерод-углеродная связь, сопряженная с ароматическим кольцом ($C–C_{АР}$), менее прочна,- чем связь С–С в алканах. Сопряжение с ароматическим кольцом снижает прочность углерод-углеродной связи приблизительно в такой жестепени, как и сопряжение с двойной связью. Сопряжение с несколькими бензольными кольцами снижает прочность С–С-связи еще больше.
13. Энергия разрыва атомов водорода в молекуле водорода (диссоциации) несколько выше С–Н-связи в наиболее термостойком метане и составляет 435 кДж/моль.
14. По прочности связь в меркаптанах и связь S–S в дисульфидах сопоставима со связью С–С в алканах.

Очевидно, что при термолизе углеводородного сырья будут разрываться в первую очередь наиболее слабые связи и образовываться продукты преимущественно с меньшей свободной энергией образования. Таким образом, термодинамический анализ позволяет прогнозировать компонентный состав и подсчитать равновесные концентрации компонентов в продуктах реакций в зависимости от условий проведения термических, а также каталитических процессов. Однако компонентный состав и концентрации продуктов химических реакций в реальных промышленных процессах не всегда совпадают с результатами термодинамических расчетов.

При проектировании, математическом моделировании, оптимизации, научных исследованиях и решении проблем интенсификации химико-технологических процессов принято пользоваться кинетическими закономерностями химических реакций.

Не следует противопоставлять химическую кинетику и химическую термодинамику. На основе термодинамических закономерностей проектировщик, инженер или исследователь устанавливает в целом наиболее благоприятную, с точки зрения выхода целевого продукта, область протекания химических реакций. Химическая же кинетика позволяет в термодинамически разрешенной области рассчитать концентрации (не равновесные, а кинетические) продуктов реакций, материальный баланс, геометрические размеры реакционных аппаратов и оптимизировать технологические параметры процессов.

5.2.2. Основные положения механизма термических реакций нефтяного сырья

На основании многочисленных исследований, проведенных в нашей стране и за рубежом почти за столетний период, в настоящее время общепризнано, что:

- в основе процессов термолиза нефтяного сырья лежат реакции крекинга (распада) и поликонденсации (синтеза), протекающие через ряд промежуточных стадий по радикально-цепному механизму;
- в реакциях крекинга ведущими являются короткоживущие радикалы алкильного типа, а поликонденсации — долгоживущие бензильные или фенильные радикалы.

Свойства и реакции радикалов. Радикалы, имеющие неспаренные (свободные) электроны, образуются при гомолитическом распаде углеводородов преимущественно путем разрыва менее прочной С–С-связи:

$C_2H_6 \longrightarrow 2\dot{C}H_3$, а также С–Н-связи: $C_2H_6 \longrightarrow H\bullet + \dot{C}_2H_5$.

Гомолитический распад молекул энергетически значительно выгоднее, чем гетеролитический с образованием заряженных ионов.

Радикалы, являясь химически ненасыщенными частицами, обладают исключительно высокой реакционной способностью и мгновенно вступают в различные реакции.

Радикалы высокой молекулярной массы термически малостабильны и распадаются с образованием низкомолекулярного более устойчивого радикала, в том числе водородного:

$$\dot{C}_5H_{11} \begin{cases} \longrightarrow C_4H_8 + \dot{C}H_3 \\ \longrightarrow C_5H_{10} + H\bullet \end{cases}$$

При термолизе протекают следующие типы реакций радикалов.

Мономолекулярные реакции распада могут быть двух типов с образованием:

1) монорадикала и молекулы с двойной связью

$$R\bullet \longrightarrow A + R\bullet' ;$$

2) бирадикала:

$$R\bullet \longrightarrow \bullet R\bullet'' .$$

Из двух типов реакций энергетически более выгоден распад 1-го типа. Бирадикалы при дальнейшем распаде образуют только молекулы с двойной связью и далее не участвуют в цепных реакциях термолиза.

Распад радикалов с образованием водородного радикала энергетически менее выгоден, чем образование алкильного радикала.

Если распад радикала возможен по двум путям с образованием в обоих случаях олефина и алкильного радикала, то энергетически более выгоден распад с образованием большего радикала. С перемещением свободной валентности ближе к центру радикала возрастает энергия, необходимая для его распада.

Наиболее вероятные направления радикалов – требующие наименьшей энергии активации. Легче всего происходит распад С–С-связи в β-положении к углероду, имеющему неспаренный электрон.

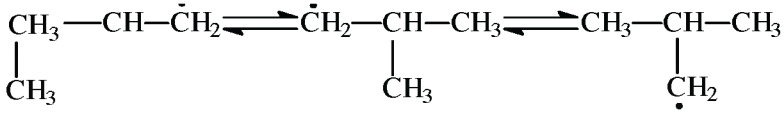
При распаде алкильных радикалов энергетически значительно выгоднее образование алкадиенов и водородного радикала

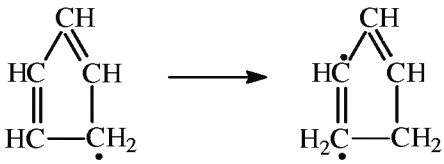
$CH_2{=}CH\dot{C}H_2 \longrightarrow CH_2{=}C{=}CH_2 + H\bullet$, чем образование бирадикала $CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \longrightarrow \bullet CH_2\bullet + CH_2{=}\dot{C}H$.

Распад нафтенового радикала с наибольшей скоростью проходит с раскрытием кольца, а не с отрывом водорода с кольца.

Бензильные радикалы малоактивны в реакциях распада, они склонны главным образом к реакциям рекомбинации и поликонденсации.

Реакции изомеризации. В процессах термолиза углеводородов могут происходить, кроме распада, и реакции структурной и скелетной изомеризации радикалов:





Реакции замещения представляют собой по существу обмен атомом водорода между радикалом ($H\bullet$. $\dot{C}H_3$ ИС$_2$H$_5$) (присоединяет) и молекулой углеводорода (отдает):

$$R\bullet + R'H \longrightarrow RH + R\bullet'.$$

Реакции присоединения имеют место при взаимодействии радикала с молекулой, имеющей двойную (т.е. π) связь:

$$R\bullet + CH_2 = CH{-}R' \longrightarrow R{-}CH_2{-}CH{-}R'$$

(например, $\dot{C}_2H_5 + C_2H_4 \longrightarrow \dot{C}_4H_9$).

Реакция рекомбинации обратна реакции мономолекулярного распада молекулы на радикалы:

$$R\bullet + R\bullet' \longrightarrow RR'$$

(например, $\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow CH_8$).

Реакция диспропорционирования радикалов является обратной (обратимой) по отношению к реакции бимолекулярного их образования:

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow CH_4 + C_2H_4 \text{ , или } 2\dot{C}_2H_5 + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_6 .$$

Цепные реакции. Первичной реакцией термолиза нефтяного сырья является образование первичного радикала в результате мономолекулярного распада или бимолекулярного взаимодействия молекул углеводородов.

Концентрация радикалов в реакционной системе обычно невелика, и вероятность их столкновения между собой ничтожно мала. При термолизе более значительно преобладают взаимодействия между радикалом и молекулами исходного сырья. Поскольку радикал имеет свободный неспаренный электрон, то его реакция с молекулами, все электроны которых спарены, должна в силу принципа неуничтожимости свободной валентности привести к образованию нового вторичного радикала. Если последний не является малоактивным, то он, в свою очередь, вступит в реакцию с новой молекулой сырья и т. д.

Так как число радикалов, могущих образоваться при термолизе, велико, на некоторой стадии образуется радикал, принимавший участие в одной из предыдущих стадий, и возникает регулярное чередование двух или более последовательно параллельных элементарных реакций с образованием конечных продуктов. Этот процесс продолжится до тех пор, пока радикал не «погибнет» в результате реакций рекомбинации или диспропорционирования. Реакции такого типа называются ***цепными***.

Первичная элементарная реакция с образованием первичного радикала из молекул сырья называется реакцией ***инициирования цепи***. Реакции превращения одних радикалов в другие, при которых расходуется сырье, называются реакциями ***продолжения цепи***. Реакции, при которых радикалы гибнут, превращаясь в стабильные молекулы в результате рекомбинации, диспропорционирования или образования малоактивного радикала, называются реакциями ***обрыва цепи***.

Обрыв цепи может произойти также при добавлении или в присутствии в сырье веществ — ***ингибиторов***, которые приводят к замене активных радикалов на малоактивные, не способные к продолжению цепи.

Совокупность элементарных реакций продолжения цепи, повторение которых дает цепной процесс, называют ***звеном цепи***. В результате реакций обрыва цепи на каждый радикал, инициирующий цепной процесс, приходится некоторое конечное число звеньев, называемое ***длиной цепи***.

Рассмотрим в качестве иллюстрации термический распад нормального пентана.

Инициирование цепи:

$$C_5H_{12} \longrightarrow \begin{cases} \dot{C}_2H_5 + \dot{C}_3H_7 \\ \dot{C}H_3 + \dot{C}_4H_9 \\ \dot{H} + \dot{C}_5H_{11} \end{cases}$$

Распад высокомолекулярных алкильных радикалов:

$$\dot{C}_5H_{11} \longrightarrow \begin{cases} C_2H_4 + \dot{C}_3H_7 \\ C_3H_6 + \dot{C}_2H_5 \\ C_4H_8 + CH_3 \end{cases}$$

$$\dot{C}_4H_9 \longrightarrow \begin{cases} C_2H_4 + \dot{C}_2H_5 \\ C_3H_6 + \dot{C}H_3 \\ C_4H_8 + H\bullet \end{cases}$$

$$\dot{C}_3H_7 \longrightarrow \begin{cases} C_2H_4 + \dot{C}H_3 \\ C_3H_6 + H\bullet \end{cases}$$

Продолжение цепи:

$$C_5H_{12} + \begin{cases} H\bullet \longrightarrow H_2 + \dot{C}_5H_{11} \\ \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_4 + \dot{C}_5H_{11} \\ \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 + \dot{C}_5H_{11} \end{cases}$$

Обрыв цепи:

$$H\bullet + H\bullet \longrightarrow H_2 \qquad H\bullet + \dot{C}H_3 \longrightarrow CH_4$$

$$H\bullet + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_2H_6 \qquad \dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \longrightarrow C_2H_6$$

$$\dot{C}H_3 + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_3H_8 \qquad \dot{C}_2H_5 + \dot{C}_2H_5 \longrightarrow C_4H_{10}$$

В процессе термолиза пентана протекают также реакции изомеризации, циклизации и далее поликонденсации с образованием высокомолекулярных ароматизированных продуктов.

Разветвленные цепные реакции — разновидность цепных реакций, в которых превращение активных промежуточных продуктов приводит к увеличению числа свободных радикалов. Например, одной из элементарных стадий окисления водорода является реакция

$$H\bullet + O_2 \longrightarrow \dot{O}H + \bullet O\bullet$$

В этой реакции вместо одной свободной валентности у атома водорода образуются три новые свободные валентности — одна у гидроксила и две (т.е. бирадикал) у атома кислорода. Последующая реакция

бирадикала кислорода с молекулой водорода приводит к образованию двух новых свободных монорадикалов:

$$\bullet O\bullet + H_2 \longrightarrow \dot{O}H + H\bullet$$

Таким образом, одна цепь как бы разветвляется на три, откуда и происходит термин «разветвление». Примером такого механизма разветвления цепей являются кроме горения водорода реакции с участием перекисей углеводородов, например детонационное горение автобензинов.

5.2.3. Химизм газофазного термолиза нефтяного сырья

Термолиз алканов приводит преимущественно к образованию более термостойких низкомолекулярных алкенов и алканов. Из алканов наибольшей термостабильностью обладает метан. Его термическая деструкция термодинамически возможна при температуре выше 560 °С. С заметной скоростью распад метана протекает при температуре выше 1000 °С. Высокая термостабильность метана объясняется тем, что в его молекуле отсутствуют связи С–С, энергия разрыва которых меньше, чем для связей С–Н. При высокотемпературном пиролизе метана кроме водорода (и пироуглерода) образуются этилен, этан, ацетилен и арены. Синтез этих продуктов можно выразить следующей схемой:

$$2CH_4 \longrightarrow H_2 + 2\dot{C}H_3 \longrightarrow 2H_2 + \ddot{C}H_2 \longrightarrow 3H_2 + 2\dddot{C}H \longrightarrow 4H_2 + 2C$$

$$\dddot{C}H \rightleftarrows C_2H_2 \qquad \ddot{C}H_2 \rightleftarrows C_2H_4 \qquad \dot{C}H_3 \rightleftarrows C_2H_6$$

Ароматические углеводороды образуются в результате вторичных реакций синтеза из ацетилена и этилена.

Этан менее устойчив, чем метан: его деструкция начинается при температуре –500 °С. При пиролизе этана образуются преимущественно этилен и водород, а также метан и жидкие продукты, богатые аренами и алкенами.

Пропан и бутан термически менее устойчивы, чем этан. Пропан начинает разлагаться при 460 °С, а *н*-бутан и изобутан — около 435 °С.

Основные направления пиролиза пропана:

$$C_3H_8 \longrightarrow \begin{cases} C_3H_6 + H_2 \\ C_2H_4 + CH_4 \\ 1/2CH_4 + 1/2C_2H_6 + 1/2C_3H_6 \end{cases}$$

Все другие продукты пиролиза пропана (бутадиен, ацетилен, ароматические углеводороды и др.) являются, несомненно, продуктами вторичного происхождения.

Начиная с бутана, при термолизе алканов преобладающим становится распад по связи С–С. Относительная скорость их термолиза возрастает с увеличением молекулярной массы, что обусловливается уменьшением энергии разрыва С–С-связей по мере приближения к середине цепи и увеличения степени разветвленности молекул.

В процессе пиролиза *н*-бутана преобладают следующие две реакции его распада:

$$C_4H_{10} \begin{cases} \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6 \\ \longrightarrow C_3H_6 + CH_4 \end{cases}$$

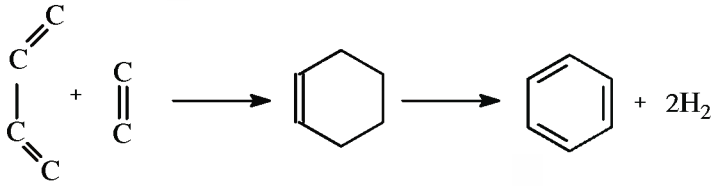
Характерно, что чем выше температура пиролиза бутана, тем больше отодвигается место его распада по С–С-связи к краю молекулы. На это указывает непрерывное возрастание содержания метана в газообразных продуктах реакции вплоть до 900 °С. Аналогичные реакции распада характерны для термолиза более высокомолекулярных алканов. Для них при умеренных температурах (400...500 °С) наблюдается симметричный разрыв молекулы с образованием олефина и парафина приблизительно одинаковой молекулярной массы. При более высоких температурах в продуктах их термолиза обнаруживаются низшие алканы и высокомолекулярные алкены и арены, вероятно, как результат вторичных реакций.

Алкены характеризуются ввиду наличия двойной связи высокой реакционной способностью в реакциях присоединения, но повышенной, по сравнению с алканами, термостойкостью в отношении реакций распада. Этилен из алкенов наиболее устойчивый. Он всегда содержится в продуктах термолиза нефтяного сырья как первичный и вторичный продукт их превращений. По термической стабильности он занимает промежуточное положение между метаном и этаном. Термический распад этилена заметно начинается при температуре 660 °С. При 400...600 °С в основном протекает его полимеризация:

$$2C_2H_4 \longrightarrow C_4H_8$$

В тех же условиях в продуктах пиролиза этилена содержатся высокомолекулярные олефины — продукт сополимеризации бутиленов с этиленом. При температурах 600 °С и выше в продуктах термолиза этилена появляются бутадиен и водород в результате дегидрирования бутена-1.

Оптимальная температура образования диенов при пиролизе этилена — 750 °С. При температурах выше 900 °С бутадиен в продуктах пиролиза исчезает, вероятно, превращаясь по диеновому синтезу в арены:



Пропилен по термической стабильности уступает этилену и при термолизе образует метан и этилен:

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow \dot{C}H_3 + CH_2{=}CH \xrightarrow{+H_2} \dot{C}H_4 + CH_2{=}CH_2$$

Термолиз бутиленов приводит к образованию метана, пропилена и бутадиена по реакциям:

$$C_4H_8 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2\ ;$$

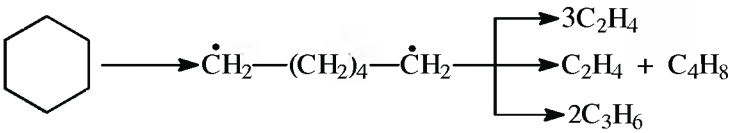
$$C_4H_8 + H_2 \longrightarrow CH_4 + C_3H_6$$

При этом одновременно начинается интенсивное образование ароматизированных жидких продуктов.

В процессе термолиза высших алкенов при умеренных температурах основной реакцией является полимеризация. При повышении температуры развивается реакция распада по С–С-связи (т. е. обратная реакции полимеризации). С малой скоростью происходит также изомеризация алкенов с образованием более стабильных симметричных олефинов.

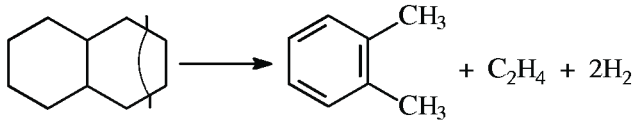
С увеличением молярной массы алкенов возрастает тенденция к разрыву С–С-связи. Для высокомолекулярных алкенов наличие двойной связи практически не влияет на термостойкость алкенов, и по устойчивости они становятся близкими алканам с тем же углеродным атомом.

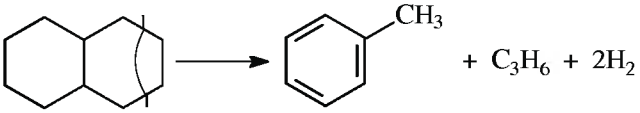
Нафтены при термолизе более стабильны, чем соответствующие алканы. Наиболее устойчивыми среди нафтенов являются циклопентан и циклогексан. Реакции термолиза незамещенных циклоалканов протекают по нецепному механизму посредством разрыва одной из С–С-связей и образования бирадикала, который далее распадается на стабильные молекулы:



Дегидрирование незамещенных циклановпо цепному механизму не происходит, так как по сравнению с ним распад с образованием бирадикала протекает со значительно большей (на несколько порядков) скоростью. Алкилнафтены при термолизе ведут себя, как алканы: преимущественно распадаются боковые цепи по радикально-цепному механизму.

Бициклические нафтены при 600 °С и выше подвергаются дециклизации, деалкилированию и дегидрированию:





Термолиз ароматических углеводородов. Термостойкость аренов зависит от наличия алкильных цепей в их молекуле. Арены, имеющие С–С-связь, сопряженную с кольцом, распадаются легче алканов преимущественно по 3-му правилу. Основным направлением их превращения является крекинг алкильных цепей и деалкилирование по радикально-цепному механизму с участием алкильных радикалов.

Незамещенные (голоядерные) и метилзамещенные арены значительно более термоустойчивы, чем алканы. При термолизе они преимущественно подвергаются дегидроконденсации.

Бензол конденсируется по цепному механизму по следующей схеме:

$$C_6H_6 \longrightarrow \dot{C}_6H_5 + H\bullet$$

$$\dot{C}_6H_5 + C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5{-}\dot{C}_6H_6$$

$$C_6H_5{-}\dot{C}_6H_6 \longrightarrow C_6H_5{-}C_6H_5 + H\bullet$$

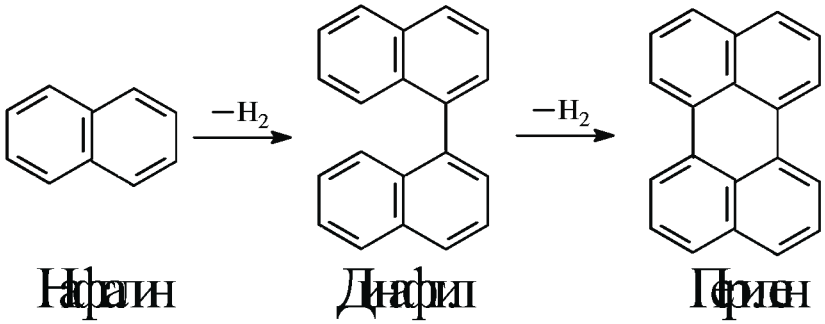
$$H\bullet + C_6H_6 \longrightarrow H_2 + \dot{C}_6H_5$$

$$2C_6H_6 \longrightarrow C_{12}H_{10} + H_2$$

Аналогично происходит дегидроконденсация нафталина:

$$2C_{10}H_8 \longrightarrow C_{10}H_7{-}C_{10}H_7 + H_2$$

В результате конденсации бензола и нафталина образуются дифенил, динафтил, а также более высококонденсированные арены:



Ароматические углеводороды накапливаются в жидких продуктах термолиза тем в больших количествах, чем выше температура процесса. При пиролизе они являются главной составной частью так называемой смолы пиролиза.

Термолиз смеси углеводородов. Цепные реакции, протекающие при термолизе углеводородов, всегда взаимозаменяемы. Инициирование в радикально-цепных процессах термолиза является самой энергоемкой и, следовательно, лимитирующей стадией. Дальнейшие превращения радикалов происходят со значительно меньшими энергиями активации. Термолиз смеси углеводородов, по сравнению с индивидуальными углеводородами, во многих случаях протекает с большей скоростью вследствие увеличения скорости инициирования активными радикалами, которые не всегда могут образоваться при распаде отдельных классов углеводородов. Отдельные углеводороды, например нафтены, распадающиеся в чистом виде по нецепному пути из-за малой скорости инициирования, в смесях могут превращаться по цепному механизму. В качестве инициаторов цепных реакций могут участвовать и отдельные продукты, образуюшиеся при термолизе углеводородных смесей.

Основные выводы по химизму газофазного термолиза различных классов углеводородов сводятся к следующему.

1. Алканы подвергаются реакциям распада на предельные и непредельные углеводороды. Молярная масса полученных углеводородов постоянно снижается за счет последовательного крекинга.
2. Алкены полимеризуются и вступают в реакцию деструктивной полимеризации. В меньшей степени выражена реакция деполимеризации. Возможна также реакция циклизации.

3. Цикланы и арены претерпевают реакции деалкилирования алкильных цепей, образуя алканы, алкены и цикланы с короткой боковой цепью. Шестичленные цикланы дегидрируются в арены, а последние подвергаются поликонденсации, образуя высокомолекулярные жидкие продукты.

Из вышеизложенного следует, что при термолизе нефтяного сырья протекает множество консекутивных реакций и получаются продукты чрезвычайно сложного состава. Исследовать ход превращений и конечную судьбу каждого компонента смеси не представляется возможным. Несмотря на это, зная средний состав сырья, можно приблизительно прогнозировать групповой (не индивидуальный) состав конечных продуктов термолиза.

5.2.4. Краткая характеристика сырья термодеструктивных процессов

В качестве сырья термодеструктивных процессов нефтепереработки кроме пиролиза используются остатки прямой перегонки (мазуты, полугудроны, гудроны), термического крекинга, пиролиза (смолы), деасфальтизации (деасфальтизат или асфальтит) и высококипящие ароматизированные концентраты и газойли, получаемые на основе дистиллятных продуктов (экстракты масляного производства, тяжелые газойли каталитического крекинга, коксования, дистиллятные крекинг-остатки и др.). В процессах пиролиза наилучшим видом сырья являются парафиновые углеводороды, дающие максимальный выход олефинов: газообразные (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие (низкооктановые бензины и керосино-газойлевые фракции). Тяжелые нефтяные остатки (ТНО) представляют собой исключительно сложную многокомпонентную и полидисперсную по молекулярной массе смесь высокомолекулярных углеводородов и гетеросоединений, включающих кроме углерода и водорода серу, азот, кислород и такие металлы, как ванадий, никель, железо, молибден и др. Основными компонентами первичных (нативных) ТНО являются масла, смолы (мальтены) и асфальтены. Во вторичных ТНО, подвергнутых термодеструктивному воздействию, могут присутствовать кроме перечисленных компонентов, карбены и карбоиды.

Качество ТНО как сырья термодеструктивных (а также каталитических) процессов кроме группового их состава определяется в значительной степени и содержанием в них гетеросоединений. Как правило, с утяжелением нативных ТНО практически все основные гетероатомные элементы концентрируются в высокомолекулярной их части. Со-

держание гетеросоединений в ТНО колеблется в широких пределах в зависимости от качества исходной нефти, глубины отбора и технологии получения остатков.

Основными типами сернистых соединений в ТНО являются высокомолекулярные сульфиды с углеводородной частью парафинового, нафтенового, ароматического и смешанного строения, а также гомологи тиофанов и тиофенов. Молярная масса сернистых соединений составляет 250...10 000. Основная часть сернистых соединений в ТНО связана с ароматическими и смолисто-асфальтеновыми структурами, в состав которых могут входить и другие гетероатомы. Проявляется следующая закономерность в распределении гетеросоединений: в нативных ТНО с высоким содержанием смол и асфальтенов (т. е. с высокой коксуемостью) содержится больше сернистых, азотистых, кислородных и металлоорганических (преимущественно ванадия и никеля) соединений.

Содержание азота в ТНО составляет 0,2...0,6 % мас. Установлено, что азотсодержащие соединения в ТНО можно отнести преимущественно к структурам с третичным атомом азота. Среди них преобладают алкил- и циклоалкилпроизводные пиридинов, хинолинов, акридинов и нейтральные соединения типа пиррола, индола и карбазола. В остатках высокосернистых нефтей распределение основных азотистых соединений примерно следующее (в % от общего их содержания):

Хинолин и их нафтеновые гомологи	50...70
Бензхинолины и их нафтеновые гомологи	25...40
Бензтиазолы и их нафтеновые гомологи	7...15

Кислородные соединения в ТНО входят в основном в состав смол и асфальтенов.

Основная часть металлоорганических соединений концентрируется также в смолисто-асфальтеновых компонентах ТНО. В масляной части ванадий практически полностью отсутствует, а часть никеля присутствует и в дистиллятах. Содержание ванадия в ТНО тем больше, чем выше содержание азота. В ТНО малосернистых нефтей содержание никеля выше, чем ванадия. Установлено, что основное количество ванадия и никеля представлено в нефтяных остатках в виде металлорганических соединений непорфиринового характера (например, 62 и 60 % соответственно в мазуте ромашкинской нефти), а меньшая их часть — в виде металлопарафиновых комплексов (27 и 33 % соответственно).

В табл. 5.3 приведены данные, характеризующие качество нативных и вторичных остатков некоторых нефтей России.

Таблица 5.3 — **Характеристика остатков некоторых нефтей России**

Показатель	Мазуты (> 350 °С)			Гудроны (> 500 °С)			ТКГ	ЭМФ-4
	1	2	3	1	2	3	4	4
Плотность, г/см^3	932	985	965	993	1050	1014	941	968
Коксуемость, % мас.	6,04	12,8	9,9	13	26,05	18,52	2,3	1
Содержание, % мас:								
углерода	85,08	84,04	85,38	85,7	84	85,66	—	—
водорода	11,44	11,15	11,53	10,86	10,38	10,8	—	—
серы	2,05	4,11	3,12	2,86	4,35	2,98	1,48	3,08
азота	0,25	0,41	0,36	0,4	0,63	0,44	—	—
Содержание металлов, мг/г:								
ванадия	56	210	120	140	485	260	—	—
никеля	22	90	42	55	230	74	—	—
Групповой химический состав, % мас:								
Масла,	85,1	74	74,6	70,4	48,4	59	93,7	95,2
в т. ч.:								
парафино-нафтеновые	33	—	—	16,3	—	—	—	—
легкие ароматические	18,4	—	—	15,9	—	—		
средние ароматические	9,3	—	—	7,6	—	—	} 57,2	} 74,6
тяжелые ароматические	26,1	—	—	30,6	—	—		
Смолы	13,2	18	18,1	25,1	34,4	26,3	5,9	4,8
Асфальтены	1,7	8	7,3	4,5	17,2	14,7	0,4	Нет
Выход на нефть, %	48	57	—	22...23	30	—	—	—

Примечание. ТКГ — тяжелый газойль каталитического крекинга; ЭМФ-4 — экстракт фенольной очистки четвертой масляной фракции; 1, 2, 3 и 4 — остатки соответственно западно-сибирской, арланской, ромашкинской и смеси туймазинской и шкаповской нефтей.

На практике для оценки качества сырья термодеструктивных процессов кроме перечисленных в табл. 5.3 (плотность, коксуемость, элементный состав, групповой химический состав) пользуются такими показателями, как вязкость, температура размягчения, индекс корреляции и др.

5.2.5. Основные закономерности жидкофазного термолиза нефтяных остатков

Жидкофазный термолиз имеет место в таких термодеструктивных процессах нефтепереработки, как термический крекинг, висбрекинг, пекование и коксование тяжелых нефтяных остатков.

Основной отличительной кинетической особенностью жидкофазных химических реакций является высокая, на два-три порядка выше, чем в газофазных, концентрация реагирующих веществ в единице объема реактора. В силу этого проведение реакций в жидкофазном состоянии при атмосферном давлении равносильно проведению их в газовой фазе под давлением порядка 10...100 МПа. Это означает, что в жидкофазных процессах будет значительно выше вероятность столкновения реагирующих молекул; в результате преимущественно ускоряются вторичные бимолекулярные реакции. При этом, однако, низкомолекулярные продукты первичного распада высокомолекулярного сырья и алкильные радикалы в зависимости от условий проведения процесса могут «разлетаться» в газовую фазу и не участвовать во вторичных жидкофазных реакциях. В этих условиях цепной процесс жидкофазного термолиза нефтяного сырья будет осуществляться с участием более высокомолекулярных, так называемых долгоживущих, бензильных и фенильных радикалов. В результате при равных температурах жидкофазный термолиз углеводородов дает значительно больший выход продуктов конденсации и меньший выход продуктов распада.

На суммарный результат жидкофазного термолиза нефтяного сырья существенное влияние оказывает «клеточный эффект». При газофазном распаде молекулы углеводорода образующиеся радикалы мгновенно разлетаются. В жидкой же фазе радикалы окружены «клеткой» из соседних молекул. Для удаления радикалов на расстояние, при котором они становятся кинетически независимыми частицами, необходимо преодолеть дополнительный активационный барьер, равный энергии активации диффузии радикала из клетки. Тем самым клеточный эффект приводит к изменению энергии активации жидкофазной реакции относительно газофазной, а также стационарной концентрации радикалов.

Из результатов многочисленных исследований зарубежных и отечественных ученых отметим следующие общепризнанные закономерности жидкофазного термолиза нефтяного сырья.

1. Термолиз нефтяного сырья в жидкой фазе протекает через последовательные или параллельно-последовательные стадии образования и расходования промежуточных продуктов уплотнения по схеме: легкие масла → полициклические ароматические углеводороды → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды → кокс. При этом на каждой стадии образуются газы и менее низкомолекулярные жидкие продукты по сравнению с образовавшимися промежуточными продуктами уплотнения. Так, при термолизе смол образуются кроме асфальтенов масла и газы. Это обстоятельство позволяет процесс

термолиза рассматривать как обратимый процесс, хотя вторичные продукты уплотнения по молекулярной структуре не вполне идентичны исходным нативным компонентам сырья.

2. При термолизе ТНО имеют место фазовые превращения групповых компонентов. Так, при осуществлении процессов термодеструкции с образованием кокса в коксующейся системе происходит несколько фазовых переходов: первый связан с образованием и выделением из раствора фазы асфальтенов, а следующий — с зарождением и осаждением не растворимых в ароматических растворителях карбенов, которые затем превращаются в карбоиды и конечный твердый продукт — кокс.

   Проведенными за последние два десятилетия специальными (спектральными, микроскопическими и др.) исследованиями (Брукса, Тейлора, Уайта, Хонда, З. И. Сюняева и Р. Н. Гимаева) в продуктах карбонизации органических полимеров, нефтяных и каменноугольных пеков, ароматизированных дистиллятных нефтяных остатков были обнаружены анизотропные микросферические структуры размером 0,1...20 мкм, обладающие специфическими свойствами жидких кристаллов и получившие название мезофазы. Это открытие имеет исключительно важное научное и практическое значение и позволяет более точно установить механизм жидкофазного термолиза нефтяного сырья. Мезофаза представляет собой слоистый жидкий кристалл, состоящий преимущественно из конденсированных ароматических структур с числом бензольных (или нафталиновых) колец от 10 до 15, соединенных посредством алкильных или гетероалкильных групп (метиленовых, диариловых, аминных, амидных и т. д.), имеет примерно на порядок выше парамагнитность. По мнению З. И. Сюняева, мезофаза — это ассоциаты асфальтенов, образованные за счет межмолекулярных физических сил. С ростом температуры физические силы переходят в химические, и формируется углеродный кристаллит анизатропной структуры. Нерастворимость части мезофазы обусловливается появлением поперечных связей между плоскоконденсированными структурами. В условиях термолиза (пекования или коксования ТНО) микросферы мезофазы растут за счет подвода молекул из карбонизируемой среды и коалесценции мелких сфер с последующим осаждением их за счет разности плотностей анизотропной и изотропной фаз.

3. На интенсивность (скорость) термодеструктивных превращений ТНО существенное влияние оказывает растворяющая способность дисперсионной среды, которая определяет значение так называе-

мой «пороговой» концентрации асфальтенов. Если дисперсионная среда представлена парафино-нафтеновыми углеводородами, обладающими слабой растворяющей способностью (т.е. являющимися «плохим» растворителем), асфальтены выпадают из раствора при низких их концентрациях. Наоборот, в среде «хорошего» растворителя, например полициклических ароматических углеводородов или смол, выпадение асфальтенов происходит только при превышении значения их пороговой концентрации (с показателем растворяющей способности тесно связано и такое понятие, как «агрегативная устойчивость» сырья или реакционной среды, широко применяемое при объяснении причин и разработке способов защиты против расслоения и закоксовывания змеевиков печей и новых сортов высоковязких топлив, вяжущих, связующих материалов и др.).

4. При термолизе ТНО растворитель служит не только дисперсионной средой, но и является реагирующим компонентом. К тому же сами асфальтены полидисперсны не только по молекулярной массе, но и по растворимости в данном растворителе. В связи с этим в ходе жидкофазного термолиза непрерывно изменяются химический состав и растворяющая способность дисперсионной среды. По мере уплотнения и насыщения раствора асфальтенами в первую очередь будут выделяться наиболее высокомолекулярные плохо растворимые асфальтены, а затем — асфальтены с более совершенной структурой, мезофаза и кокс.

Останавливая процесс термолиза на любой стадии, т.е. регулируя глубину превращения ТНО, можно получить продукты требуемой степени ароматизации или уплотнения, например крекинг-остаток с определенным содержанием смол и асфальтенов и умеренным количеством карбенов, кокс с требуемой структурой и анизотропией.

Таким образом, можно заключить, что термодеструктивные процессы переработки ТНО, особенно коксования, представляют собой исключительно сложные многофакторные нестационарные гетерогенные и гетерофазные диффузионные процессы со специфическим гидродинамическим, массообменным и тепловым режимом.

5.2.6. Влияние качества сырья и технологических параметров на процесс термолиза нефтяных остатков

Качество сырья. На качество продуктов термолиза наиболее существенное влияние оказывает групповой углеводородный состав сырья, прежде всего содержание полициклических ароматических углеводородов. Групповой состав ТНО определяет свойства как дисперсионной

среды, так и дисперсной фазы, а также агрегативную устойчивость сырья в условиях термолиза. При термолизе ароматизированного сырья образовавшиеся асфальтены более длительное время находятся в объеме без осаждения в отдельную фазу и претерпевают более глубокие химические превращения (обрыв боковых цепочек, образование крупных блоков поликонденсированных ароматических структур и т. д.). В результате образуются более упорядоченные карбоиды и кокс с лучшей кристаллической структурой.

Нефтяные коксы с высокой упорядоченностью, в частности игольчатые, получаются только из ароматизированных дистиллятных видов сырья с низким содержанием гетеросоединений (дистиллятные крекинг-остатки, смолы пиролиза, тяжелые газойли каталитического крекинга, экстракты масляного производства и др.). В связи с этим в последние годы значительное внимание как в России, так и за рубежом уделяется проблеме предварительной подготовки сырья для процесса коксования и термополиконденсации.

Временную зависимость процесса термолиза при заданных температуре и давлении можно представить следующим образом (рис. 5.2). При термолизе ТНО в начале процесса в результате радикально-цепных реакций распада и поликонденсации происходит накопление в жидкой фазе полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов (т. е. происходит как бы последовательная химическая «эволюция» групповых компонентов). Признаком последовательности протекания сложных реакций в химической кинетике общепринято считать наличие экстремума на кинетических кривых для концентрации промежуточных продуктов. Как видно из рис. 5.2, при термолизе ТНО таковые экстремумы имеются для полициклических ароматических углеводородов, асфальтенов и карбенов. Отсутствие экстремума для смол объясняется высоким их содержанием в исходном сырье. В дальнейшем по мере накопления в системе промежуточных продуктов уплотнения происходят два фазовых перехода в жидкой среде. Сначала из карбонизирующегося раствора при достижении пороговой концентрации выделяется фаза асфальтенов, затем в этой среде зарождается фаза анизотропной кристаллической жидкости — мезофаза. Последующая длительная термообработка асфальтенов в растворе в молекулярно-диспергированном состоянии способствует более полному отщеплению боковых заместителей и повышению доли ароматического углеводорода в структуре молекул асфальтенов. Это создает предпосылки к формированию мезофазы с более совершенной структурой, что, в свою очередь, приводит при дальнейшей термообработке к улучшению кристаллической структуры конечного продукта — кокса.

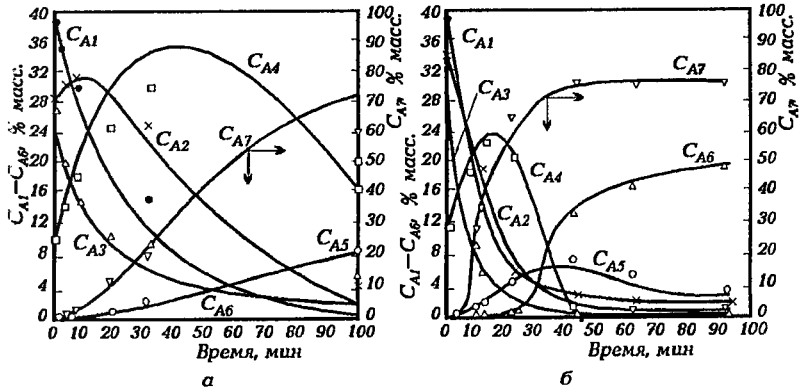


Рис. 5.2. Изменение концентрации групповых компонентов дистиллятного крекинг-остатка Красноводского НПЗ от продолжительности термолиза при давлении 0,1 МПа и температуре 420 (а) и 490°С (б):
C_{A1} — легкие масла; C_{A2} — полициклические ароматические углеводороды; C_{A3}— смолы; C_{A4} — асфальтены; C_{A5} — карбены; C_{A6} — карбоиды; C_{A7} — летучие (данные Г. Г. Валявина)

Влияние температуры. Поскольку значения энергии активации отдельных реакций термолиза различаются между собой весьма существенно, то температура как параметр управления процессом позволяет не только обеспечить требуемую скорость термолиза, но прежде всего регулировать соотношение между скоростями распада и уплотнения и, что особенно важно, между скоростями реакций поликонденсации, тем самым свойства фаз и условия кристаллизации мезофазы. При этом регулированием продолжительности термолиза представляется возможным обрывать на требуемой стадии «химическую эволюцию» в зависимости от целевого назначения процесса. С позиций получения кокса с лучшей упорядоченностью структуры коксование сырья целесообразно проводить при оптимальной температуре. При пониженной температуре ввиду малой скорости реакций деструкции в продуктах термолиза будут преобладать нафтено-ароматические структуры с короткими алкильными цепями, которые будут препятствовать дальнейшим реакциям уплотнения и формированию мезофазы. При температуре выше оптимальной скорость реакций деструкции и поликонденсации резко возрастают. Вследствие мгновенного образования большого числа центров кристаллизации коксующийся слой быстро теряет пластичность, в результате чего образуется дисперсная система с преобладанием мелких кристаллов. Возникающие при этом сшивки и связи между соседними кристаллами затрудняют перемещение и рост ароматических структур. Более упорядоченная структура кокса получается при средней (оптимальной) температуре коксования (=480°С),

когда скорость реакций деструкции и уплотнения соизмерима с кинетикой роста мезофазы. Коксующий слой при этом более длительное время остается пластичным, что способствует формированию крупных сфер мезофазы и более совершенных кристаллитов кокса.

Влияние давления. Давление в термодеструктивных процессах следует рассматривать как параметр, оказывающий значительное влияние на скорость газофазных реакций, на фракционный и групповой углеводородный состав как газовой, так и жидкой фаз реакционной смеси, тем самым и дисперсионной среды. Последнее обстоятельство обусловливает, в свою очередь, соответствующее изменение скоростей образования и расходования, а также молекулярной структуры асфальтенов, карбенов и карбоидов. Анализ большого количества экспериментальных данных свидетельствует, что в процессе термолиза нефтяных остатков с повышением давления:

— почти пропорционально возрастают скорости радикально-цепных газофазных реакций распада с преимущественным образованием низкомолекулярных газов, в результате возрастает выход H_2 и газов C_1–C_4, а выход суммы летучих продуктов снижается;
— за счет повышения роли физической конденсации низкомолекулярной части продуктов термолиза в дисперсионной среде увеличивается содержание парафино-нафтеновых углеводородов — высадителей асфальтенов. При этом пороговая (соответственно и равновесная) концентрация асфальтенов снижается, они раньше выпадают во вторуюфазу. В результате выход карбоидов возрастает почти пропорционально давлению. Увеличение выхода карбоидов возможно также за счет образования их, минуя стадию образования асфальтенов, например адсорбцией полициклических ароматических углеводородов на поверхности мезофазы;
— концентрации полициклических ароматических углеводородов, смол и асфальтенов с ростом давления термолиза изменяются незначительно;
— при термолизе нефтяных остатков с высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов с ростом давления несколько улучшается кристаллическая структура карбоидов.

Коэффициент рециркуляции. Газойлевая фракция коксования содержит в своем составе около 30...40 % полициклических ароматических углеводородов. Поэтому рециркуляция этой фракции позволяет ароматизировать и повысить агрегативную устойчивость вторичного сырья и улучшить условия формирования надмолекулярных образований и структуру кокса. Однако чрезмерное повышение коэффициента

рециркуляции приводит к снижению производительности установок по первичному сырью и по коксу и к возрастанию эксплуатационных затрат. Повышенный коэффициент рециркуляции (1,4...1,8) оправдан лишь в случае производства высококачественного, например игольчатого, кокса. Процессы коксования прямогонных остаточных видов сырья рекомендуется проводить с низким коэффициентом или без рециркуляции газойлевой фракции.

5.3. Технология современных термических процессов переработки нефтяного сырья

5.3.1. Термический крекинг дистиллятного сырья

Как уже отмечалось ранее (п. 5.1), процесс термического крекинга тяжелых нефтяных остатков в последние годы в мировой нефтепереработке практически утратил свое «бензинопроизводящее» значение. В настоящее время этот процесс получил новое назначение — термоподготовка дистиллятных видов сырья для установок коксования и производства термогазойля — сырья для последующего получения технического углерода (сажи).

В качестве сырья установки термического крекинга дистиллятного сырья (ТКДС) предпочтительно используют ароматизированные высококипящие дистилляты: тяжелые газойли каталитического крекинга, тяжелую смолу пиролиза и экстракты селективной очистки масел.

При ТКДС за счет преимущественного протекания реакций дегидроконденсации аренов, образующихся при крекинге парафино-нафтеновых углеводородов, а также содержащихся в исходном сырье, происходит дальнейшая ароматизация сырья (см. табл. 5.4).

Основными целевыми продуктами ТКДС являются термогазойль (фракция 200...480 °С) и дистиллятный крекинг-остаток — сырье установок замедленного коксования — с целью получения высококачественного кокса, например игольчатой структуры. В процессе получают также газ и бензиновую фракцию.

Наиболее важными показателями качества термогазойля являются индекс корреляции, содержание серы, коксуемость, фракционный состав, вязкость и температура застывания.

Индекс корреляции термогазойля ($И_к$) принято рассчитывать в зависимости от плотности (d_4^{20}) и средней температуры кипения ($T_{кип}$) по формуле:

$$И_к = 474\, d_4^{20} - 456{,}8 + 48\,640/T_{кип}.$$

Таблица 5.4 — **Качество термогазойлей**

Показатель	Термогазойль			
	серийный сернистый	малосернистый	гидроочищенный	вакуумный
Плотность при 20 °С, кг/м^3	993	990,5	994,5	1028
Коэффициент преломления при 20 °С	1,577	1,5875	1,5834	1,5985
Молекулярная масса	234	230	226	246
Фракционный состав, °С:				
н. к.	208	191	210	242
5%	262	280	240	302
50%	358	352	350	393
95%	450	467	449	497
к. к.	484	500	460	499
Коксуемость, % мас.	0,84	0,8	0,35	0,9
Вязкость кинематическая при 50 °С, мм^2/с	9,86	15	11,45	22,3
Температура застывания, °С	10	14	6	10
Зольность, % мас.	0,008	0,009	0,003	0,11
Коэффициент ароматизированности	136	148	147	170
Индекс корреляции	90	90	91	105
Групповой состав, % мас:				
парафиново-нафтеновые	22	21,8	18,4	13,2
ароматические	75,5	77,1	79,7	83,4
легкие	5,2	5,5	12	6,1
средние	13,3	6,5	15,6	12,9
тяжелые	57	65,1	52,1	64,4
смолистые вещества	2,5	1,1	1,9	3,4

Между индексом корреляции и коэффициентом ароматизованности (A) сырья установлена следующая зависимость:

$$И_к = 0{,}58A + 9,$$

где $A = K_0C_0$; K_0 — число ароматических колец в гипотетической молекуле сырья; C_0 — содержание углерода в циклической структуре, %.

Эта формула дает удовлетворительные результаты при изменении A в пределах 140...200 или $И_к$ в диапазоне 90...120.

Выход сажи и ее дисперсность зависят прежде всего от индекса корреляции термогазойля. Поэтому потребители сажевого сырья предъявляют повышенные требования к его ароматизованности и плотности. В термогазойле ограничиваются коксуемость, зольность и содержание смолисто-асфальтеновых веществ.

Кроме термической ароматизации индекс корреляции термогазойля возможно значительно повысить путем вакуумной перегонки продукта ТКДС (от 90 до 150 и выше). При этом одновременно с повышением качества термогазойля происходит увеличение его выхода почти вдвое. В этой связи на ряде отечественных НПЗ установки ТКДС были дооборудованы вакуумной колонной.

По технологическому оформлению установки ТКДС практически мало чем отличаются от своих предшественников — установок двухпечного крекинга нефтяных остатков бензинового профиля. Это объясняется тем, что в связи с утратой бензинопроизводящего назначения крекинг-установок появилась возможность для использования их без существенной реконструкции по новому назначению, переняв при этом богатейший опыт многолетней эксплуатации таких нелегких в управлении процессов. Причем переход на дистиллятное сырье, которое выгодно отличается от остаточного меньшей склонностью к закоксовыванию, значительно облегчает эксплуатацию установок ТКДС.

Еще в ранний период создания крекинг-процессов было установлено, что при однократном крекинге не удается достичь требуемой глубины термолиза тяжелого сырья из-за опасности закоксовывания змеевиков печи и выносных реакционных аппаратов. Большим достижением в совершенствовании их технологии являлась разработка двухпечных систем термического крекинга, в которых в одной из печей проводят мягкий крекинг легко крекируемого исходного сырья, а во второй — жесткий крекинг более термостойких средних фракций термолиза. На современных установках ТКДС сохранен оправдавший себя принцип двукратного селективного крекинга исходного сырья и рециркулируемых средних фракций крекинга, что позволяет достичь требуемой глубины ароматизации термогазойля.

Принципиальная технологическая схема установки термического крекинга дистиллятного сырья для производства вакуумного термогазойля представлена на рис. 5.3.

Установка состоит из следующих секций: реакторное отделение, включающее печи крекинга тяжелого (*П-1*) и легкого сырья (*П-2*) и выносную реакционную колонну (*К-1*); отделение разделения продуктов крекинга, которое включает испарители высокого (*К-2*) и низкого

(*К-4*) давления для отделения крекинг-остатка, комбинированную ректификационную колонну высокого давления (*К-3*), вакуумную колонну (*К-5*) для отбора вакуумного термогазойля и тяжелого крекинг-остатка и газосепараторов (*С-1* и *С-2*) для отделения газа от нестабильного бензина.

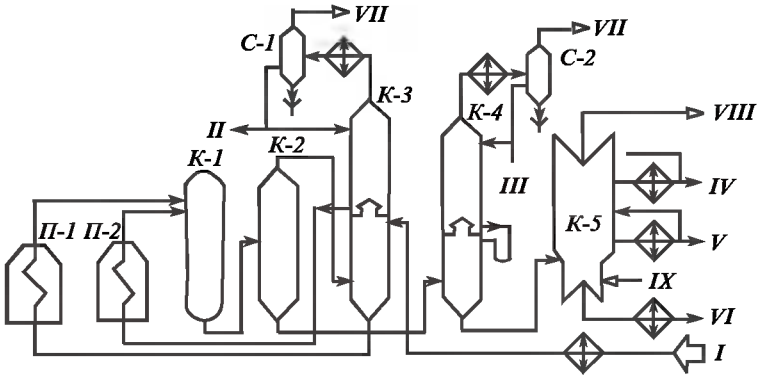


Рис. 5.3. Принципиальная технологическая схема установки термического крекинга дистиллятного сырья:
I — сырье; II — бензин на стабилизацию; III — тяжелый бензин из К-4; IV — вакуумный отгон; V — термогазойль; VI — крекинг-остаток; VII — газы на ГФУ; VIII — газы и водяной пар к вакуум-системе; IX — водяной пар

Исходное сырье после нагрева в теплообменниках подают в нижнюю секцию колонны *К-3*. Она разделена на две секции полуглухой тарелкой, которая позволяет перейти в верхнюю секцию только парам. Продукты конденсации паров крекинга в верхней секции накапливаются в аккумуляторе (кармане) внутри колонны. Потоки тяжелого и легкого сырья, отбираемые соответственно с низа и из аккумулятора *К-3*, подают в змеевики трубчатых печей *П-1* и *П-2*, где нагревают до температуры соответственно 500 и 550 °С и далее направляют для углубления крекинга в выносную реакционную камеру *К-1*. Продукты крекинга затем подают в испаритель высокого давления *К-2*, крекинг-остаток и термогазойль через редукционный клапан — в испаритель низкого давления *К-4*, а газы и пары бензино-керосиновых фракций — в колонну *К-3*.

Уходящие с верха *К-3* и *К-4* газы и пары бензиновой фракции охлаждают в конденсаторе-холодильнике и подают в газосепараторы *С-1* и *С-2*. Газы направляют на разделение на ГФУ, а балансовое количество бензинов — на стабилизацию.

Крекинг-остаток, выводимый с низа К-4, подвергают вакуумной разгонке в колонне *К-5* на вакуумный термогазойль и вакуум-отогнанный дистиллятный крекинг-остаток.

Ниже приводятся основные технологические показатели установки термического крекинга дистиллятного сырья с получением вакуумного термогазойля:

Аппарат	Температура, °С	Давление, МПа
Печь *П-1*:		
вход	390...410	5,0...5,6
выход	490...500	2,2...2,8
Печь *П-2*:		
вход	290...320	5,0...6,0
выход	530...550	2,3...2,9
Реакционная камера *К-1*:		
верх	495...500	2,0...2,6
низ	460...470	—
Испаритель высокого давления *К-2*:		
верх	450...460	1,0...1,3
гиз	430...440	—
Ректификационная колонна *К-3*:		
верх	180...220	—
аккумулятор	300...330	0,9...1,3
низ	390...410	—
Испарительная колонна низкого давления *К-4*:	170...200	—
верх	400...415	0,25...0,40
низ		
Вакуумная колонна *К-5*:		
вход	305...345	0,007...0,013
верх	70...90	—
низ	300...320	—

Материальный баланс установки ТКДС при получении серийного I и вакуумного II термогазойлей следующий (в % мас.):

	I	*II*
Газ	5,0	5,0
Головка стабилизации бензина	1,3	1,3
Стабильный бензин	20,1	20,1
Термогазойль	24,2	52,6
Дистиллятный крекинг-остаток	48,3	19,9
Потери	1,1	1,1

5.3.2. Установки висбрекинга тяжелого сырья

Наиболее распространенный прием углубления переработки нефти — это вакуумная перегонка мазута и раздельная переработка вакуумного газойля (каталитическим и гидрокрекингом) и гудрона. Получающийся гудрон, особенно в процессе глубоковакуумной перегонки,

непосредственно не может быть использован как котельное топливо из-за высокой вязкости. Для получения товарного котельного топлива из таких гудронов без их переработки требуется большой расход дистиллятных разбавителей, что сводит практически на нет достигнутое вакуумной перегонкой углубление переработки нефти. Наиболее простой способ неглубокой переработки гудронов — это висбрекинг с целью снижения вязкости, что уменьшает расход разбавителя на 20...25 % мас., а также соответственно общее количество котельного топлива. Обычно сырьем для висбрекинга является гудрон, но возможна и переработка тяжелых нефтей, мазутов, даже асфальтов процессов деасфальтизации. Висбрекинг проводят при менее жестких условиях, чем термокрекинг, вследствие того, что, во-первых, перерабатывают более тяжелое, следовательно, легче крекируемое сырье; во-вторых, допускаемая глубина крекинга ограничивается началом коксообразования (температура 440...500 °С, давление 1,4...3,5 МПа).

Исследованиями установлено, что по мере увеличения продолжительности (т. е. углубления) крекинга вязкость крекинг-остатка вначале интенсивно снижается, достигает минимума и затем возрастает. Экстремальный характер изменения зависимости вязкости остатка от глубины крекинга можно объяснить следующим образом. В исходном сырье (гудроне) основным носителем вязкости являются нативные асфальтены «рыхлой» структуры. При малых глубинах превращения снижение вязкости обусловливается образованием в результате термодеструктивного распада боковых алифатических структур молекул сырья более компактных подвижных вторичных асфальтенов меньшей молекулярной массы. Последующее возрастание вязкости крекинг-остатка объясняется образованием продуктов уплотнения — карбенов и карбоидов, также являющихся носителями вязкости. Считается, что более интенсивному снижению вязкости крекинг-остатка способствует повышение температуры при соответствующем сокращении продолжительности висбрекинга. Этот факт свидетельствует о том, что температура и продолжительность крекинга не полностью взаимозаменяемы между собой. Этот вывод вытекает также из данных о том, что энергия активации для реакций распада значительно выше, чем реакций уплотнения. Следовательно, не может быть полной аналогии в материальном балансе, и особенно по составу продуктов между различными типами процессов висбрекинга. В последние годы в развитии висбрекинга в нашей стране и за рубежом определились два основных направления. Первое — это «печной» (или висбрекинг в печи с сокинг-секцией), в котором высокая температура (480...500 °С) сочетается с коротким

временем пребывания (1,5...2 мин). Второе направление — висбрекинг с выносной реакционной камерой, который, в свою очередь, может различаться по способу подачи сырья в реактор на висбрекинг с восходящим потоком и с нисходящим потоком.

В висбрекинге второго типа требуемая степень конверсии достигается при более мягком температурном режиме (430...450 °С) и длительном времени пребывания (10...15 мин). Низкотемпературный висбрекинг с реакционной камерой более экономичен, так как при одной и той же степени конверсии тепловая нагрузка на печь ниже. Однако при «печном» крекинге получается более стабильный крекинг-остаток с меньшим выходом газа и бензина, но зато с повышенным выходом газойлевых фракций. В последние годы наблюдается устойчивая тенденция утяжеления сырья висбрекинга в связи с повышением глубины отбора дистиллятных фракций и вовлечением в переработку остатков более тяжелых нефтей с высоким содержанием асфальто-смолистых веществ повышенной вязкости и коксуемости, что существенно осложняет их переработку. Эксплуатируемые отечественные установки висбрекинга несколько различаются между собой, поскольку были построены либо по типовому проекту, либо путем реконструкции установок АТ или термического крекинга. Различаются они по числу и типу печей, колонн, наличием или отсутствием выносной реакционной камеры. Принципиальная технологическая схема типовой установки печного висбрекинга производительностью 1 млн т гудрона приведена на рис. 5.4.

Остаточное сырье (гудрон) прокачивают через теплообменники, где нагревают за счет тепла отходящих продуктов до температуры 300 °С и направляют в нагревательно-реакционные змеевики параллельно работающих печей. Продукты висбрекинга выводят из печей при температуре 500 °С и охлаждают подачей квенчинга (висбрекинг остатка) до температуры 430 °С и направляют в нижнюю секцию ректификационной колонны *К-1*. С верха этой колонны отводят парогазовую смесь, которую после охлаждения и конденсации

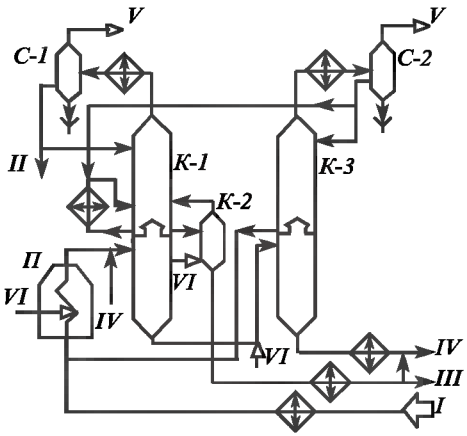


Рис. 5.4. Принципиальная технологическая схема установки висбрекинга гудрона:
I — сырье; II — бензин на стабилизацию; III — керосино-газойлевая фракция; IV — висбрекинг-остаток; V — газы ГФУ; VI — водяной пар

в конденсаторах-холодильниках подают в газосепаратор *С-1*, где разделяют на газ, воду и бензиновую фракцию. Часть бензина используют для орошения верха *К-1*, а балансовое количество направляют на стабилизацию.

Из аккумулятора *К-1* через отпарную колонну *К-2* выводят фракцию легкого газойля (200...350 °С) и после охлаждения в холодильниках направляют на смешение с висбрекинг-остатком или выводят с установки. Часть легкого газойля используют для создания промежуточного циркуляционного орошения колонны *К-1*.

Кубовая жидкость из *К-1* поступает самотеком в колонну *К-3*. За счет снижения давления с 0,4 до 0,1...0,05 МПа и подачи водяного пара в переток из *К-1* в *К-3* происходит отпарка легких фракций.

Парогазовая смесь, выводимая с верха *К-3*, после охлаждения и конденсации поступает в газосепаратор *С-2*. Газы из него направляют к форсункам печей, а легкую флегму возвращают в колонну *К-1*.

Из аккумулятора *К-3* выводят тяжелую флегму, которую смешивают с исходным гудроном, направляемым в печи. Остаток висбрекинга с низа *К-3* после охлаждения в теплообменниках и холодильниках выводят с установки.

Для предотвращения закоксовывания реакционных змеевиков печей (объемно-настильного пламени) в них предусматривают подачу турбулизатора — водяного пара на участке, где температура потока достигает 430...450 °С.

Висбрекинг с вакуумной перегонкой. На ряде НПЗ (Омском и Ново-Уфимском) путем реконструкции установок термического крекинга разработана и освоена технология комбинированного процесса висбрекинга гудрона и вакуумной перегонки крекинг-остатка на легкий и тяжелый вакуумные газойли и тяжелый висбрекинг-остаток. Целевым продуктом процесса является тяжелый вакуумный газойль, характеризующийся высокой плотностью (940...990 кг/м^3), содержащий 20...40 % полициклических углеводородов, который может использоваться как сырье для получения высокоиндексного термогазойля или электродного кокса, а также в качестве сырья процессов каталитического или гидрокрекинга и термокрекинга как без, так и с предварительной гидроочисткой. Легкий вакуумный газойль используется преимущественно как разбавитель тяжелого гудрона. В тяжелом висбрекинг-остатке концентрированы полициклические ароматические углеводороды, смолы и асфальтены. Поэтому этот продукт может найти применение как пек, связующий и вяжущий материал, неокисленный битум, компонент котельного и судового топлива и сырье коксования.

Для повышения степени ароматизации газойлевых фракций и сокращения выхода остатка процесс висбрекинга целесообразно проводить при максимально возможной высокой температуре и сокращенном времени пребывания. Комбинирование висбрекинга с вакуумной перегонкой позволяет повысить глубину переработки нефти без применения вторичных каталитических процессов, сократить выход остатка на 35...40%. Ниже приведены материальный баланс (в% мас.) комбинированного процесса и висбрекинга гудрона [3] западно-сибирской нефти:

	Висбрекинг	***Висбрекинг с вакуумной перегонкой***
Газ	3,7	3,0
Головка стабилизации	2,5	2,5
Бензин	12,0	8,5
Висбрекинг-остаток	81,3	—
Легкий вакуумный газойль	—	6
Тяжелый вакуумный газойль	—	20
Вакуумный висбрекинг-остаток	0,5	29,5
Потери	0,5	0,5

5.3.3. Установки замедленного коксования

Среди термических процессов наиболее широкое распространение в нашей стране и за рубежом получил процесс замедленного коксования, который позволяет перерабатывать самые различные виды ТНО с выработкой продуктов, находящих достаточно квалифицированное применение в различных отраслях народного хозяйства. Другие разновидности процессов коксования ТНО — периодическое коксование в кубах и коксование в псевдоожиженном слое порошкообразного кокса — нашли ограниченное применение. Здесь рассматриваются только установки замедленного коксования (УЗК).

Основное целевое назначение УЗК — производство крупно-кускового нефтяного кокса. Наиболее массовыми потребителями нефтяного кокса в мире и в нашей стране являются производства анодной массы и обожженных анодов для алюминиевой промышленности и графитированных электродов для электросталеплавления. Широкое применение находит нефтяной кокс при изготовлении конструкционных материалов, в производстве цветных металлов, кремния,

[3] Такой процесс, целевым назначением которого является производство неокисленного битума, получил название «висбит».

абразивных (карбидных) материалов, в химической и электротехнической промышленностях, космонавтике, ядерной энергетике и др.

Кроме кокса на УЗК получают газы, бензиновую фракцию и коксовые (газойлевые) дистилляты. Газы коксования используют в качестве технологического топлива или направляют на ГФУ для извлечения пропан-бутановой фракции — ценного сырья для нефтехимического синтеза. Получающиеся в процессе коксования бензиновые фракции (5...16 % мас.) характеризуются невысокими октановыми числами (≈60 по ММ) и низкой химической стабильностью (> 100 г 12/100 г), повышенным содержанием серы (до 0,5 % мас.), и требуется их дополнительное гидрогенизационное и каталитическое облагораживание. Коксовые дистилляты могут быть использованы без или после гидрооблагораживания как компоненты дизельного, газотурбинного и судового топлив или в качестве сырья каталитического или гидрокрекинга, для производства малозольного электродного кокса, термогазойля и т. д.

Процесс ЗК на протяжении XX века являлся и в настоящее время остается одним из способов углубления переработки нефти,что обусловливается как большой потребностью в коксе, так и отсутствием дешевых каталитических методов переработки тяжелых нефтяных остатков из-за высокого содержания в них металлов-ядов катализаторов. Общая мировая мощность установок ЗК ныне составляет ~ 140 млн т/год, что эквивалентно выработке ~ 40 млн т/год кокса. При этом в США, нефтепереработка которых характеризуется наиболее высоким показателем в мире по глубине переработки нефти, сосредоточено 70 % от мировых мощностей ЗК.

На НПЗ США наиболее распространена схема, сочетающая процессы коксования и гидрооблагораживания дистиллятов коксования.

Сырьем установок коксования являются остатки перегонки нефти — мазуты, гудроны; производства масел — асфальты, экстракты; термокаталитических процессов — крекинг-остатки, тяжелая смола пиролиза, тяжелый газойль каталитического крекинга и др. Кроме того, за рубежом используют каменноугольные пеки, сланцевую смолу, тяжелые нефти из битуминозных песков и др.

Основными показателями качества сырья являются плотность, коксуемость по Конрадсону, содержание серы и металлов и групповой химический состав (см. табл. 5.4). Коксуемость сырья определяет прежде всего выход кокса, который практически линейно изменяется в зависимости от этого показателя. При замедленном коксовании остаточного сырья выход кокса составляет 1,5...1,6 от коксуемости сырья.

В зависимости от назначения к нефтяным коксам предъявляют различные требования. Основными показателями качества коксов являются содержание серы, золы, летучих, гранулометрический состав, пористость, истинная плотность, механическая прочность, микроструктура и др.

По содержанию серы коксы делят на малосернистые (до 1 %), среднесернистые (до 1,5 %), сернистые (до 4 %) и высокосернистые (выше 4,0 %); по гранулометрическому составу — на кусковой (фракция с размером кусков свыше 25 мм), «орешек» (фракция 8...25 мм) и мелочь (менее 8 мм); по содержанию золы — на малозольные (до 0,5 %), среднезольные (0,5...0,8 %) и высокозольные (более 0,8 %).

Содержание серы в коксе зависит почти линейно от содержания ее в сырье коксования. Малосернистые коксы получают из остатков малосернистых нефтей или подвергнутых гидрооблагораживанию. Как правило, содержание серы в коксе всегда больше ее содержания в сырье коксования.

Содержание золы в коксе в значительной мере зависит от глубины обессоливания нефти перед ее переработкой. Теоретические основы (химизм, механизм реакций и влияние технологических параметров) процессов коксования изложены в п. 5.2.5 и 5.2.6.

Первые промышленные установки замедленного коксования были построены за рубежом в середине 1930 гг. и предназначались в основном для получения дистиллятных продуктов. Кокс являлся побочным продуктом и использовался в качестве топлива. Однако в связи с развитием электрометаллургии и совершенствованием технологии коксования кокс стал ценным целевым продуктом нефтепереработки. Постоянно возрастающие потребности в нефтяном коксе обусловили непрерывное увеличение объемов его производства путем строительства новых УЗК. В нашей стране УЗК эксплуатируются с 1955 г. (УЗК на Ново-Уфимском НПЗ) мощностью 300, 600 и 1500 тыс. т/год по сырью. Средний выход кокса на отечественных УЗК ныне составляет около 20 % мас. на сырье (в США ~30,7 % мас.), в то время как на некоторых передовых НПЗ, например на УЗК НУНПЗ, выход кокса значительно выше (30,9 % мас.). Низкий показатель по выходу кокса на многих УЗК обусловливается низкой коксуемостью перерабатываемого сырья, поскольку на коксование направляется преимущественно гудрон с низкой температурой начала кипения (< 500 °С), что связано с неудовлетворительной работой вакуумных колонн АВТ, а также с тем, что часто из-за нехватки сырья в переработку вовлекается значительное количество мазута.

Название «замедленное» в рассматриваемом процессе коксования связано с особыми условиями работы реакционных змеевиков трубчатых печей и реакторов (камер) коксования. Сырье необходимо предварительно нагреть в печи до высокой температуры (470...510 °С), а затем подать в необогреваемые, изолированные снаружи коксовые камеры, где коксование происходит за счет тепла, приходящего с сырьем.

Поскольку сырье представляет собой тяжелый остаток, богатый смолами и асфальтенами (т.е. коксогенными компонентами), имеется большая опасность, что при такой высокой температуре оно закоксуется в змеевиках самой печи. Поэтому для обеспечения нормальной работы реакционной печи процесс коксования должен быть «задержан» до тех пор, пока сырье, нагревшись до требуемой температуры, не поступит в коксовые камеры. Это достигается благодаря обеспечению небольшой длительности нагрева сырья в печи (за счет высокой удельной теплонапряженности радиантных труб), высокой скорости движения по трубам печи, специальной ее конструкции, подачи турбулизатора и т.д. Опасность закоксовывания реакционной аппаратуры, кроме того, зависит и от качества исходного сырья, прежде всего от его агрегативной устойчивости. Так, тяжелое сырье, богатое асфальтенами, но с низким содержанием полициклических ароматических углеводородов, характеризуется низкой агрегативной устойчивостью, и оно быстро расслаивается в змеевиках печи, что является причиной коксоотложения и прогара труб. Для повышения агрегативной устойчивости на современных УЗК к сырью добавляют такие ароматизированные концентраты, как экстракты масляного производства, тяжелые газойли каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза и др.

Процесс замедленного коксования является непрерывным по подаче сырья на коксование и по выходу газообразных и дистиллятных продуктов, но периодическим по выгрузке кокса из камер. Установки замедленного коксования включают в себя следующие два отделения: нагревательно-реакционно-фракционирующее, где осуществляется собственно технологический процесс коксования сырья и фракционирование его продуктов; отделение по механической обработке кокса, где осуществляется его выгрузка, сортировка и транспортировка.

В зависимости от производительности УЗК различаются количеством и размерами коксовых камер, количеством и мощностью нагревательных печей. На установках первого поколения приняты печи шатрового типа и две или три камеры коксования с диаметром 4,6 м и высотой 27 м, работающие поочередно по одноблочному варианту. УЗК последующих поколений преимущественно являются двухблоч-

ными четырехкамерными, работающими попарно. На современных модернизированных УЗК используются печи объемно-настильного и вертикально-факельного пламени и коксовые камеры большего диаметра (5,5...7,0 м; высота – 27...30 м). В них предусмотрены высокая степень механизации трудоемких работ и автоматизации процесса.

По технологическому оформлению УЗК всех типов различаются между собой незначительно и преимущественно работают по следующей типовой схеме: первичное сырье → нагрев в конвекционной секции печи → нагрев в нижней секции ректификационной колонны теплом продуктов коксования → нагрев вторичного сырья в радиантной секции печи → коксовые камеры → фракционирование.

Технологическая схема УЗК. На рис. 5.5 представлена принципиальная технологическая схема нагревательно-реакционно-фракционирующей секции двухблочной установки замедленного коксования. Сырье – гудрон или крекинг-остаток (или их смесь) нагревают в теплообменниках и конвекционных змеевиках печи и направляют на верхнюю каскадную тарелку колонны *К-1*. Часть сырья подают на нижнюю каскадную тарелку для регулирования коэффициента рисайкла, под нижнюю каскадную тарелку этой колонны — горячие газы и пары продуктов коксования из коксовых камер. В результате контакта сырья с восходящим потоком газов и паров продуктов коксования сырье нагревается (до температуры 390...405 °С), при этом низкокипящие его фракции испаряются, а тяжелые фракции паров конденсируются и смешиваются с сырьем, образуя так называемое вторичное сырье.

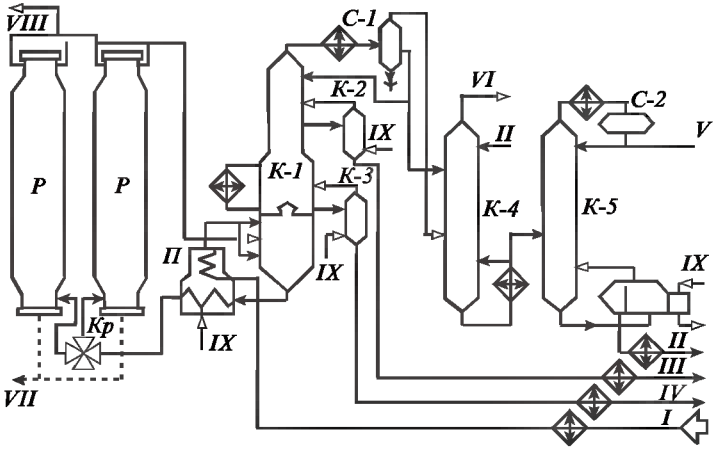


Рис. 5.5. Принципиальная технологическая схема двухблочной установки замедленного коксования:
I — сырье; II — стабильный бензин; III — легкий газойль; IV — тяжелый газойль; V — головка стабилизации; VI — сухой газ; VII — кокс; VIII — пары отпарки камер; IX — водяной пар

Вторичное сырье с низа колонны *К-1* забирают печным насосом и направляют в реакционные змеевики печей (их две, работают параллельно), расположенные в радиантной их части. В печах вторичное сырье нагревается до 490...510 °С и поступает через четырехходовые краны двумя параллельными потоками в две работающие камеры; две другие камеры в это время находятся в цикле подготовки. Входя в низ камер, горячее сырье постепенно заполняет их; так как объем камер большой, время пребывания сырья в них также значительно и там происходит крекинг сырья. Пары продуктов коксования непрерывно уходят из камер в колонну *К-1*, а утяжеленный остаток задерживается в камере. Жидкий остаток постепенно превращается в кокс.

Фракционирующая часть УЗК включает основную ректификационную колонну *К-1*, отпарные колонны *К-2* и *К-3*, фракционирущий абсорбер *К-4* для деэтанизации газов коксования и колонну стабилизации бензина *К-5*.

Колонну *К-1* разделяют полуглухой тарелкой на две части: нижнюю, которая является как бы конденсатором смешения, а не отгонной секцией колонны; и верхнюю, выполняющую функцию концентрационной секции ректификационных колонн. В верхней части *К-1* осуществляют разделение продуктов коксования на газ, бензин, легкий и тяжелые газойли. В колонне *К-1* температурный режим регулируется верхним острым и промежуточным циркуляционными орошениями. Легкий и тяжелый газойли выводят через отпарные колонны соответственно *К-2* и *К-3*.

Газы и нестабильный бензин из сепаратора *С-1* направляют в фракционирующий абсорбер *К-4*. В верхнюю часть *К-4* подают охлажденный стабильный бензин, в нижнюю часть подводят тепло посредством кипятильника с паровым пространством. С верха *К-4* выводят сухой газ, а снизу — насыщенный нестабильный бензин, который подвергают стабилизации в колонне *К-5*, где от него отгоняют головку, состоящую из пропан-бутановой фракции. Стабильный бензин охлаждают, очищают от сернистых соединений щелочной промывкой и выводят с установки.

Коксовые камеры работают по циклическому графику. В них последовательно чередуются циклы: коксование, охлаждение кокса, выгрузка его и разогрев камер. Когда камера заполнится примерно на 70...80 % по высоте, поток сырья с помощью переключающих кранов переводят в другую камеру. Заполненную коксом камеру продувают водяным паром для удаления жидких продуктов и нефтяных паров. Удаляемые продукты поступают вначале в колонну *К-1*. После того как температу-

ра кокса понизится до 400...405 °С, поток паров отключают от колонны и направляют в скруббер (на рисунке не показан). Водяным паром кокс охлаждают до 200 °С, после чего в камеру подают воду.

После охлаждения кокс из камер выгружают. Для этой операции применяют гидравлический метод. Пласты кокса разрушают струей воды давлением 10...15 МПа. Над каждой камерой устанавливают буровые вышки высотой 40 м, предназначенные для подвешивания бурового оборудования. На вышке закрепляют гидродолото, с помощью которого в слое кокса пробуривают центральное отверстие. Затем гидродолото заменяют гидрорезаком, снабженным соплами, из которых подают сильные струи воды, направляемые к стенкам камеры. Гидрорезак перемещается по камере, полностью удаляя со стенок кокс. Далее кокс поступает в отделение внутриустановочной обработки и транспортировки, где осуществляется дробление, сортировка на три фракции и транспортировка в склады. Ниже приводим типичный цикл работы камер (в ч):

Заполнение камеры сырьем и коксование	24,0
Отключение камеры	0,5
Пропаривание	2,5
Охлаждение водой кокса и слив воды	4,0
Гидравлическая выгрузка кокса	5,0
Закрытие люков и испытание паром	2,0
Разогрев камеры парами нефтепродуктов	7,0
Резервное время	3,0
Итого	48,0

Коксовую камеру, из которой выгружен кокс, спрессовывают и прогревают сначала острым водяным паром, затем горячими парами продуктов коксования из работающей камеры до температуры 360...370 °С и после этого переключают в рабочий цикл коксования.

Подготовительные операции УЗК занимают 24...34 ч. В отличие от непрерывных нефтехимических процессов, в реакционных камерах УЗК химические превращения осуществляются в нестационарном режиме с периодическими колебаниями параметров процесса, прежде всего температуры и времени. Продолжительность термолиза в жидкой фазе изменяется от максимального значения с начала заполнения камеры до минимального к моменту переключения на подготовительный цикл. На характер изменения температурного режима по высоте

и сечению камеры оказывает влияние эндотермичность суммарного процесса термолиза, а также величина потерь тепла в окружающую среду. Это обстоятельство обусловливает непостоянство качества продуктов коксования по времени, в том числе кокса по высоте камеры. Так, верхний слой кокса характеризуется высокой пористостью, низкой механической прочностью и высоким содержанием летучих веществ (т. е. кокс недококсован). Установлено, что наиболее прочный кокс с низким содержанием летучих находится в середине по высоте и сечению камеры.

В модернизированных крупнотоннажных УЗК (типа 21-10/1500) для создания условий, гарантирующих получение стабильного по качеству электродного кокса, предусмотрен подвод дополнительного тепла в коксовые камеры в виде паров тяжелого газойля коксования. Для этой цели часть тяжелого газойля, отбираемого с аккумулятора *К-1*, после нагрева в специальных змеевиках печи до температуры 520 °С подают в камеры вместе со вторичным сырьем. Подача перегретого тяжелого газойля в камеры продолжается и после прекращения подачи сырья в течение 6 ч.

Технологический режим установки

Температура входа сырья в камеры, °С	490...510
Температура выхода паров из камеры, °С	440...460
Давление в коксовой камере, МПа	0,18...0,4
Коэффициент рециркуляции	1,2...1,6

В табл. 5.5 приведен материальный баланс УЗК при коксовании различных видов сырья.

Таблица 5.5 — **Выход продуктов при замедленном коксовании различных видов сырья**

Показатель	Выход сырья, % от нефти	Качество сырья коксования							Выход на сырье, % мас.			
		Плотность, кг/м³	Коксуемость, %	Вязкость условная при 100 °С	Разгонка по Богданову, перегоняется, %				Газ и потери	Бензин	Коксовый дистиллят	Кокс
					при 300 °С	при 350 °С	при 400 °С	при 500 °С				
Мазут	46	950	9	5,2	10	21	—	—	9,5	7,5	68	15
Полугудрон	40	965	13	6	8,5	13	16	46	10	12	56	22

Показатель	Выход сырья, % от нефти	Качество сырья коксования							Выход на сырье, % мас.			
		Плотность, кг/м³	Коксуемость, %	Вязкость условная при 100 °С	Разгонка по Богданову, перегоняется, %				Газ и потери	Бензин	Коксовый дистиллят	Кокс
					при 300 °С	при 350 °С	при 400 °С	при 500 °С				
Гудрон	33	990	16	9	1,5	5	15	36	11	16	49	24
Крекинг-остаток	28	1012	7,3	20	8	13	23	56	13,2	6,8	49	31
Крекинг-остаток утяжеленный	27	1024	23	8,5	5	11	25	45	11	7	47	36

5.3.4. Особенности технологии производства игольчатого кокса

С целью интенсификации электросталеплавильных процессов в последние годы широко применяют высококачественные графитированные электроды, работающие при высоких удельных токовых нагрузках (30...35 Ом/см²). Зарубежный и отечественный опыт показывает, что получить такие электроды возможно лишь на основе специального малозольного и малосернистого, так называемого игольчатого, кокса. Только игольчатый кокс может обеспечить такие необходимые свойства специальных электродов, как низкий коэффициент термического расширения и высокая электропроводимость. Потребности металлургии в таких сортах коксов за рубежом и в бывшем СССР непрерывно возрастают.

Игольчатый кокс по своим свойствам существенно отличается от рядового электродного: ярко выраженной анизотропией волокон, низким содержанием гетеропримесей, высокой удельной плотностью и хорошей графитируемостью.

Наиболее традиционное сырье для производства игольчатого кокса — это малосернистые ароматизированные дистиллятные остатки термического крекинга, газойлей каталитического крекинга, экстрактов масляного производства, тяжелой смолы пиролиза углеводородов, а также каменноугольной смолы. Аппаратурное оформление установки коксования для получения игольчатого кокса такое же, как на обычных УЗК. Температурный режим коксования при производстве игольчатого кокса примерно такой же, как при получении рядового кокса, только несколько выше кратность рециркуляции и давление в реакторах. Прокалка игольчатого кокса, по сравнению с рядовым, проводится при более высоких температурах (1400...1500 °С).

Производство игольчатого кокса требует обязательного наличия на НПЗ установки термического крекинга дистиллятного сырья и УЗК. Имеющиеся на заводе ароматизированные остатки пропускают через термический крекинг под повышенным давлением (6...8 МПа) с целью дальнейшей ароматизации и повышения коксуемости остатка. Далее дистиллятный крекинг-остаток (ДКО) направляют на УЗК. Из сернистых гудронов ДКО для производства игольчатого кокса можно получить путем термического крекирования гудрона, вакуумной перегонки крекинг-остатка и последующей гидроочисткой тяжелого крекингового вакуумного газойля. Для этой цели можно использовать также процесс деасфальтизации остатков, в частности процесс «Добен»: полученный деасфальтизат далее подвергается гидроочистке и термическому крекингу дистиллятного сырья.

5.3.5. Процессы получения нефтяных пеков термоконденсацией остатков

В последние годы все более актуальной становится проблема получения заменителя каменноугольного пека, применяющегося во все возрастающих количествах в ряде отраслей промышленности. Острота этой проблемы обусловливается непрерывным ростом дефицита и повышенной канцерогенностью пеков каменноугольного происхождения.

Пек представляет собой битуминозный материал черного или бурого цвета с блестящим раковистым изломом. При нормальных условиях — обычно твердое вещество, а при нагревании выше температуры размягчения переходит в вязко-текучее состояние. Пеки в зависимости от применения классифицируются на следующие группы:

I — пеки-связующие, применяемые при изготовлении самообжигающихся или обожженных анодов, графитированных электродов, электроугольных изделий и конструкционных материалов на основе графита;

II — пропитывающие;

III — брикетные пеки-связующие (для частичного брикетирования углей перед их коксованием, литейных коксобрикетов, коксобрикетов для цветной металлургии);

IV — волокнообразующие;

V — специальные пеки;

VI — сырье коксования.

Наиболее крупномасштабными потребителями пеков (как и нефтяных коксов) являются производства анодов и графитированнных

электродов. Роль пека-связующего при изготовлении углеродистых изделий заключается в следующем. Специально подготовленный твердый наполнитель — шихта из фракций различного помола коксов — смешивается в обогреваемом смесителе с определенным количеством связующего. Смешение осуществляется в заданное время, в течение которого пек расплавляется, обволакивает тонкой пленкой частицы наполнителя, проникает в его поры, и в конечном итоге образуется углеродная масса. Полученная в переделе смешения масса поступает на передел прессования, где из нее выпрессовываются изделия заданной формы и размеров. Спрессованные сырые (зеленые) заготовки затем проходят передел обжига, в результате чего получаются обожженные изделия определенной формы и размеров. На этой стадии в ряде производств (обожженных анодов, коксобрикетов и др.) заканчивается процесс изготовления углеродистого изделия. Многие углеродистые изделия (графитированные электроды, конструкционные материалы, электрощетки и др.), кроме стадии обжига, подвергаются еще высокотемпературной графитации и механической обработке. Роль связующего на стадии обжига заключается в создании прочной связи между частицами наполнителя за счет образования кокса из связующего (коксовый мостик). Таким образом, пек при изготовлении углеродистых изделий выполняет две основные функции:

— на переделах смешения и прессования он связывает частицы твердого наполнителя и обеспечивает массе определенные пластические и прессовые свойства;
— на переделе обжига пек проявляет свои спекающие свойства за счет образования прочной коксовой связи.

Исходя из двух основных технологических функций — связующей и спекающей способности – к пекам предъявляются следующие общие требования: пек в зависимости от назначения должен обладать определенной температурой размягчения, плотностью, вязкостью, коксовым остатком, иметь наиболее удовлетворительный химический состав и удовлетворять потребителя по содержанию серы, зольных компонентов и влаги, а также быть стабильным при хранении, не токсичным и дешевым. При этом спекающая его способность в большей степени оценивается его коксуемостью, коксовым остатком и содержанием α- и β-фракций, а связующая способность — преимущественно температурой размягчения, плотностью, вязкостью и содержанием α-фракций. Нефтеперерабатывающая промышленность располагает широкими сырьевыми ресурсами для производства пеков. В настоящее время во многих странах мира с развитой нефтепереработкой разрабатываются

и интенсивно строятся новые установки по производству нефтяных пеков термоконденсацией ТНО.

В нашей стране научно-исследовательские работы в масштабе лабораторных, пилотных и опытно-промышленных установок с испытанием полученных образцов нефтяных пеков у потребителей проведены в УГНТУ (Л. В. Долматовым, З. И. Сюняевым), БашНИИ НП (И. Р. Хайрутдиновым) совместно со специалистами НПЗ и отраслевых НИИ (ВАМИ, ГосНИИЭП) и др. Разработанные в результате этих работ требования приведены в табл. 5.6. Из всех продуктов вяжущими и спекающими свойствами в наибольшей степени обладают нефтяные остатки, ресурсы которых достаточно велики. Так, для получения электродных связующих и пропитывающих пеков наиболее благоприятным сырьем считаются высокоароматизированные смолы пиролиза и малосернистые дистиллятные крекинг-остатки. Для получения брикетных связующих материалов, в том числе нефтяных спекающих добавок (НСД), можно использовать недефицитные нефтяные остатки: асфальты деасфальтизации, крекинг-остатки висбрекинга гудрона и др. Однако все они обладают низкими значениями коксуемости (10...25 % мас. по Конрадсону) и температурой размягчения, низким содержанием асфальтенов и карбенов и поэтому не могут быть использованы в качестве пеков без дополнительной термической обработки. Процесс термоконденсации нефтяных остатков с получением пеков (пекование) по технологическим условиям проведения во многом подобен термическому крекингу и висбрекингу, но отличается пониженной температурой (360...420 °С) и давлением (0,1...0,5 МПа), а по продолжительности термолиза (0,5...10 ч) и аппаратурному оформлению – замедленному коксованию.

Так, на одном из НПЗ (Ново-Уфимском) были проведены опытно-промышленные испытания по получению нефтяного пека и намечена для внедрения в производство этой технологии реконструкция установки термического крекинга гудрона с вакуумной перегонкой (см. рис. 5.3) с дооборудованием ее реактором пекования *Р-1* и трубчатой печью *П-3* по схеме (рис. 5.6).

Ниже приводятся данные по выходу продуктов пекования из гудрона [5], % мас.:

газы	8,5
бензин	15,0
суммарный газойль	40,0
пек	36,5

[5] Данные И. Р. Хайрутдинова и А. Ф. Ишкильдина.

Таблица 5.6 — **Требования к нефтяным пекам**

Показатель	Связующие			Брикетные		
	анодные	электродные	пропитывающие	из смолы пиролиза	из вакуум-отогнанного ДКО	из крекингового гудрона и асфальта
Температура размягчения, ° С						
по К и С	85±5	75...80	60...90	—	—	—
по К и Ш	—	—	—	50...70	50...70	50...70
Плотность пикнометрическая, кг/м^3, не менее	1250	—	—	—	—	—
Выход летучих веществ, % мас.	—	57...60	58...64	—	70...74	—
Коксовый остаток, % мас.	85 *	—	—	25...40	—	25...35
Вязкость при 140 °С, Па·с, не более	2,5±5	—	—	—	—	—
Групповой химсостав, % мас.						
γ-фракция (мальтены)	—	—	—	50...55	76...66	—
β-фракция (асфальтены)	—	—	—	20...25	22...30	—
α_2-фракция (карбены)	—	—	—	18...22	—	—
α_1-фракция (карбоиды)	< 4	—	—	0...2	—	—
α-фракция (карбены+ карбоиды)	> 25	> 25...25	> 17...22	—	2...4	—
Содержание, % мас., не более						
серы **	1	—	—	—	—	—
золы	0,3	—	—	0,5	0,5	0,5
влаги	4	—	—	0,5	0,5	0,5

* По методике ВАМИ.

** Содержание серы в брикетных связующих для плавки чугуна в вагранках — 2,5 %, а для плавки руд цветных металлов — не ограничивается.

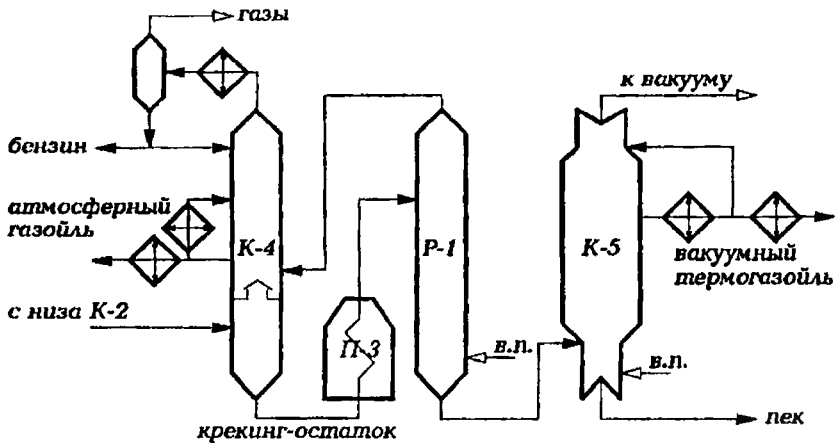


Рис. 5.6. Принципиальная схема узла пекования совмещенной установки термического крекинга гудрона и пекования крекинг-остатка

5.3.6. Установки пиролиза нефтяного сырья

Назначением процессов пиролиза, получивших в современной мировой нефтехимии исключительно широкое распространение, является производство низших олефинов, преимущественно этилена, являющихся ценным сырьем (мономером) для синтеза важнейших нефтехимических продуктов.

Процесс пиролиза в зависимости от целевого назначения может быть направлен на максимальный выход этилена (этиленовые установки), пропилена или бутиленов и бутадиена. Наряду с газом, в процессе образуется некоторое количество жидкого продукта, содержащего значительные количества моноциклических (бензол, толуол, ксилолы и др.) и полициклических (нафталин, антрацен и др.) ароматических углеводородов.

Получаемый при пиролизе этилен используется для производства оксида этилена, этилового спирта, полимеров (полиэтилена), стирола, пластмасс и др.

Пропилен является исходным мономером для производства полипропилена, акрилонитрила и бутадиена.

Основные направления использования жидких продуктов пиролиза — получение бензола и других ароматических углеводородов, нефтеполимерных смол, как компонента автобензинов, котельных топлив, сырья для производства технического углерода, пеков, высококачественных коксов и др.

Сырьем в процессах пиролиза служат газообразные и жидкие углеводороды: газы, легкие бензиновые фракции, газоконденсаты, рафинаты каталитического риформинга и реже керосино-газойлевые фракции.

От сырья и технологического режима пиролиза зависят выходы продуктов. Наибольший выход этилена получается при пиролизе этана. По мере утяжеления сырья выход этилена снижается и увеличивается выход жидких продуктов — смолы пиролиза (табл. 5.7).

Таблица 5.7 — **Выход продуктов пиролиза нефтяных фракций при 820...850 °С и времени контакта, при котором достигается максимальный выход этилена (данные Р. З. Магарил)**

Температура пиролиза, °С	Фракция, °С	Групповой состав, %			$\tau_{опт}$, °С	Выход, % мас., на сырье						
		алканы	циклаены	арены		CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_4H_6	C_5 и >	пироуглерод
820	30...60	100	0	0	0,5	26	41	6	11	3	8	0,05
820	60...85	85,1	11,6	3,3	0,5	19	35	6	18	5	15	0,12
820	85...120	46,1	46,2	7,7	0,55	16	33	6	15	7	22	0,3
820	120...150	39,7	46,6	13,7	0,6	15	31	6	15	следы	31	0,6
820	150...200	11,8	66,8	21,4	0,8	13	32	5	13	3	33	0,77
Деароматизированные фракции												
820	60...85	88	12	0	0,5	26	38	6	9	5	14	0,1
820	85...120	50	50	0	0,5	23	36	6	13	3	18	0,2
820	120...150	46	54	0	0,5	19	35	6	13	4	22	0,38
820	150...200	15	85	0	0,5	16	35	6	19	2	19	0,46
Пиролиз с разбавлением водяным паром при мольном соотношении разбавитель/сырье 7 : 1												
850	100...180	65	20	15	0,13	16,4	42,4	3,1	19,5	9,9	35,3	0,14
Пиролиз с разбавлением водородом при мольном соотношении разбавитель/сырье 6,8 : 1												
850	110...180	65	20	15	0,11	23	45,1	7	15,4	4,6	29,1	0,04

Из технологических параметров на выход низших олефинов наибольшее влияние оказывают температура, время контакта и парциальное давление углеводородов в реакционной зоне.

При данной температуре пиролиза с увеличением времени контакта (τ) концентрация олефина в пиролизе (следовательно, и его выход) растет, достигает максимального значения при $\tau_{опт}$, затем падает (рис. 5.7).

С повышением температуры величина максимума выхода олефина растет, и этот максимум достигается при меньших значениях $\tau_{опт}$ (рис. 5.8). Причем для каждого индивидуального олефина имеется свой оптимальный режим пиролиза, обеспечивающий максимум его выхода (этиленовый, пропиленовый или бутиленовые режимы пиролиза).

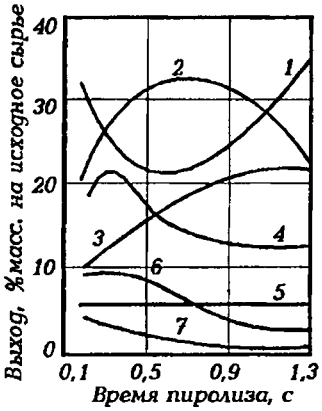


Рис. 5.7. Кинетика образования основных продуктов пиролиза фракций 85...120°С при 810°С и атмосферном давлении: 1 — жидкие продукты (C_5 и выше); 2 — этилен; 3 — метан; 4 — пропилен; 5 — этан; 6 — бутадиен; 7 — бутен (данные Р. З. Маграл)

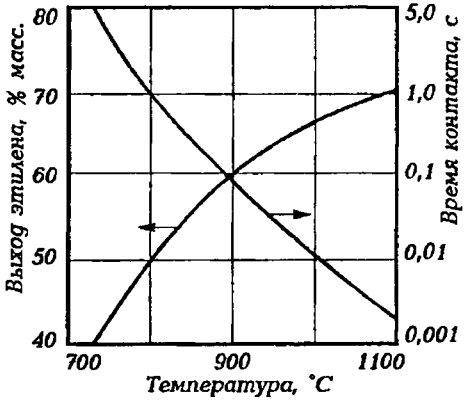


Рис. 5.8. Максимальный выход этилена при пиролизе этана в интервале 730...1100°С

Увеличению выхода олефинов способствует также снижение парциального давления сырья в реакционной зоне путем разбавления его водяным паром или, что более эффективно, водородом (табл. 5.7).

Как известно из химической кинетики, наличие экстремума в кинетической кривой «концентрация – время контакта» свидетельствует о протекании в данном процессе последовательных реакций. Газофазный высокотемпературный пиролиз можно рассматривать как химический процесс, в котором протекают (используя метод объединения химических групповых компонентов) следующие последовательные реакции:

$$P \longrightarrow O \longrightarrow A,$$

где P — парафиновые углеводороды сырья (дающие максимальный выход олефинов); O — олефины (в частности, этилен), являющиеся основными продуктами первичных реакцийх крекинга сырья; A — ароматические углеводороды — продукты вторичных реакций синтеза из олефинов (сначала через диеновый синтез, затем дегидроконденсацией моноароматики с образованием полициклических углеводородов).

Как показали кинетические исследования, энергия активации (следовательно и температурный коэффициент скорости реакции) в реакциях крекинга значительно больше, чем в реакциях уплотнения. Применительно к последовательным реакциям пиролиза это означает, что с повышением температуры должно расти отношение скоростей образования олефинов в первичных реакциях крекинга и образования жидких ароматизированных продуктов по вторичным реакциям уплотнения. Отсюда следует вывод о том, что пиролиз углеводородного сырья с максимальным выходом целевого олефина следует проводить при технически возможных высоких температурах и оптимальном времени контакта. Необходимо однако иметь в виду, что при чрезмерно высоких температурах пиролиза увеличивается выход таких нежелательных продуктов глубокого дегидрирования сырья, как ацетилен и пироуглерод.

Как видно из табл. 5.7, разбавление сырья пиролиза водяным паром и особенно водородом приводит не только к увеличению выхода этилена, но и, что исключительно важно, эффективно замедляет скорость вторичных реакций синтеза, приводящих к образованию пироуглерода. Этот факт легко объясняется, если допустить, что вторичные реакции синтеза имеют кинетический порядок реакции выше единицы (например, как бимолекулярные реакции – второй порядок). Водород в условиях пиролиза является не только разбавителем, но и гидрирующим компонентом, тормозящим образование тяжелых продуктов конденсации, в том числе пироуглерода.

Промышленное оформление процесса. На современных высокопроизводительных этиленовых установках (ЭП-300 и ЭП-450 производительностью соответственно 300 и 450 тыс. т этилена в год) применяют мощные пиролизные печи, специально сконструированные для условий интенсивного высокотемпературного нагрева (до 870...920 °С) с временем пребывания сырья в реакционных змеевиках в пределах 0,01...0,1 с. Они характеризуются вертикальным расположением труб радиантных змеевиков в виде однорядного экрана с двухсторонним облучением панельными горелками беспламенного горения (или факельными горелками с настильным пламенем). Проход по трубам радиантного змеевика организован в виде нескольких (от 4 до 12) параллельных потоков (секций). Каждая секция состоит из нескольких жаропрочных труб (от 3 до 12) длиной от 6 до 16 м и диаметром 75...150 мм. Мощность одной пиролизной печи достигает до 50 тыс. т этилена в год. Схема одной из современных пиролизных печей представлена на рис. 5.9.

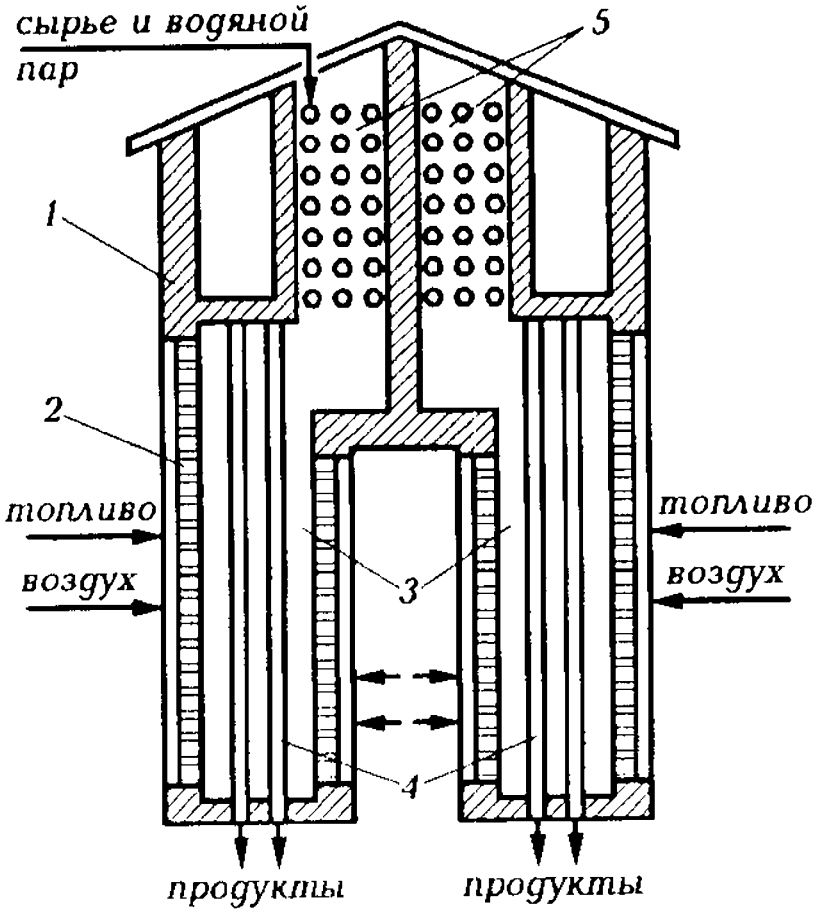


Рис. 5.9. Схема печи пиролиза:
1 — корпус; 2 — панельные горелки; 3 — радиантные камеры; 4 — вертикальные трубы; 5 — конвекционная камера

Следующий по значимости аппарат пиролиза — закалочный аппарат, предназначенный для осуществления быстрого охлаждения продуктов процесса. Ранее для этой цели применяли закалочные аппараты, в которых быстрое охлаждение достигалось за счет впрыскивания водного конденсата. На современных пиролизных установках применяют закалочно-испарительные аппараты (ЗИА), представляющие собой газотрубные котлы-утилизаторы. В результате высокой линейной скорости продуктов пиролиза, движущихся по трубам, предотвращается оседание твердых частиц на их стенках, увеличивается коэффициент теплопередачи и достигается быстрое (за 0,015...0,03 с) охлаждение до

350...400 °С. За счет этого тепла из водяного конденсата, поступающего в ЗИА, генерируется пар высокого давления (11...13 МПа), который отделяется в паросборнике, перегревается до 450 °С в одной из секций пиролизной печи и затем используется для привода турбокомпрессоров.

Принципиальная технологическая схема установки пиролиза ЭГТ-300 приведена на рис. 5.10. Сырьем установки служит фракция 62...180°С прямогонного бензина и фракция 62...140 °С бензина-рафината каталитического риформинга. Предусмотрен также пиролиз этана и пропана, получаемых в процессе и с заводских ГФУ.

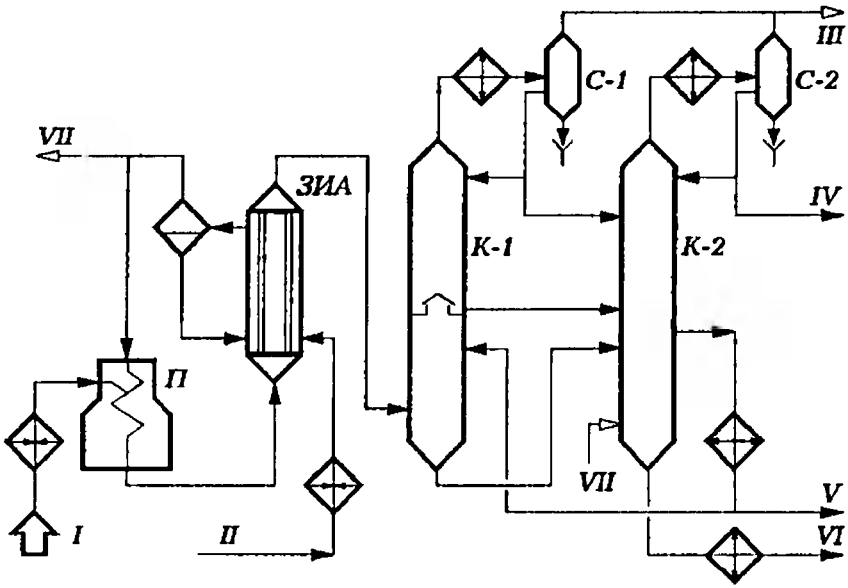


Рис. 5.10. Принципиальная схема установки пиролиза бензина:
I — сырье; II — конденсат; III — газы пиролиза; IV — бензиновая фракция (н. к. — 150°С); V — легкая смола; VI — тяжелая смола; VII — водяной пар

Бензин после нагрева в теплообменниках подается в девять параллельно работающих трубчатых печей (на схеме показана одна), а этан-пропановая фракция – в десятую печь. На выходе из камеры конвекции в сырье вводится водяной пар в количестве 50% мас. по бензину и 30% мас. по этан-пропану. Температура на выходе из змеевиков печей 810...840 °С, продолжительность реакции 0,3...0,6 с. Продукты пиролиза далее поступают в трубы закалочных аппаратов ЗИА. Охлажденные до 400 °С пиропродукты затем направляются в низ промывочной колонны *К-1*, где при контакте с охлажденным квенчингом (фракцией

150...250 °С) охлаждаются до 180 °С и отмываются от твердых частиц углерода. Тяжелый конденсат с низа *К-1* подается на ректификацию в колонну *К-2*.

Газы и пары, поднимающиеся из нижней части *К-1*, проходят полуглухую тарелку и подвергаются ректификации на верхних тарелках колонны. Конденсат с аккумулятора *К-1* подается также в колонну *К-2*. Выходящий с верха колонны *К-1* пирогаз с парами легких фракций пироконденсата охлаждается в водяном холодильнике до 30 °С и поступает в газосепаратор *С-1*. Легкий конденсат подается на орошение верха *К-1* и на ректификацию в *К-2*. Выводимый с верха *С-1* пирогаз подается на моноэтаноламиновую очистку и далее на ГФУ.

Из *К-2* выводятся с установки пиробензин (фракция н. к. — 150°С), легкая смола (150...250 °С) и тяжелая смола (> 250 °С). Часть легкой смолы циркулирует в качестве квенчинга через колонну *К-1*.

Материальный баланс установки ЭП-300, % мас.

Продукты	
Водород-метановая фракция	17,7
Этилен	25,5
Пропилен	16,2
Пропан	1,0
Бутан-бутилены	12,2
Фракция н. к. — 150 °С	19,9
150...250 °С	1,5
Остаток > 250 °С	3,3
Потери	2,7

5.3.7. Производство технического углерода

Технический углерод — сажа — является, в отличие от нефтяного кокса и пироуглерода, особой дисперсной формой углерода, получаемого при более высокотемпературном, по сравнению с коксованием и пиролизом, термолизе углеводородного сырья (1200...2000 °С). Основными наиболее крупнотоннажными потребителями сажи являются шинная и резино-техническая промышленности (более 90 % от всего объема производства саж). Сажа находит применение также в производствах пластмасс, в электротехнической, лакокрасочной, полиграфической и ряде других отраслей промышленности.

В качестве сырья наиболее широко используют нефтяной термогазойль (см. 5.3.1), а также антраценовое масло, хризеновую фракцию и пековый дистиллят — продукты коксохимии. Некоторые марки саж получают из газового сырья. Жидкое сажевое сырье представляет собой углеводородные фракции, выкипающие при температуре выше 200 °С и содержащие значительное количество ароматических углеводородов (60...90 % мас.).

Наиболее важным показателем качества саж является дисперсность, используемая при их маркировке. Дисперсными принято называть материалы, состоящие из весьма малых частиц коллоидных (10...1000 Å) или близких к ним размеров. Размеры сажевых частиц лежат в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч Å, то есть в пределах размеров коллоидных частиц, поэтому сажу иногда называют «коллоидным углеродом». Более дисперсным материалам соответствуют меньший диаметр частиц и более высокие значения удельной поверхности (S). Из частиц сажи формируются агломераты — рыхлые цепные образования разветвленной структуры (подобные снегу). Линейные размеры агломератов сажи могут достигать нескольких микрон (0,2...0,8 мкм). По строению агломератов и плотности упаковки в них частиц судят о структурности сажи. В производственных условиях ее оценивают по маслоемкости — масляному числу (чем оно больше, тем выше структурность, размеры и рыхлость агломератов сажи).

Принятая в нашей стране маркировка саж основана на способе их производства, виде используемого сырья и величине удельной поверхности. Первая буква марки саж указывает на способ производства: П — печная, Т — термическая, Д — диффузионная; следующая буква означает сырье: М — жидкое (масло), Г — газовое; цифры указывают величину удельной поверхности. Например, сажа марки ПМ-100 означает, что она получена печным способом из жидкого сырья, имеет удельную поверхность 100 м^2/г.

По влиянию на прочностные свойства и износостойкость резин сажи делятся на активные ($S > 65$ м^2/г), полуактивные ($S = 30...50$ м^2/г) и малоактивные ($S < 25$ м^2/г).

Наиболее массовые марки саж, применяемые при изготовлении шин и резинотехнических изделий, — печные сажи, получаемые из термогазойля, следующих марок: ПМ-30; ПМ-50; ПМ-75 и ПМ-100.

Кроме дисперсности и структурности о качестве саж судят по таким показателям, как адсорбционная способность, содержание летучих, серы, зольность и др. Для некоторых марок оценивают показатели тепло-электрофизических свойств, содержание частиц кокса (грита) и др.

Образование сажи происходит при температурах более 1200 °С. Выход сажи возрастает с увеличением температуры термолиза и парциального давления углеводорода. Различные углеводороды в разной степени склонны к образованию сажи. Наиболее высокий выход с высокой дисперсностью обеспечивают высокоароматизированные дистиллятные виды сырья с высокой плотностью и высоким индексом корреляции.

Единой теории и общепринятых представлений о механизме сажеобразования до настоящего времени нет. Большинство исследователей считает, что этот процесс имеет радикальную природу. Первичным актом сажеобразования считается образование радикала-зародыша. При его взаимодействии с молекулами исходного сырья могут образоваться новые радикалы, но в отличие от обычного цепного радикального процесса молекулярная масса радикала-зародыша сажевой частицы растет. По мере роста активность укрупненных радикалов уменьшается и в некоторый момент радикал-зародыш теряет свойства радикала, приобретает свойства физической поверхности и превращается в минимально возможную сажевую дисперсную частицу.

Для неароматических углеводородов образованию сажи всегда предшествует образование ацетилена. Предполагают, что в этом случае зародыши сажевых частиц из него и образуются.

В процессе сажеобразования лимитирующей стадией является образование радикалов-зародышей, энергия активации которых высока: для аренов она составляет 460...500 кДж/моль, для ацетилена – 710...750 кДж/моль.

Принципиальная технологическая схема печной активной сажи представлена на рис. 5. 11.

Основной аппарат процесса — циклонный реактор, в котором осуществляются следующие три процесса:

— сгорание топлива (или части сырья) и создание требуемой температуры;
— разложение сырья с образованием сажи;
— охлаждение сажегазовой смеси с предотвращением побочных процессов. Осушенное и подогретое в теплообменниках до 100...120 °С сырье проходит через змеевик беспламенного подогревателя *1*, где нагревается до 270...320 °С, и затем через фильтры тонкой очистки сырья *2* для удаления кокса, образующегося при нагревании сырья в печи. Подогретое и очищенное сырье направляется к сырьевым форсункам циклонного реактора *3*. На технологическом потоке установлено восемь реакторов мощностью 500 кг/ч по сырью, из которых 5...7 работают, остальные находятся в ремонте или резерве. Иногда

устанавливают 3 реактора повышенной производительности (до 1500 кг/ч сырья): два в работе, один в резерве. В реактор подается сырье под давлением 0,8 МПа, сжатый воздух высокого давления (ВВД) для распыления сырья под давлением 0,5...0,7 МПа, который подогревается в подогревателе *1*. Для поддержания в реакторе рабочей температуры в него подаются топливо и воздух низкого давления (ВНД), нагретый до 300...400 °С в воздухоподогревателе. Процесс в реакторе протекает при температуре 1250...1550 °С в зависимости от марки сажи и длится сотые доли секунды. Для прекращения реакции в определенную точку реактора впрыскивается химочищенная вода. Охлажденная до 650...700 °С сажегазовая смесь поступает из реактора в воздухоподогреватель, затем в холодильник-ороситель *4*. Сначала охлажденная водой до 280 °С сажегазовая смесь направляется в систему улавливания сажи, состоящую из последовательно установленных (четырех) циклонов *5* и восьмисекционного рукавного фильтра *6*. Сажа, уловленная в цикланах, направляется на гранулирование. Газы из фильтров подаются на установку дожига. Выход сажи, в зависимости от качества используемого сырья, изменяется в пределах 42...60 % мас. на сырье.

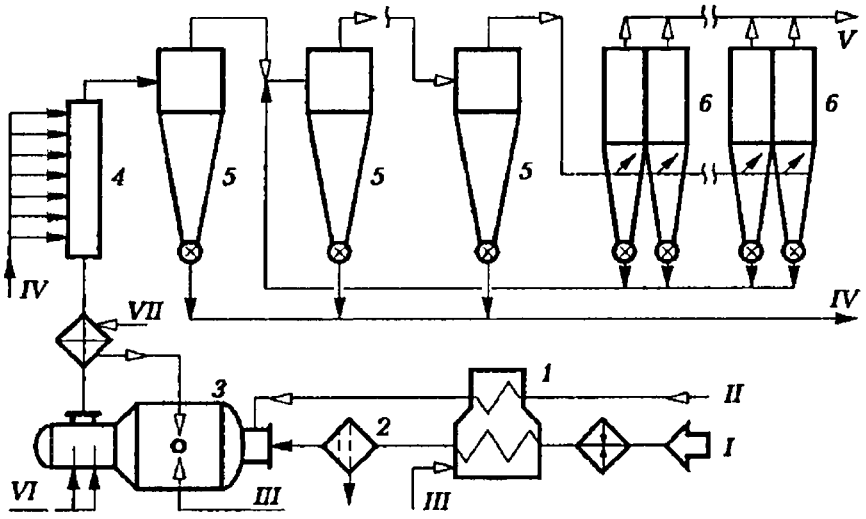


Рис. 5.11. Принципиальная технологическая схема печной активной сажи:
1 — печь беспламенного горения; 2 — фильтр тонкой очистки сырья; 3 — циклонный реактор; 4 — холодильник-ороситель; 5 — циклоны; 6 — рукавные фильтры для улавливания сажи; I — сырье; II — воздух высокого давления; III — топливо; IV — сажа; V — отходящие газы; VI — химочищенная вода; VII — воздух низкого давления

5.3.8. Производство нефтяных битумов

Нефтяные битумы представляют собой жидкие, полутвердые или твердые нефтепродукты, состоящие из асфальтенов, смол и масел (мальтенов): асфальтены придают твердость и высокую температуру размягчения; смолы повышают цементирующие свойства и эластичность; масла являются разжижающей средой, в которой растворяются смолы, набухают асфальтены. Области применения нефтяных битумов, их марки и требования к их качеству приведены в 1.3.7 (табл. 1.16).

Битумы характеризуются следующими показателями: твердостью (пенетрацией), температурой размягчения, растяжимостью в нить (дуктильностью), температурой хрупкости, адгезией, температурой вспышки, реологическими свойствами и др.

Пенетрация характеризует глубину проникания в битумы стандартной иглы при определенных условиях (при 25 °С, нагрузке 1000 Н, прилагаемой в течение 5 с). Она составляет (40...60) × 0,1 мм.

Температура размягчения, определяемая по методу «кольцо в шар» (КиШ), колеблется от 25 до 150 °С.

Растяжимость (дуктильность) битума характеризуется расстоянием, на которое его образец можно вытянуть при определенных условиях в нить до разрыва.

Температура хрупкости — это температура, при которой пленка битума, нанесенная на стальную пластинку, дает трещину при изгибе этой пластинки (от –2 до –30 °С). Чем ниже эта температура, тем выше качество битума. Окисленные битумы имеют меньшую температуру хрупкости, чем остаточные битумы той же пенетрации.

Вязкость битумов наиболее полно характеризует их консистенцию при различных температурах применения. При максимальной температуре применения вязкость должна быть как можно выше.

Адгезию (прилипание) оценивают по степени покрытия битумом поверхности частиц щебня или гравия после обработки образца в кипящей воде. Адгезионная способность битума зависит от его химического состава: в присутствии парафина она снижается, поэтому его содержание ограничивается (не более 5%). С повышением молекулярной массы асфальтенов, входящих в состав битума, адгезионные его свойства улучшаются. Для производства нефтяных битумов используют следующие три основных способа:

1. Концентрирование ТНО путем их перегонки под вакуумом (остаточные битумы).
2. Окисление кислородом воздуха различных ТНО (окисленные битумы).

3. Компаундирование остаточных и окисленных битумов и различных ТНО (компаундированные битумы).

Битумы вырабатываются в основном из тяжелых нефтяных остатков: гудронов, мазутов тяжелых нефтей, асфальтов деасфальтизации, крекинг-остатков и др. Оптимальным сырьем для производства битумов являются остатки из асфальто-смолистых нефтей нафтенового или нафтено-ароматического основания. Чем выше в нефти отношение асфальтенов к смолам и ниже содержание твердых парафинов, тем лучше качество получаемых из них битумов и проще технология их производства. Нефти, из остатков которых вырабатывают битумы, должны быть хорошо обессолены. Наличие сернистых и других гетеросоединений в сырье не ухудшает товарных свойств битумов.

При окислении ТНО часть масел превращается в смолы, часть смол переходит в асфальтены. В результате количество смол практически остается неизменным, а отношение А/С и (А+С)/М приближается к оптимальным значениям. Наибольшее распространение получило производство окисленных битумов.

Технология окисления битумного сырья. Основными факторами процесса окисления (точнее, окислительной дегидроконденсации) являются температура, расход воздуха и давление. Чем выше температура окисления, тем быстрее протекает процесс. Но при слишком высокой температуре ускоряются реакции образования карбенов и карбоидов, что недопустимо. Чем больше вводится в зону воздуха, тем меньше времени требуется для окисления (то есть кислород является инициатором процесса). При слишком большой подаче воздуха температура в реакционной зоне может подняться выше допустимой. Так как реакция окисления экзотермическая, то изменением расхода воздуха можно регулировать температуру процесса.

С повышением давления в зоне реакции процесс окисления интенсифицируется и качество окисленных битумов улучшается благодаря конденсации части масляных паров. В частности, повышается пенетрация битума при одинаковой температуре его размягчения. Обычно давление колеблется от 0,3 до 0,8 МПа

Основным аппаратом установок непрерывного действия для производства битума является либо трубчатый реактор, либо окислительная колонна. Окислительные колонны предпочтительны для производства дорожных битумов, трубчатые реакторы — в производстве строительных битумов. Отдельные установки в своем составе имеют оба аппарата. Ниже, на рис. 5.12, представлена принципиальная технологическая схема битумной установки (одного блока) с реакторами обоих типов.

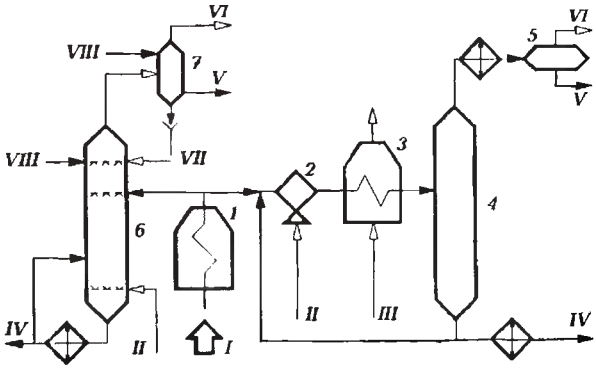


Рис. 5.12. Принципиальная технологическая схема установки получения окисленного битума с реакторами колонного и змеевикового типа:
1 — печь; 2 — смеситель; 3 — змеевиковый реактор; 4 — испаритель; 5 — сепаратор; 6 — окислительная колонна; 7 — сепаратор смешения; I — сырье; II — сжатый конденсатором воздух; III — воздух на охлаждение змеевикового реактора; IV — битум; V — черный соляр; VI — газы и печь; VII — водяной пар; VIII — вода

Если исходное сырье поступает из резервуаров, то для его нагрева на установке имеются теплообменники и трубчатая печь *1*. Если же оно поступает в горячем виде непосредственно с АВТ, тогда сырье вводят в реакторы, минуя теплообменники и печи. В реактор колонного типа *6* вводят непрерывно сырье (с температурой 140...200 °С), сжатый воздух и битум-рециркулят. На верх колонны для регулирования температурного режима и для понижения концентрации кислорода подают водяной пар и воду. Окисление сырья в колонне осуществляется в барботажном режиме при температуре 240...270 °С.

Поток сырья, направляемый в реакторы змеевикового типа, сначала поступает с температурой 260...270 °С в смеситель *2*, где смешивается со сжатым воздухом и битумом-рециркулятом, затем в змеевиковый реактор *3*. Процесс окисления сырья кислородом воздуха начинается в смесителе *2* в пенном режиме и продолжается в змеевике реактора *3*. Для съема тепла экзотермической реакции окисления в межтрубное пространство реактора *3* вентилятором подается воздух. Смесь продуктов окисления из реактора *3* поступает в испаритель *4*, в котором газы отделяются от жидкости. Отработанный воздух, газообразные продукты окисления, пары нефтепродуктов и воды направляются через конденсаторы-холодильники (воздушного охлаждения) в сепаратор *5*. С верха сепаратора несконденсировавшиеся газы и пары направляются в печи дожига.

Конденсат, так называемый «черный соляр», используется как компонент котельного топлива. Целевой продукт установки — битум — после охлаждения направляется в приемники — битумораздаточники. Выход дорожных окисленных битумов на сырье составляет около 98 % мас., а строительных — 94...96 % мас.

Комбинированное применение на одной битумной установке реакторов 2 типов позволяет одновременно получить разные марки битумов, более полно использовать тепло реакции и отходящих потоков.

На некоторых НПЗ эксплуатируются установки, в которых применено последовательное комбинирование реакторов: сырье сначала окисляется в реакторе колонного типа, затем частично окисленный битум доокисляется в реакторе змеевикового типа.

5.4. Особенности эксплуатации оборудования термических процессов

Один из основных термических процессов, распространенных во всем мире — производство нефтяного кокса на установках замедленного коксования (УЗК) в так называемых необогреваемых камерах. Основными факторами, влияющими как на процесс, так и на работу оборудования являются высокая температура, давление, продолжительность высокотемпературного контакта корпуса аппаратов с углеводородами.

Сырьем для установок замедленного коксования являются остаточные продукты нефтепереработки — мазуты, гудроны, асфальты, экстракты, крекинг-остатки, тяжелая смола пиролиза, тяжелый газойль каталитического крекинга. Кроме того, могут использоваться каменноугольные и нефтяные пеки, тяжелые нефти и другие тяжелые углеводороды. Для обеспечения качества получаемого электродного кокса сырье должно иметь достаточную агрегативную устойчивость, позволяющую нагреть его до заданной температуры в змеевике печи в сочетании с повышенной коксуемостью для увеличения производительности единицы объема реактора.

В таблице 5.8 приведены основные эксплуатационные характеристики и параметры отечественных и зарубежных установок замедленного коксования. Номер реактора соответствует следующим предприятиям: 1 — ОАО «Ново-Уфимский НПЗ», 2 — АО «Ферганский НПЗ» (Узбекистан), 3 — ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка», 4 — АО «Красноводский НПЗ» (Туркменистан), 5 — ОАО «Ангарскнефтеоргсинтез», 6 — ОАО «Омскнефтеоргсинтез», 7 — ООО «Лукойл-Пермьнефтеоргсинтез», 8 — АО «Атырауский НПЗ» (Казахстан), 9 — АО «Ново-Бакинский НПЗ» (Азейрбаджан).

Основным оборудованием УЗК является реакторный блок, включающий от двух до четырех коксовых камер (реакторов). В камерах протекает эндотермическая реакция за счет энергии, аккумулированной сырьем в трубчатых печах. Камеры работают периодически, при этом циклическое изменение температуры достигает до 500 °С.

Таблица 5.8 — **Основные характеристики реакторов**

Показатель	Номер реактора								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тип установки	21-10/300			21-10/600	21-10/3М			21-10/6	21-10/5К
Производительность, тыс. т/год: по сырью по коксу	300 75			600 100	600 125			600 120	1500 250
Температура, °С: верха реактора низа реактора	450 475								
Давление, МПа: вверху реактора внизу реактора	0,18 0,38			0,4 0,6	0,4 0,6			0,4 0,6	0,4 0,6
Внутренний диаметр реактора, мм	5000			4600	5500			5500	5500
Диаметр нижнего люка, мм	1800	1600	1600	1600	1400	1400	1400	1400	1400
Высота, мм: реактора цилиндрической части	22 550 17 000	26 175 18 206	27 170 18 374	27 250 18 374	27 250 18 775	27 250 18 775	27 717 18 775	28 260 18 717	30 600 17 043
Толщина стенки, мм: наименьшая наибольшая	26 32	20 26	20 30	24 30	26 32	26 32	26 32	24 28	36 70
Вес реактора, МН: общий пустого	6,00 1,00	6,70 0,94	4,30 0,90		5,50 1,13				9,12 3,17
Материал корпуса основного металла защитного (плакирующего) слоя	12Х18Н10Т нет	15К 08Х13	20К 08Х13	20К 08Х13	16ГС 12Х18Н10Т	16ГС 08Х13	16ГС 08Х13	12Х18Н10Т нет	16ГС 08Х13

Цикл коксования в одной камере в зависимости от типа установки имеет различную длительность (до 90 часов) и включает в себя следующие стадии:

— закрытие люков и опрессовка (2...4 ч);
— прогрев реактора (6...8 ч);
— переключение реактора на режим заполнения (0,5...1,0 ч);
— заполнение и коксование (24...48 ч);
— охлаждение водяным паром и водой (8...12 ч);
— дренирование воды и открытие верхнего и нижнего люков (2...4 ч);
— гидроудаление кокса (3...5 ч);
— резерв (1...3 ч).

Конструктивно реактор (коксовая камера) представляет собой сварной цилиндрический вертикально установленный сосуд с верхним и нижним днищами, снабженными плоскими крышками. Верхнее днище сферическое, нижнее коническое с шароконическим переходом на цилиндрическую часть. На рис. 5.13 представлен общий вид такого реактора. Верхняя горловина (штуцер диаметром более 600 мм) предназначена для ввода гидрорезака, нижняя горловина для выхода кокса и воды при гидроудалении. Реактор имеет опору в виде конической обечайки высотой до 2 м, приваренную к корпусу в зоне шароконического перехода. Снизу к опорной обечайке приваривается опорное и фундаментные кольца. Снаружи аппарат

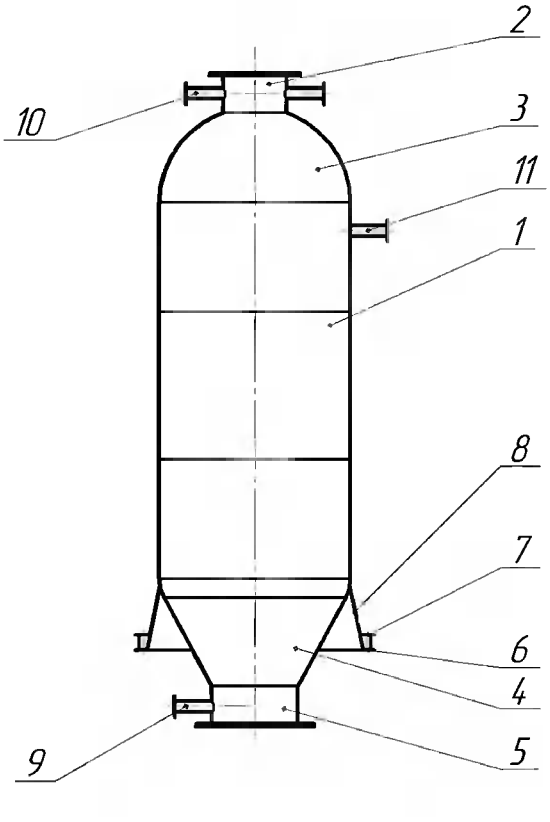


Рис. 5.13. Реактор установки замедленного коксования: 1 — корпус; 2,5 — верхняя и нижняя горловины; 3, 4 — полушаровое и конические днища; 6 — фундаментное кольцо; 7 — опорное кольцо, 8 — опора; 9 — штуцер для ввода сырья; 10 — штуцер для выхода паров; 11 — штуцер для ввода антипенной присадки

имеет теплоизоляцию толщиной до 250 мм. Кроме этого реактор снабжается штуцерами для ввода сырья, выхода паров углеводородов, ввода антипенной присадки, устройствами контроля уровня заполнения и температуры.

Реактор работает следующим образом. После проведения опрессовки производится прогрев камеры водяным паром. При достижении стабильной температуры начинается заполнение реактора сырьем, нагретым в трубчатой печи до температуры 465...510 °С. Сырье, представляющее собой парожидкостную смесь, вводится через штуцер, расположенный в нижней горловине. Распространены следующие способы ввода сырья:

— радиальный — ось штуцера перпендикулярна оси аппарата и находится в одной плоскости с ним;
— радиальный под углом — в отличие от предыдущего поток направлен под углом к нижней крышке;
— аксиальный (осевой) — ввод потока осуществляется вдоль оси реактора;
— тангенциальный — ось штуцера перпендикулярна и смещена по отношению к оси реактора.

По мере заполнения реактора происходит образование кокса. Это самый длительный процесс, и на его долю приходится до 50 % времени цикла. Во избежание выноса пены из коксовой камеры и ее переполнения в процессе высота заполнения контролируется с помощью радиоактивных сигнализаторов уровня. Как правило, она равна 14...17 м, что составляет 55...65 % от реакционного объема. Образующиеся в процессе коксования пары углеводородов отводятся через штуцера, расположенные в верхней горловине реактора.

При достижении данного заполнения подача сырья прекращается (производится переключение подачи на другой реактор) и в реактор вводится водяной пар, который проходит через массив кокса через каналы, образованные при заполнении реактора. В данной стадии процесс коксования заметно снижается, происходит понижение температуры и для окончательного его охлаждения вводят воду. При снижении температуры кокса до 40...60 °С подачу воды прекращают и производят открывание верхней и нижней крышек. Далее проводятся подготовительные операции для удаления нефтяного кокса, образовавшегося в объеме реактора.

Выгрузка кокса осуществляется путем его гидроудаления, которая по технологии проведения состоит из двух стадий, приведенных на рис. 5.14. Первая стадия включает бурение скважины в коксовом массиве по всей высоте реактора, на второй осуществляется полное удаление (резка) кокса из реактора.

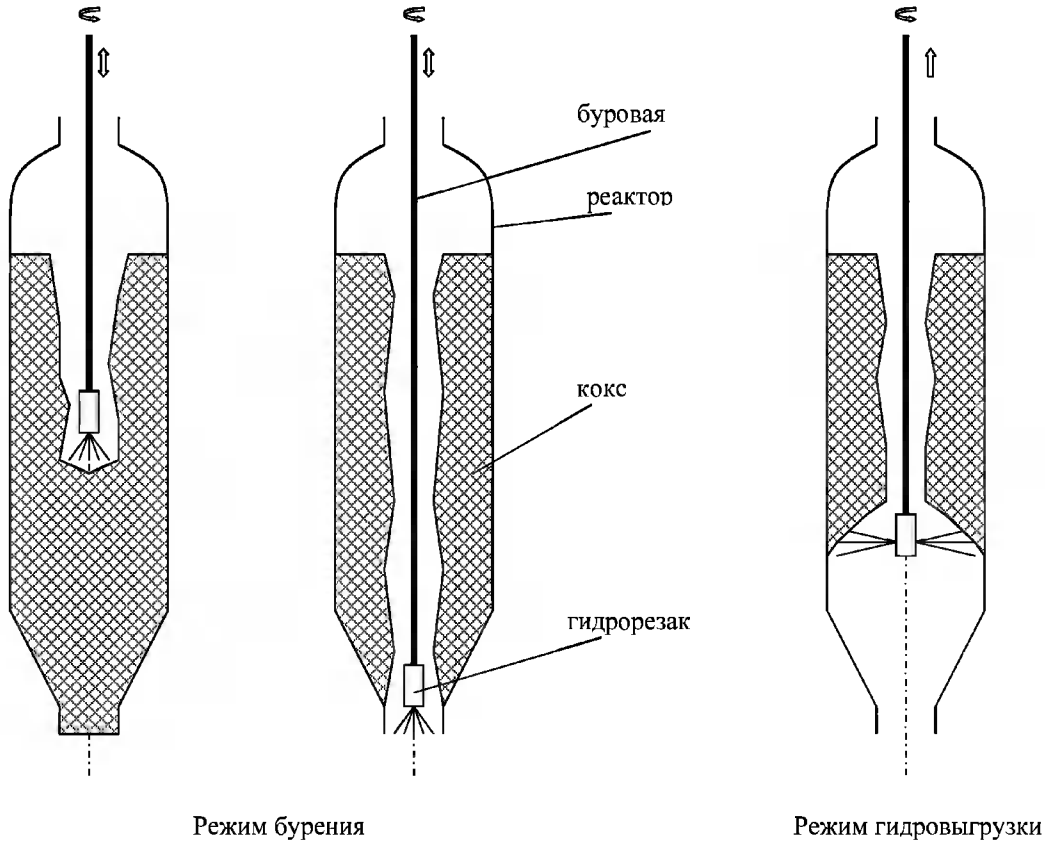


Рис. 5.14. Стадии гидроудаления кокса из реакторов

Эффективное гидробурение скважины достигается использованием трех- или двухструйного долота, в котором одно сопло – центральное – направлено вертикально вниз по оси резака или отсутствует вообще, а два расположены под углом от 10 до 50° от вертикальной оси. Установлено, что наиболее оптимальным является угол наклона 15°. Максимальная скорость гидробурения составляет 2,5 м/мин. Однако, как показывает практика эксплуатации трехструйного долота, после бурения выгруженный кокс почти полностью измельчается и состоит в основном из фракций 0...6 мм.

После выполнения первой стадии в коксе образуется воронкообразный канал диаметром в средней части 0,5...0,8 м. В верхней и нижней частях происходит расширение из-за низкой механической прочности кокса.

Способы проведения гидровыгрузки кокса подразделяются на основные (винтовой, ступенчатый, интервальный) и комбинированные (ступенчато-винтовой, интервально-винтовой). При этом важное значение имеет скорость перемещения струи, зависящая от частоты вращения гидрорезака и расстояния между соплом и массивом. Так, для реакторов диаметром 4,6...5,5 м наиболее оптимальными параметрами гидроудаления являются давление воды 14...17 МПа, расход воды 250...270 м^3/ч, скорость перемещения струи 0,8...1,5 м/мин, осевой шаг обрушения в зависимости от прочности кокса может составлять от 0,04 м до 0,24 м.

В системе гидроудаления нефтяного кокса используется целый комплекс технологически связанного между собой оборудования и сооружений, изображенный на рис. 5.15, которые по функциональному назначению делятся на 4 группы:

- обеспечивающие высокое давление воды в системе и ее подвод к гидравлическим инструментам (насосы высокого давления, вертлюг, штанга, и система трубопроводов с запорной арматурой);
- формирующие высоконапорные свободные водяные струи (гидроинструменты);
- предназначенные для вертикального и вращательного перемещения гидрорезака в процессе удаления кокса (приводы вращения и вертикального перемещения гидравлических инструментов, включающие лебедку и ротор с приводами, талевые системы);
- вспомогательные сооружения и аппараты (отстойник, емкости, рампа, металлоконструкции, поддерживающие талевую систему).

Эксплуатационные характеристики гидрорезаков в значительной мере определяются их конструкцией. Общепринятая оценка эффективности водяной струи – ее компактность. Более компактные струи

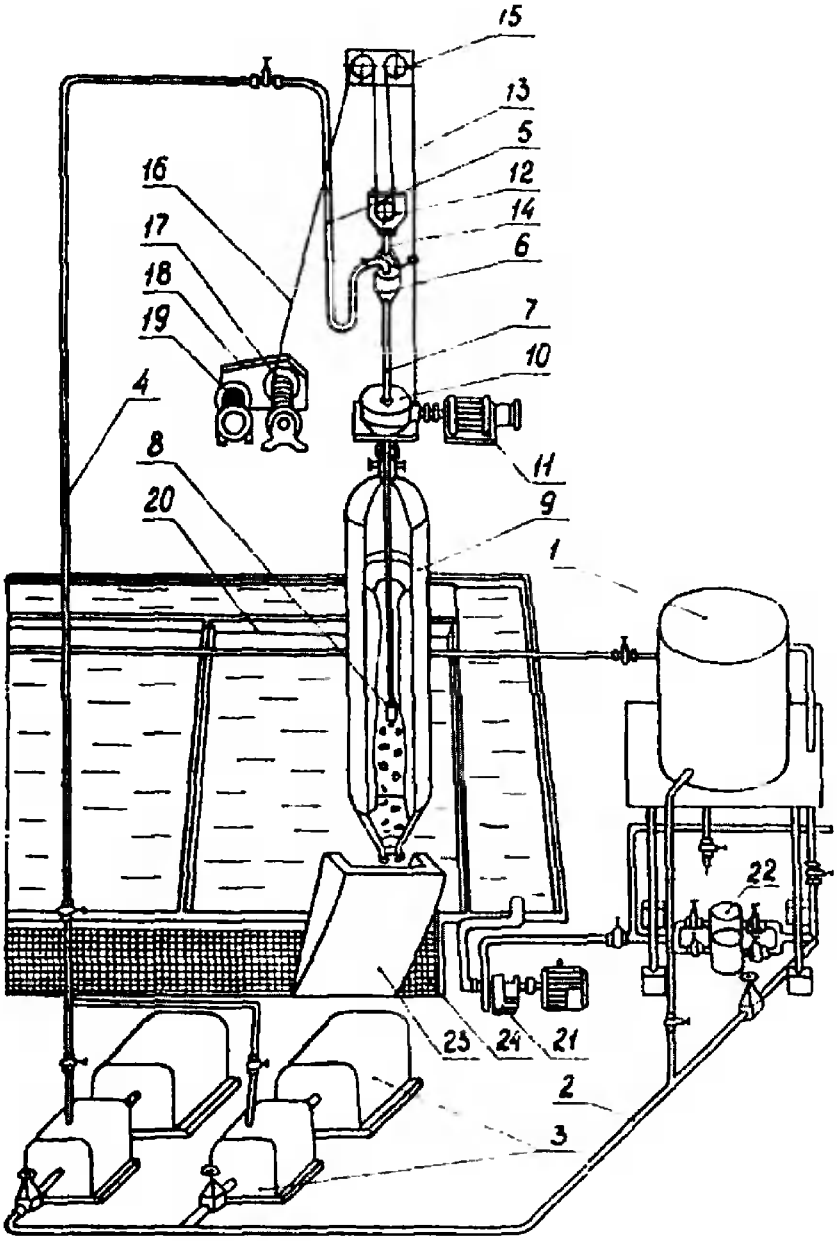


Рис. 5.15. Система гидравлической выгрузки кокса из реакторов УЗК:
1 — емкость; 2, 4 — трубопроводы; 3 — насос высокого давления; 5 — рукав буровой; 6 — вертлюг; 7 — штанга; 8 — гидроинструмент (гидрорезак); 9 — реактор; 10 — ротор; 11 — привод ротора; 12 — блок талевый; 13. 16 — канат; 14 — серьга; 15 — кран-блок; 17 — лебедка; 18 — редуктор; 19 — электродвигатель; 20 — фильтр-отстойник; 21 — насос; 22 — фильтр; 23 — рампа; 24 — кокс

имеют большую длину начального участка, меньшую неравномерность осевых усилий, большее значение средних динамических давлений на соответственно одинаковых расстояниях.

Конструкции гидравлических резаков включают в себя корпус, соединенный со штангой фланцевым соединением, стволы успокоителей и сопла, а также специфические для комбинированных и дистанционных гидрорезаков механизмы переключения.

В настоящее время на большинстве отечественных установок замедленного коксования эксплуатируются комбинированные гидрорезаки ГРУ-3Р, изготавливаемые серийно на максимальное рабочее давление 17 МПа. Гидрорезаки ГРУ-3Р-250 (рис. 5.16) и его модификация с измененным профилем сопел ГРУ-3РМ-250 на давление 25 МПа были представлены опытными образцами на крупнотоннажных установках типа 21-10/5 с реакторами диаметром 7000 мм и более.

Комбинированный гидрорезак ГРУ-3Р-250 состоит из цилиндрического корпуса, в нижней части которого расположено гидродолото с тремя бурильными соплами, соединенными с подводящими стволами. В средней части корпуса находятся два горизонтальных режущих сопла с успокоителями радиально-трубчатого типа. Над стволами размещен узел переключения, состоящий из четырех отверстий, в два из которых вставлены стволы бурильных сопел, а два других сообщаются с внутренней полостью корпуса и плоского поворотного золотника с двумя отверстиями. Переключение сопел производится через сквозной паз в боковой стенке корпуса длиной в ¼ длины окружности корпуса. Эту операцию выполняют при остановленном водяном насосе, который выключают или переводят на рециркуляцию, а гидрорезак выводят из камеры.

Существует несколько модификаций комбинированных гидрорезаков. В одной из них режущие (боковые) стволы выполнены с наклоном от 2 до 5° к горизонтальной оси — одно вверх, другое вниз, в другой модификации применены дополнительные выпрямители потока, установленные в стенке корпуса соосно с каждым режущим соплом.

Наиболее совершенными являются универсальные гидрорезаки и гидрокомплексы, обеспечивающие полную механизацию процесса гидроудаления во всех ее стадиях. Впервые автоматическое переключающее устройство, позволяющее переводить инструмент с режима бурения на режим резки путем отключения центрального потока за счет энергии скоростного напора поступающей воды было использовано в гидрорезаке ГКВ-1 и его модернизированном варианте ГРУ-1А. Ряд конструкций гидрорезаков имеет встроенный механизм переключения режимов. Так, модификация гидрорезака ГРУ-3Р (рис. 5.17) во фланце имеет узел переключения, состоящий из ступенчатого вала *2* с шестер-

ней *3*. Крутящий момент для вращения золотника *5* передается через зубчатый сектор *4*, закрепленный на золотнике *5*. После выбора требуемого режима положение золотника фиксируется с помощью винта *6*.

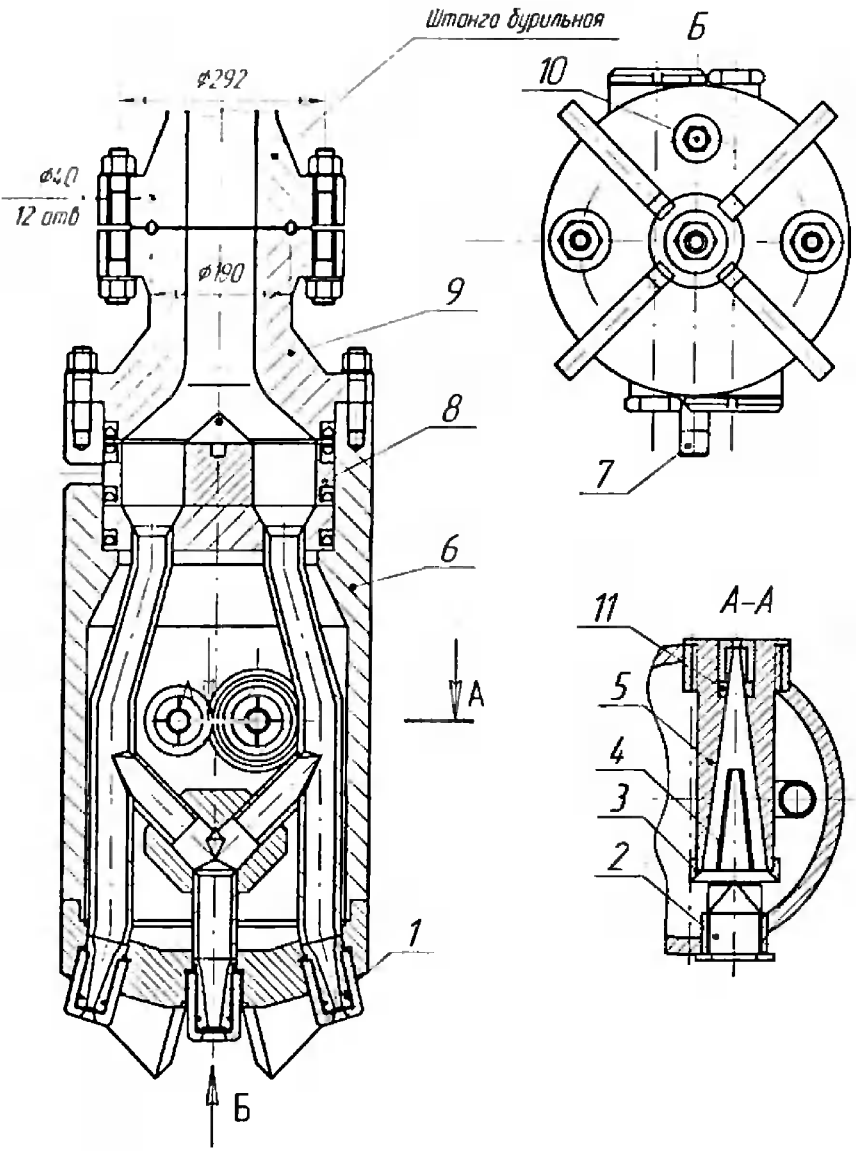


Рис. 5.16. Гидрорезак универсальный ГРУ-3Р-250:
1 — сопло бурильное; 2 — направляющая потока; 3 — фиксатор; 4 — успокоитель потока; 5 — ствол; 6 — корпус; 7 — рукоятка; 8 — золотник; 9 — фланец; 10 — пробка; 11 — сопло режущее

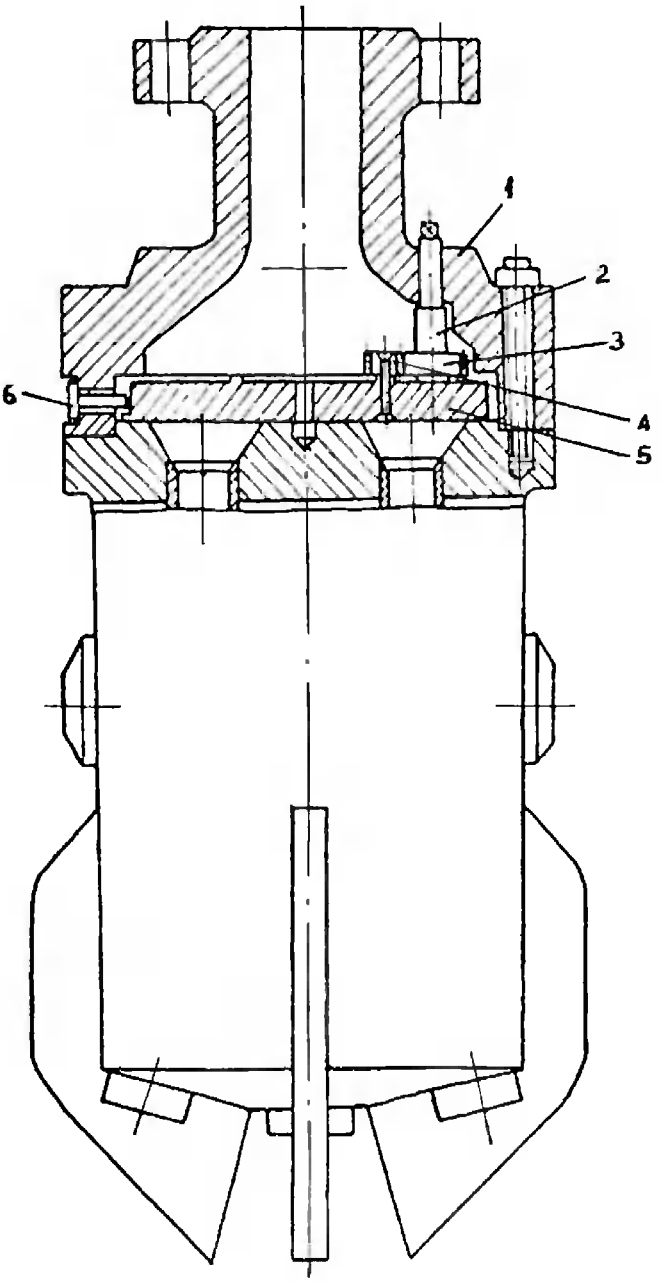


Рис. 5.17. Узел механического переключения режимов гидрорезака ГРУ-3Р:
1 — фланец гидрорезака; 2 — ступенчатый вал; 3 — шестерня; 4 — зубчатый сектор; 5 — золотник; 6 — фиксатор

Глава 6

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ, ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗОВ

6.1. Общие сведения о катализе и катализаторах

Катализ (этот термин впервые был предложен шведским химиком Берцелиусом в 1835 г.) является исключительно эффективным методом осуществления в промышленности химических превращений. В настоящее время до 90 % всей химической продукции мира изготавливается каталитическим путем. От развития катализа в значительной степени зависит технический прогресс химической, нефтехимической, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности.

Катализ — многостадийный физико-химический процесс избирательного изменения механизма и скорости термодинамически возможных химических реакций веществом-катализатором, образующим с участниками реакций промежуточные химические соединения.

Различают ***положительный катализ*** — увеличение скорости реакции под влиянием катализатора — и ***отрицательный катализ***, приводящий к уменьшению скорости химического превращения. При положительном катализе промежуточное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором открывает новый, энергетически более выгодный (т. е. с меньшей высотой энергетического барьера), по сравнению с термолизом, реакционный путь (маршрут). При отрицательном катализе, наоборот, подавляется (ингибируется) быстрая и энергетически более легкая стадия химического взаимодействия. Следует отметить, что под термином «катализ» подразумевают преимущественно только положительный катализ.

Важной особенностью катализа является сохранение катализатором своего состава в результате промежуточных химических взаимодействий с реагирующими веществами. Катализатор не расходуется в процессе катализа и не значится в стехиометрическом уравнении суммарной каталитической реакции. Это означает, что катализ не связан с изменением свободной энергии катализатора и, следовательно, ***катализатор не может влиять на термодинамическое равновесие химических реакций***. Вблизи состояния равновесия катализатор в равной степени ускоряет как прямую, так и обратную реакции. При удалении от состояния равновесия это условие может и не выполняться.

То, что катализатор не участвует в стехиометрическом уравнении реакций, не означает абсолютной неизменности его состава и свойств. Под влиянием реагентов, примесей, основных и побочных продуктов реакций, циркуляции и температуры катализатор всегда претерпевает физико-химические изменения. В этой связи в промышленных каталитических процессах предусматриваются операции замены, периодической или непрерывной регенерации катализатора.

Следующей важной особенностью катализа является ***специфичность действия катализатора***. Нельзя рассматривать каталитическую активность как универсальное свойство катализатора. Многие катализаторы проявляют каталитическую активность в отношении одной или узкой группы реакций. Для каждой реакции целесообразно использовать свой наиболее активный и селективный катализатор.

Классификация катализа и каталитических реакций. По агрегатному состоянию реагирующих веществ и катализатора различают ***гомогенный катализ***, когда реагенты и катализатор находятся в одной фазе, и ***гетерогенный катализ***, когда каталитическая система включает несколько фаз. В нефтепереработке гетерогенный катализ, особенно с твердым катализатором, распространен значительно больше, чем гомогенный.

По природе промежуточного химического взаимодействия реагирующих веществ и катализатора катализ принято подразделять на следующие три класса:

1) *гемолитический катализ*, когда химическое взаимодействие протекает по гомолитическому механизму;
2) *гетеролитический катализ* — в случае гетеролитической природы промежуточного взаимодействия;
3) *бифункциональный (сложный)* катализ, включающий оба типа химического взаимодействия.

Ценность этой классификации заключается в том, что именно природа промежуточного химического взаимодействия, а не агрегатное состояние реакционной системы определяет свойства, которыми должен обладать активный катализатор. Так, при гомолитическом катализе разрыв электронных пар в реагирующем веществе обычно требует большой затраты энергии. Для того чтобы тепловой эффект, а следовательно, и энергия активации этой стадии не были бы слишком большими, одновременно с разрывом электронных пар должно протекать и образование новых электронных пар с участием неспаренных электронов катализатора.

По гомолитическому, преимущественно так называемому электронному катализу протекают реакции окислительно-восстановительного типа (такой катализ поэтому часто называют окислительно-восстанови-

тельным): гидрирования, дегидрирования, гидрогенолиза гетероорганических соединений нефти, окисления и восстановления в производстве элементной серы, паровой конверсии углеводородов в производстве водорода, гидрирования окиси углерода до метана и др.

Каталитической активностью в отношении таких реакций обладают переходные металлы (с незаполненными *d*- или *f*-оболочками) первой подгруппы (Cu, Ag) и восьмой группы (Fe, Ni, Co, Pt, Pd) периодической системы Д. И. Менделеева, их окислы и сульфиды, их смеси (молибдаты никеля, кобальта, ванадаты, вольфраматы, хроматы), а также карбонилы металлов и др.

Гетеролитический, или так называемый ионный, катализ, имеет место в каталитических реакциях крекинга, изомеризации, циклизации, алкилирования, деалкилирования, полимеризации углеводородов, дегидратации спиртов, гидратации олефинов, гидролиза и многих других химических и нефтехимических процессах.

К катализаторам ионных реакций относят жидкие и твердые кислоты и основания (по этому признаку гетеролитический катализ часто называют кислотно-основным): H_2SO_4, HF, HCl_1, H_3PO_4, HNO_3, CH_3COOH, $AlCl_3$, BF_3, SbF_3, окислы аюминия, циркония, алюмосиликаты, цеолиты, ионообменные смолы, щелочи и др.

В техническом катализе (например, в процессах каталитического риформинга и гидрокрекинга) нашли широкое применение бифункциональные катализаторы, состоящие из носителя кислотного типа (окись алюминия, алюмосиликаты, промотированные галоидами, цеолитом и др.) с нанесенным на него металлом — катализатором гемолитических реакций (Pt, Pd, Co, Ni, Mo и др.).

Гетерогенные катализаторы. Под термином «гетерогенный катализатор» подразумевают обычно твердый катализатор, нашедший преимущественное применение в каталитических процессах химической технологии.

Гетерогенные катализаторы должны удовлетворять определенным требованиям ***технологии каталитического процесса***, основные из которых следующие:

1) высокая каталитическая активность;
2) достаточно большая селективность (избирательность) в отношении целевой реакции;
3) высокая механическая прочность к сжатию, удару и истиранию;
4) достаточная стабильность всех свойств катализатора на протяжении его службы и способность к их восстановлению при том или ином методе регенерации;

5) простота получения, обеспечивающая воспроизводимость всех свойств катализатора;
6) оптимальные форма и геометрические размеры, обусловливающие гидродинамические характеристики реактора;
7) небольшие экономические затраты на производство катализатора. Обеспечение этих требований достигается главным образом при разработке состава и способа получения катализатора.

Активность катализатора определяется удельной скоростью данной каталитической реакции, т. е. количеством продукта, образующегося в единицу времени на единицу объема катализатора или реактора.

В подавляющем большинстве случаев в присутствии данного катализатора, помимо основной реакции, протекает еще ряд побочных параллельных или последовательных реакций. Доля прореагировавших исходных веществ с образованием целевых продуктов характеризует ***селективность катализатора***. Она зависит не только от природы катализатора, но и от параметров каталитического процесса, поэтому ее следует относить к определенным условиям проведения реакции. Селективность зависит также от термодинамического равновесия. В нефтепереработке иногда селективность условно выражают как отношение выходов целевого и побочного продуктов, например таких, как бензин/газ, бензин/кокс или бензин/газ + кокс.

Стабильность является одним из важнейших показателей качества катализатора, характеризует его способность сохранять свою активность во времени. От нее зависят стабильность работы установок, продолжительность их межремонтного пробега, технологическое оформление, расход катализатора, материальные и экономические затраты, вопросы охраны окружающей среды и технико-экономические показатели процесса и др.

В процессе длительной эксплуатации катализаторы с определенной интенсивностью претерпевают физико-химические изменения, приводящие к снижению или потере их каталитической активности (иногда селективности), т. е. катализаторы подвергаются физической и химической дезактивации.

Физическая дезактивация (спекание) катализатора происходит под воздействием высокой температуры (в некоторых каталитических процессах) и водяного пара и при его транспортировке и циркуляции. Этот процесс сопровождается снижением удельной поверхности как носителя (матрицы) катализатора, так и активного компонента (в результате рекристаллизации — коалесценции нанесенного металла с потерей дисперсности).

Химическая дезактивация катализатора обусловливается:

1) отравлением его активных центров некоторыми содержащимися в сырье примесями, называемыми ядом (например, сернистыми соединениями в случае алюмоплатиновых катализаторов риформинга);
2) блокировкой его активных центров углистыми отложениями (коксом) или металлоорганическими соединениями, содержащимися в нефтяном сырье.

В зависимости от того, восстанавливается или не восстанавливается каталитическая активность после регенерации катализатора, различают соответственно обратимую и необратимую дезактивации. Однако даже в случае обратимой дезактивации катализатор в конечном счете «стареет» и приходится выгружать его из реактора.

Гетерогенные катализаторы редко применяются в виде индивидуальных веществ и, как правило, содержат носитель и различные добавки, получившие название модификаторов. Цели их введения разнообразны: повышение активности катализатора (промоторы), его избирательности и стабильности, улучшение механических и структурных свойств. Фазовые и структурные модификаторы стабилизируют соответственно активную фазу и пористую структуру поверхности катализатора.

В смешанных катализаторах, где компоненты находятся в соизмеримых количествах (например, в алюмокобальт- или алюмоникельмолибденовых катализаторах процессов гидроочистки нефтяного сырья) могут образоваться новые, более активные соединения, их твердый раствор в основном компоненте или же многофазные системы, обладающие специфическим каталитическим действием. Так, Co или Ni в отдельности обладают высокой де- и гидрирующей активностью, но исключительно чувствительны к отравляющему действию сернистых соединений. Mo в отношении этой реакции малоактивен, но обладает большим сродством к сернистым соединениям. Катализаторы, в которых одновременно присутствуют Mo и Co или Ni в оптимальных соотношениях, весьма эффективны в реакциях гидрогенолиза сернистых и других гетероорганических соединений нефтяного сырья.

Не менее важна роль носителей гетерогенных катализаторов, особенно в случае дорогостоящих металлических катализаторов (Pt, Pd, Ni, Co, Ag). Подбором носителя достигаются требуемые пористая структура, удельная поверхность, механическая прочность и термостойкость. В качестве носителей используют окиси алюминия, алюмосиликаты, окиси хрома или кремния, активированный уголь, пемзу, кизельгур и другие природные и синтетические материалы. На роль носителей бифункциональных катализаторов указывалось выше.

Особый класс представляют цеолитсодержащие алюмосиликатные катализаторы крекинга нефтяного сырья. Главную роль в них играют кристаллические цеолиты, имеющие каркасную структуру с относительно большими сотообразными полостями, которые сообщаются окнами малых размеров, связывающими полости между собой. В 1 г цеолита имеется около 1020 полостей и 800 $м^2$ поверхности, способной к ионному обмену на металлы. Цеолиты диспергируются в аморфной матрице, которая выполняет роль носителя с крупными порами и при крекинге способствует первичному распаду высокомолекулярного нефтяного сырья и тем самым готовит сырье для последующих вторичных реакций на цеолите.

Большое влияние на качество катализатора оказывает способ его получения. Поскольку каталитическая реакция протекает на поверхности, целесообразно получить катализатор с максимально развитой поверхностью с большим количеством пор. Для разных реакций оптимальными могут быть узкие или, наоборот, более широкие поры, а также их комбинации. Не менее важны форма и размер зерен катализатора — от этого зависят удельная производительность, гидравлическое сопротивление слоя катализатора и конструкция реакционных аппаратов (со стационарным, движущимся или псевдоожиженным слоем катализатора). Кроме того, сама активность единицы поверхности катализатора зависит не только от его химического состава, но и от способа его приготовления.

Теории гетерогенного катализа. В настоящее время еще нет единой и общепризнанной теории катализа. В разное время исследователями ряда стран предлагались взаимно дополняющие друг друга частные теории, базирующиеся на различных физико-химических аспектах каталитического действия [1]. Их можно подразделить на две группы:

1) теории, утверждающие преобладающую роль в катализе физических, прежде всего адсорбционных, свойств катализатора;
2) теории, базирующиеся на химическом подходе к сущности каталитического действия.

К первой группе можно отнести так называемые теории адсорбционного катализа со следующими видами адсорбции:

— точечной (одноцентровой) адсорбцией на однородной и неоднородной поверхностях (И. Лэнгмюр, Х.С. Тейлор, С.З. Рогинский, Я.Б. Зельдович, М.И. Темкин и др.);
— многоцентровой адсорбцией (мультиплетная теория А.А. Баландина (принцип геометрического соответствия) и теория активных ансамблей Н.И. Кобозева).

---

[1] Теорию катализа студенты подробно изучают в курсе «Физическая химия».

Ко второй группе можно отнести:

- ранние теории промежуточного химического соединения (Д. И. Менделеев, П. Сабатье, Н. Д. Зелинский, В. Н. Ипатьев);
- электронную теорию катализа (Ф. Ф. Волькенштейн);
- принцип энергетического соответствия мультиплетной теории А. А. Баландина;
- современную физико-химическую теорию гетерогенного катализа Г. К. Борескова.

Надо отметить, что в катализе одинаково важны как физические, так и химические закономерности каталитического действия. Так, без знания химической сущности (т. е. «химизма») катализа невозможен научно обоснованный подбор типа и химического состава катализатора. А кинетическое описание каталитической реакции на данном катализаторе невозможно без знания закономерностей физических (точнее, физико-химических) процессов, протекающих на границе раздела фаз, например адсорбционных (хемосорбционных) процессов.

6.2. Адсорбция и катализ

В гетерогенном катализе на твердом катализаторе промежуточное химическое взаимодействие реактантов с катализатором осуществляется лишь на его доступной для молекул реагирующих веществ, так называемой реакционной, поверхности посредством адсорбции. Удельная реакционная поверхность гетерогенного катализатора определяется его пористой структурой, т. е. количеством, размером и характером распределения пор.

Однако не всякая поверхность твердого тела обладает каталитической активностью. На поверхности одних веществ может происходить лишь физическая адсорбция, а других — хемосорбция с более прочной химической связью. Так, на поверхности активированного угля водород и азот могут адсорбироваться лишь физически, а кислород и при высоких температурах водяной пар подвергаются химической адсорбции и при их десорбции выделяются не O_2 и H_2O, а продукты их хемосорбции в виде CO, CO_2 и H_2. Это свидетельствует о том, что тип и прочность промежуточной (т. е. поверхностной) химической связи обусловливаются химическим строением твердого тела, а также сродством последнего по отношению к молекулам реактантов.

Адсорбция, как физическая, так и химическая, обусловливается избыточной свободной энергией поверхности. Если валентные связи между атомами и ионами, расположенными внутри объема твердого тела, взаимно скомпенсированы (насыщены), то такой компенсирован-

ности межмолекулярных сил на его поверхности (как и на поверхности жидкости) не происходит. Кроме того, поверхность твердого тела не является идеально гладкой, а имеет многочисленные ультрамикроскопические выступы и углубления различных форм в зависимости от геометрии кристаллической решетки. Сама кристаллическая решетка также не всегда идеальна и однородна, и на ней имеются различного рода дефекты и примеси. Естественно, степень компенсированности валентных сил на различных участках неоднородной поверхности твердого тела различна и, следовательно, неоднородна адсорбционная активность этой поверхности. Наиболее активные участки (центры) поверхности будут более энергично адсорбировать (хемосорбировать) молекулы реактантов. Отсюда следует вывод о том, что ***адсорбция (хемосорбция) неоднородна***.

Физическая и химическая адсорбции различаются между собой по следующим признакам:

1. Теплоты физической адсорбции всегда малы и близки к теплотам конденсации (10...50 кДж/моль). Теплоты же хемосорбции близки к теплотам химических реакций (80...400 кДж/моль и более).
2. Физическая адсорбция осуществляется обычно при низких температурах, близких к температуре конденсации адсорбата. Химическая адсорбция может иметь место как при низких, так и гораздо более высоких температурах.
3. Физическая адсорбция протекает практически без энергии активации. Хемосорбция, подобно химической реакции, осуществляется со значительной энергией активации, и с повышением температуры ее скорость возрастает в соответствии с величиной энергии активации по закону Аррениуса.
4. Физическая адсорбция не обладает значительной специфичностью. Благодаря этой особенности она используется для измерения удельной поверхности твердых катализаторов и твердых тел. В противоположность этому хемосорбция, вследствие своей химической природы, очень специфична.
5. Физическая адсорбция всегда обратима, благодаря чему в системе может установиться равновесие адсорбция $\rightleftarrows$ десорбция. Хемосорбция может быть и необратимой.
6. Физическая адсорбция может привести к образованию полимолекулярного слоя адсорбата. При хемосорбции, за некоторым исключением, всегда образуется монослой сорбированных молекул.
7. Физическая адсорбция всегда экзотермична, в то время как хемосорбция может быть и эндотермической.

8. Под действием яда хемосорбция (и каталитическая реакция) может подавляться полностью, в то время как адсорбция может протекать с заметной скоростью.

Для гетерогенного катализа, протекающего на поверхности твердых катализаторов, имеют значение все формы адсорбции, однако решающая роль в гетерогенном катализе принадлежит хемосорбции: все гетерогенные каталитические процессы начинаются с хемосорбции и заканчиваются практически хемодесорбцией.

Физическая адсорбция, хотя и не играет решающей роли в гетерогенном катализе, тем не менее полезна как средство для исследования пористой структуры твердых тел. Она удобна для определения удельной поверхности, формы и размеров пор, наличия закрытых пор и других деталей геометрического строения пористых катализаторов и носителей, особенно в сочетании с электронной микроскопией и ртутной порометрией.

6.3. Энергетика и химическая природа катализа

В соответствии с современными физико-химическими представлениями о сущности катализа катализатор и реагирующие вещества следует рассматривать как единую каталитическую реакционную систему, в которой химические превращения испытывают не только реактанты под действием катализатора, но и катализатор при взаимодействии с реагентами. В результате такого взаимного воздействия в реакционной системе устанавливается стационарный состав поверхности катализатора, определяющий его каталитическую активность. Отсюда следует, что катализатор — не просто место осуществления реакции, а непосредственный участник химического взаимодействия, и его каталитическая активность обусловливается химической природой катализатора и его химическим сродством к реактантам.

Исходя из основного постулата о химической природе взаимодействия в каталитической реакционной системе можно сформулировать некоторые важные для предвидения каталитического действия термодинамические и кинетические принципы.

1. Катализатор должен химически взаимодействовать хотя бы с одним из компонентов реагирующих веществ (с образованием координационных, ионных или ковалентных связей).
2. Изменение свободной энергии процессов взаимодействия в каталитической реакционной системе должно быть менее отрицательным, чем изменение свободной энергии катализируемой реакции, т. е. соединения реагирующих веществ с катализатором должны быть тер-

модинамически менее прочными, чем продукты реакции (если это требование не соблюдается, катализатор быстро выходит из строя, образуя нерегенерируемое прочное химическое соединение).

3. Многостадийный каталитический процесс термодинамически будет наиболее выгодным (вероятным), если изменения свободной энергии на каждой из стадий примерно одинаковы и равны половине изменения теплового эффекта суммарного процесса.
4. В кинетическом отношении каталитическая реакция будет идти с большей скоростью, если в результате промежуточного химического взаимодействия катализатор будет снижать энергию активации химической реакции (или одновременно повышать предэкспонент Аррениуса). Это правило согласуется с принципом компенсации энергии разрывающихся связей в катализе. Оно согласуется также с принципом энергетического соответствия мультиплетной теории А. А. Баландина.
5. Установлена определенная закономерность между специфичностью каталитического действия и типом кристаллической структуры твердых тел. Каталитической активностью ионного и электронного типов обладают твердые тела соответственно с ионной и металлической кристаллической структурой, а также кристаллы промежуточного (ионно-металлического) типа. Молекулярные и ковалентные кристаллы в отношении катализа практически инертны.

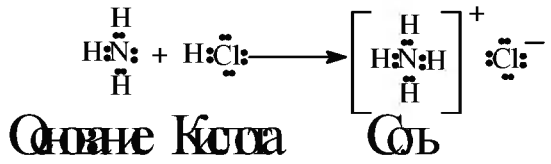
Ионный катализ. Катализаторами в ионном (гетеролитическом) катализе являются кислоты и основания. Каталитическая активность кислот и оснований обусловливается способностью их к обмену реагирующей молекулой ионом или парой электронов с образованием промежуточного соединения ионного типа, обладающего высокой реакционной способностью.

Согласно протонной теории Бренстеда и Лоури, кислота и основание — вещества (нейтральные молекулы или ионы), являющиеся соответственно донором или акцептором протона, т. е.

$$\underset{\text{Кислота}}{HA} \rightleftarrows \underset{\text{Протон}}{H^+} + \underset{\text{Основание}}{A^-}$$

В теории Бренстеда-Лоури отличительным признаком кислоты считается наличие в ее молекуле протона. Эта теория не рассматривает проявления кислотного характера веществами, не содержащими водорода, например $SnCl_4$, BF_3, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, алюмосиликата, цеолита и др. Недостатки протонной теории устранены и дополнены в электронной теории кислот и оснований Льюиса.

По ***электронной теории*** Льюиса кислотой и основанием являются вещества, являющиеся соответственно акцептором и донором электронных пар. Льюисовские кислоты (*L*-кислоты) и основания могут не содержать протонов и, следовательно, являются апротонными. Кислотно-основное взаимодействие заключается в образовании донорно-акцепторной связи типа



Большинство катионов являются *L*-кислотами, а анионов — льюисовскими основаниями. Соли — типичные кислотно-основные комплексы. Как видно, электронная теория Льюиса рассматривает вопрос о кислотах и основаниях более широко, чем другие теории.

Наиболее типичным примером реакций, протекающих по механизму общего кислотного катализа, являются каталитические превращения углеводородов нефти, имеющие место в таких важных в нефтепереработке процессах, как каталитический крекинг, изомеризация и алкилирование.

Апротонные кислоты Льюиса ($AlCl_3$, BF_3, ZnCl, SbF_4) часто катализируют те же реакции, что и протонные кислоты Бренстеда, причем активность апротонных кислот иногда выше, чем протонных. Обусловливается это тем, что в водных средах (например, в каталитическом крекинге в присутствии водяного пара) апротонные кислоты превращаются в протонные:

$$AlCl_3 + H_2O \longrightarrow AlCl_3(OH^-)\ H^+$$

При взаимодействии с кислотами углеводороды ведут себя как слабые основания. Из всех классов углеводородов наибольшей основностью обладают алкены, при этом основность изоалкенов выше.

Полициклические арены являются значительно более сильными основаниями по сравнению с моноциклическими. Алканы характеризуются наименее слабой основностью.

В нефтепереработке принято называть образующиеся при взаимодействии углеводородов с кислотным катализатором первичное (промежуточное) соединение карбений-ионом или карбкатионом, а катализ — соответственно карбений-ионным.

Карбкатионы наиболее легко образуются при передаче протона от бренстедского кислотного катализатора к молекуле олефина, который может образоваться при термолизе углеводородов:

$$RCH{=}CH_2 + H^+A^- \longrightarrow R\dot{C}HCH_3 + A^-$$

Надо отметить, что протон H^+ (гидрид-ион, гидрид-радикал H) характеризуется исключительно высокой реакционной способностью, что объясняется отсутствием у него электронной оболочки. Гидрид-ион — единственный катион, не имеющий электрона. Диаметр H^+ примерно в 10^4 раз меньше диаметра любого другого катиона.

Карбкатион, образующийся при взаимодействии протона с олефином, называют карбений-ионом. Термин «карбоний-ион», часто неправильно используемый в литературе, относят к карбкатиону, образующемуся в результате присоединения протона к парафину:

$$CH_4 + H^+ \longrightarrow CH_5^+ \; ; \; C_2H_6 + H^+ \longrightarrow C_2H_7^+ \text{ ИТД}$$

При атаке протоном олефина π-электроны двойной связи используются для образования новой σ-связи между протоном и одним из углеродных атомов, образующим двойную связь, при этом второй углеродный атом углеводорода заряжается положительно. Таким образом, карбений-ион является промежуточной структурой между олефином, имеющим π-связь, и парафином, в котором есть только σ-связь.

При взаимодействии олефина с протоном возможно образование двух разных карбений-ионов:

$$RCH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow RCH_2{-}\overset{+}{C}H_2 \text{ — первичный карбений-ион}$$

$$RCH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow RCH{-}\overset{+}{C}H_3 \text{ — вторичный карбений-ион}$$

Расчеты показывают, что теплота образования первичных карбениевых ионов на 81 кДж/моль больше, чем для вторичных, и на 81 + 61 кДж/моль больше, чем для третичных. Вследствие этого первичные карбениевые ионы быстро переходят в третичные.

Карбениевые ионы являются высокоактивными частицами, вступающими во вторичные реакции с углеводородами с исключительно большой скоростью. Активность (константа скорости) карбений-ионов на несколько порядков выше активности радикалов.

Основными реакциями карбкатионов, как и радикалов, являются мономолекулярный распад по *P*-правилу и бимолекулярные реакции

замещения и присоединения. Существенное отличие карбкатионов от радикалов — способность первых к изомеризации, что объясняется значительным снижением свободной энергии при переходе от первичного к вторичному и третичному карбкатионам.

Электронный катализ. В электронном (окислительно-восстановительном) катализе ускоряющее действие катализаторов достигается облегчением электронных переходов в гемолитических реакциях за счет свободных электронов переходных металлов.

Переходные металлы являются активными катализаторами в подавляющем большинстве окислительно-восстановительных реакций. Железо, например, является классическим катализатором синтеза аммиака. Кобальт, никель, медь и металлы платиновой группы проявляют высокую активность в процессах гидрирования и дегидрирования, а также окисления. Серебро является практически единственным катализатором парциального окисления (например, этилена до его окиси).

Характерной особенностью переходных металлов является незавершенность их электронных d-оболочек, определяющая их специфические химические (переменная валентность, склонность к комплексообразованию), многие физические (образование кристаллов металлического типа, работа выхода электрона из металла, электропроводимость, магнитные свойства и др.) и каталитические свойства.

В кристаллическом состоянии часть электронов из d-оболочек переходит в зону проводимости и возникает возможность обмена электронами между d- и внешней s-оболочкой. Энергетическая легкость подобного перехода (определяемая работой выхода электрона из металла) приводит к тому, что на внешней поверхности кристалла образуется определенное число свободных электронов. Их наличие приводит к появлению на поверхности свободных валентностей — положительных в случае свободного электрона (электронно-донорная проводимость) и отрицательных при отсутствии электрона (электронно-акцепторная, так называемая «дырочная» проводимость) у частицы, расположенной на поверхности кристалла.

Наличие свободных валентностей на поверхности электронных катализаторов определяет прежде всего их адсорбционные (хемосорбционные) свойства. При этом возможны два различных механизма процесса хемосорбции.

1. Поверхность катализатора обладает меньшим сродством к электрону адсорбирующегося атома или молекулы, как, например, хемосорбция кислорода на металлической поверхности. В этом случае возникает ковалентная связь за счет перехода свободных электронов из металла к кислороду (т.е. кислород является окислителем).

2. Поверхность металла обладает большим сродством к электрону, по сравнению со сродством к электрону адсорбирующегося атома. Типичный пример — хемосорбция водорода на металлической поверхности (например, платины). В этом случае происходит переход электрона от адсорбирующейся молекулы в металл (водород является восстановителем).

Бифункциональный катализ имеет место в других промышленно важных процессах, в которых одни стадии сложной реакции протекают по ионному, а другие — электронному катализу. По такому ионно-электронному катализу осуществляются реакции ароматизации (дегидроциклизации) нормальных алканов и пятичленных нафтенов в процессе каталитического риформинга бензина, реакции деструктивного гидрирования в процессе гидрокрекинга, а также изомеризации C_4–C_6 алканов.

Естественно, катализаторы бифункционального катализа должны содержать в своем составе одновременно оба типа центров — и металлические (м.ц.), и кислотные (к.ц.). Так, полиметаллический алюмоплатиновый катализатор риформинга представляет собой платину, модифицированную редкоземельными металлами (например, Re), на носителе — окиси алюминия, промотированном кислотой (хлором). В катализаторе гидрокрекинга, например алюмокобальтмолибденцеолитовом (или алюмоникельмолибденцеолитовом), Co + Mo или Ni + Mo осуществляют гидрирующе-дегидрирующие функции, а цеолит является кислотным компонентом. В качестве примера приведем возможные схемы протекания подобных реакций.

1. Реакция дегидроциклизации нормального гексана:

$$C_6H_{14} \xrightarrow[-H_2]{\text{МЦ}} C_6H_{12} \xrightarrow[\text{ЦИКЛИЗАЦИЯ}]{\text{КЦ}} C_6H_{12} \xrightarrow[-3H_3]{\text{МЦ}} C_6H_6$$

2. Реакция гидрокрекинга $C_{16}H_{34}$:

$$C_{16}H_{34} \xrightarrow[-H_2]{\text{МЦ}} C_{16}H_{32} \xrightarrow[\text{КРЕКИНГ}]{\text{КЦ}} \begin{cases} C_6H_{12} \xrightarrow[+H_2]{\text{МЦ}} C_6H_{14} \\ C_{10}H_{22} \xrightarrow[+H_2]{\text{МЦ}} C_{10}H_{24} \end{cases}$$

3. Реакции изомеризации *н*-бутана

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[-H_2]{МЦ} CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[+H_2]{КЦ}$$

$$\longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{+}{C}H-CH_3 \xrightarrow[\text{ИЗОМЕРИЗАЦИЯ}]{КЦ} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{+}{C}}-CH_3 \xrightarrow[+H_2]{МЦ} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3 + H^+$$

6.4. Технология процесса каталитического крекинга

6.4.1. Значение и назначение процесса

Процесс каталитического крекинга является одним из наиболее распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и в значительной мере определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля.

Основное целевое назначение каталитического крекинга — производство с максимально высоким выходом (до 50 % и более) высокооктанового бензина и ценных сжиженных газов — сырья для последующих производств высокооктановых компонентов бензинов изомерного строения: алкилата и метил-*трет*-бутилового эфира, а также сырья для нефтехимических производств. Получающийся в процессе легкий газойль используется обычно как компонент дизельного топлива, а тяжелый газойль с высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов — как сырье для производства технического углерода или высококачественного электродного кокса (например, игольчатого).

Процессы каталитического крекинга получили наибольшее развитие в США, где удельный вес их в 1999 г. составил 34,2 % от первичной переработки нефти, причем на некоторых НПЗ этот показатель составляет более 50 %. Доля этого процесса на НПЗ других развитых капиталистических стран составляет 10...15 % мас.

Еще в 1919 -1920 гг. академиком Н. Д. Зелинским была предложена идея осуществления низкотемпературного каталитического крекинга (≈200 °С) нефтяного сырья на хлориде алюминия. На основе его работ была создана и испытана установка по получению бензина. Но из-за существенных недостатков хлорида алюминия как катализатора (сильная коррозия аппаратуры, большой расход катализатора вследствие образования комплексных соединений с углеводородами, периодичность процесса и др.) эта идея не нашла промышленного внедрения.

Первая промышленная установка по каталитическому крекингу керосино-газойлевых фракций, которая была пущена в США в 1936 г., представляла собой периодически регенерируемый процесс со стационарным слоем катализатора из природной глины. В 1940 г. природная глина была заменена на более активный синтетический гранулированный алюмосиликатный катализатор (установки Гудри). В 1942 г. промышленный процесс каталитического крекинга переводят на непрерывную схему с применением шарикового катализатора, циркулирующего между реактором и регенератором (зарубежные установки термофор, гудрифлоу, гудрезид, отечественные с 1946 г. типа 43-1, 43-102). В последующие годы возникли и нашли широкое промышленное внедрение более совершенные установки каталитического крекинга с кипящим (псевдоожиженным) слоем микросферического катализатора (зарубежные установки флюид, модели I, II, III и IV, Ортофлоу, модели А, В и С; отечественные установки типа 1-Б, 1-А, 43-103,43-104 и ГК-3).

Решающее значение для дальнейшего усовершенствования и интенсификации установок каталитического крекинга сыграли разработка в 1962 г. и промышленное внедрение цеолитсодержащих алюмосиликатных катализаторов, более высокие активность, селективность и термостабильность которых позволили существенно увеличить выход бензина, а также разработать и внедрить (1971 г.) высокоинтенсивные технологии каталитического крекинга с прямоточным реактором — с восходящим потоком микросферического катализатора в так называемом лифт-реакторе (отечественные установки Г-43-107 и КТ-1, зарубежные типа ЮОП, Р-2-Р, Эйч-Оу-Си и др.).

6.4.2. Сырье каталитического крекинга

В качестве сырья в процессе каталитического крекинга в течение многих десятилетий традиционно использовали вакуумный дистиллят (газойль) широкого фракционного состава (350...500 °С). В ряде случаев в сырье крекинга вовлекаются газойлевые фракции термодеструктивных процессов, гидрокрекинга, рафинаты процессов деасфальтизации мазутов и гудронов, полупродукты масляного производства и др.

В последние годы в мировой нефтепереработке наблюдается тенденция к непрерывному утяжелению сырья. На современных зарубежных установках перешли к переработке глубоковакуумных газойлей с температурой конца кипения 540...620 °С. На специально запроектированных установках каталитическому крекингу подвергают остаточное сырье: мазуты и даже гудроны или их смеси с дистиллятным сырьем

без или после предварительного облагораживания гидроочисткой, деасфальтизацией или деметаллизацией.

Всю совокупность показателей, характеризующих качество сырья, по степени влияния на процесс каталитического крекинга условно можно подразделить на следующие три группы:

1) показатели, влияющие на выход (т. е. на материальный баланс) и качество продуктов крекинга: фракционный и групповой химический состав и содержание гетероорганических соединений;
2) показатели, влияющие на обратимую дезактивацию катализатора, такие как плотность, коксуемость и содержание сернокислотных смол;
3) показатели, влияющие на необратимую дезактивацию катализатора: содержание металлов, прежде всего ванадия и никеля.

По фракционному составу к сырью процесса предъявляются следующие требования:

— практически полное отсутствие бензино-лигроиновых фракций, поскольку в условиях крекинга они претерпевают незначительные превращения, к тому же нерационально загружают реакционный аппарат и отрицательно влияют на октановое число бензина;
— ограниченное (до 10 %) содержание фракций, выкипающих до 350 °С;
— ограниченная температура конца кипения (500...620 °С), что обусловливается концентрированием в высококипящих фракциях коксогенных компонентов сырья (смол и асфальтенов) и гетероорганических соединений и металлов.

Групповой химический состав сырья более значительно влияет на выход и качество продуктов крекинга. В большинстве вакуумных газойлей, направляемых на каталитический крекинг, в зависимости от типа исходной нефти содержание в них групповых компонентов колеблется в довольно широких пределах: парафиновых 15...35, нафтеновых 20...40 и ароматических 15...60 %.

Как видно из табл. 6.1, наилучшим для каталитического крекинга по выходу целевых продуктов (бензина и сжиженных газов) является сырье с преобладанием парафиновых и нафтеновых углеводородов. Полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья в условиях крекинга дают мало бензина и много тяжелых фракций и кокса. Сернистые и кислородные соединения однотипного по химическому составу сырья не оказывают существенного влияния на материальный баланс каталитического крекинга, но ухудшают качество продуктов. Однако следует указать, что с увеличением содержания гетероорганических соединений в сырье, как правило, одновременно повышается содержание в нем полициклических углеводородов и смол.

Таблица 6.1 — **Влияние группового углеводородного состава вакуумного газойля на выход продуктов крекинга (катализатор цеолитсодержащий, температура 538 °С)**

Выход продуктов крекинга, % об.	Сырье		
	парафиновое	нафтеновое	ароматическое
Сухой газ (C_1–C_2 + H_2) *	2,6	3,2	3,4
Сжиженный газ C_3–C_4	34,5	27,5	24,3
Бензин C_3–221 °С	73	70	54,2
Легкий газойль	5	10	20
Тяжелый газойль	2	5	10
Кокс *	4,8	5,4	6,3

* Массовый выход.

К компонентам, обратимо дезактивирующим катализаторы крекинга, относят полициклические ароматические углеводороды, смолы, асфальтены и азотистые соединения сырья. Об обратимой дезактивирующей способности сырья можно судить косвенно по плотности, а количественно — по коксуемости, определяемой по Конрадсону. Как правило, чем выше коксуемость сырья, тем больше выход кокса на катализаторе.

Обычно на установках каталитического крекинга преимущественно перерабатывают типовое сырье (вакуумный газойль 350...500 °С) с коксуемостью не более 0,3...0,5 % мас. Если регенератор имеет запас мощности по массе сжигаемого кокса, то может быть использовано сырье с коксуемостью до 2...3 % мас. На специальных установках, предназначенных для крекинга остаточного сырья и имеющих системы отвода тепла из регенератора, допускается коксуемость сырья до 5 % мас.

Обратимыми ядами для алюмосиликатных катализаторов являются азотистые основания: они прочно адсорбируются на кислотных активных центрах и блокируют их. При одинаковых основных свойствах большее дезактивирующее воздействие на катализатор оказывают азотистые соединения большей молекулярной массы. После выжига кокса активность отравленного азотистыми основаниями катализатора полностью восстанавливается. Цеолитсодержащие катализаторы, благодаря молекулярно-ситовым свойствам, отравляются азотом в значительно меньшей степени, чем аморфные алюмосиликатные.

Металлоорганические соединения, содержащиеся преимущественно в высококипящих и особенно остаточных фракциях нефти, относят

к ***необратимо дезактивирующим компонентам сырья крекинга***. Блокируя активные центры катализатора, они отрицательно влияют не только на его активность, но и на селективность. Так, по мере увеличения содержания никеля и ванадия, являющихся, как известно, дегидрирующими металлами, в продуктах крекинга интенсивно возрастает выход водорода и сухих газов, а выход бензина существенно снижается.

На установках каталитического крекинга, на которых не предусмотрены специальные приемы по улавливанию или пассивации отравляющего действия металлов, содержание их в сырье нормируется не более 2 г/т.

Для переработки сырья с коксуемостью более 10% мас. и содержанием металлов 10...30 г/т и более требуется обязательная его предварительная подготовка.

6.4.3. Подготовка (облагораживание) сырья каталитического крекинга

С целью снижения содержания металлов и коксогенных компонентов в сырье до такой степени, чтобы его последующая каталитическая переработка была бы более экономична, т.е. при умеренных габаритах регенератора и без чрезмерного расхода дорогостоящего катализатора, осуществляется его подготовка.

Из процессов облагораживания сырья каталитического крекинга в настоящее время широко применяется каталитическая гидроочистка преимущественно вакуумных газойлей и более тяжелого сырья с ограниченным содержанием металлов.

К сырью гидрогенизационных процессов, по сравнению с каталитическим крекингом, не предъявляется столь жестких ограничений по коксуемости, поскольку скорости коксообразования в этих процессах несопоставимы. Однако по содержанию металлов к сырью обоих процессов предъявляются практически одинаковые ограничения, поскольку металлы сырья одинаково необратимо дезактивируют как металлические центры, так и кислотные центры катализаторов.

Необходимо отметить следующие достоинства комбинированной каталитической переработки с предварительной гидроочисткой сырья крекинга:

— существенно снижается содержание сернистых и азотистых соединений во всех жидких продуктах каталитического крекинга и содержание оксидов серы в газах регенерации, в результате отпадает необходимость в их облагораживании и снижаются выбросы вредных газов в атмосферу;

— полициклические ароматические углеводороды и смолы сырья при гидроочистке подвергаются частичному гидрокрекингу с образованием алкилароматических углеводородов с меньшим числом колец, в результате снижается коксообразование в процессе каталитического крекинга;
— существенно снижается содержание металлов в гидроочищенном сырье, что снижает расход катализаторов крекинга;
— при каталитическом крекинге гидроочищенного сырья (табл. 6.2) увеличивается выход целевых (более высокого качества) продуктов и снижается выход газойлей и кокса.

Таблица 6.2 — **Влияние гидроочистки на материальный баланс каталитического крекинга вакуумных газойлей**

Выход продуктов, % мас.	Фракция 350...500 °С		Фракция 350...580 °С	
	исходная, S = 1,6 %	гидроочищенная, S = 0,2 %	исходная, S = 1,7 %	гидроочищенная, S = 0,32 %
Газ до C_4,	18,7	20	21,9	19,5
в т. ч. C_1–C_2	3,4	2,7	5,9	3,1
ΣC_3	6,1	7	6,8	5,8
ΣC_4	9,3	10,3	9,2	10,6
Бензин C_5–195 °С	40,1	46,7	38,6	42,9
Легкий газойль (195...270 °С)	5,7	4,5	7,2	12,2
Тяжелый газойль (> 270 °С)	28,3	23	24,5	17,9
Кокс и потери	7,2	5,8	7,8	7,5

К недостаткам комбинированной переработки следует отнести увеличение капитальных и эксплуатационных затрат и возможность переработки сырья с ограниченным содержанием металлов.

К некаталитическим процессам подготовки сырья к каталитическому крекингу (а также гидрокрекингу) не предъявляются таковые ограничения по содержанию металлов, что позволяет значительно расширить ресурсы сырья за счет вовлечения остаточных видов сырья. Но они характеризуются повышенными капитальными и эксплуатационными затратами, из-за чего сдерживается их широкое применение в современной нефтепереработке.

Из внедренных в промышленном масштабе в нефтепереработке методов некаталитической подготовки остаточных видов сырья следует отметить процессы сольвентной и термоадсорбционной деасфальтизации и деметаллизации.

Сольвентная деасфальтизация с использованием в качестве растворителей пропана, бутана, пентана или легкого бензина (C_5–C_6) основана на технологии подобной пропановой деасфальтизации гудронов, применяемой в производстве смазочных масел. В этих процессах наряду с деасфальтизацией и обессмоливанием достигаются одновременно деметаллизация, а также частичное обессеривание и деазотирование тяжелых нефтяных остатков (ТНО), что существенно облегчает последующую их каталитическую переработку. Как более совершенные и рентабельные можно отметить процессы «РОЗЕ» фирмы «Керр-Макти» и «Демекс» фирмы «ЮОП», проводимые при сверхкритических температуре и давлении, что значительно снижает их энергоемкость, а также процесс «Добен» (деасфальтизация бензином), разработанный сотрудниками БашНИИ НП, в котором использование в качестве растворителя легкой бензиновой фракции позволяет снизить кратность растворитель : ТНО, уменьшить размеры аппаратов, потребление энергии и, следовательно, капитальные и эксплуатационные затраты.

В процессах термоадсорбционной деасфальтизации (ТАД) облагораживание ТНО достигается за счет частичных термодеструктивных превращений углеводородов и гетеросоединений сырья и последующей адсорбции образовавшихся смол, асфальтенов и карбоидов, а также металлов, сернистых и азотистых соединений на поверхности дешевых адсорбентов. В отличие от сольвентной деасфальтизации, в процессах ТАД ТНО не образуется такого трудноутилизируемого продукта, как асфальтит.

Из внедренных в нефтепереработку промышленных процессов ТАД ТНО следует отметить установку АРТ, а из рекомендованных к внедрению — процессы 3D фирмы Барко, АКО ВНИИНП.

АРТ – процесс ТАД ТНО с высокими коксуемостью и содержанием металлов, разработан в США и пущен в 1983 г. в эксплуатацию мощностью около 2,5 млн т/год. Процесс осуществляется на установке, аналогичной установке каталитического крекинга с лифт-реактором (рис. 6.1).

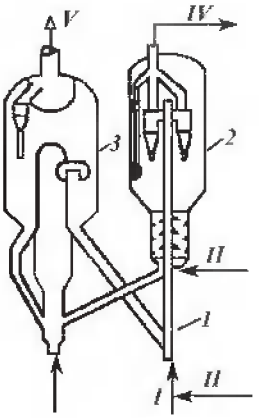


Рис. 6.1. Схема реакторного блока установки АРТ:
1 — лифт-реактор; 2 — бункер-отстойник; 3 — регенератор; I — сырье; II — водяной пар; III — воздух; IV — продукты ТАД; V — дымовые газы

Реакторный блок установки АРТ состоит из лифт-реактора *1* с бункером-отстой-

ником *2*, где при температуре 480...590 °С и очень коротком времени контакта асфальтены и гетеросоединения частично крекированного сырья сорбируются на специальном широкопористом микросферическом адсорбенте (арткат) с малыми удельной поверхностью и каталитической активностью; регенератора *3*, в котором выжигается кокс, отлагающийся на адсорбенте. В процессе АРТ удаление металлов достигает свыше 95 %, а серы и азота — 50...85 %, при этом реакции крекинга протекают в минимальной степени (адсорбент не обладает крекирующей активностью). Примерный выход (в % об.) продуктов АРТ при ТАД гудрона составляет: газы C_3–C_4 — 3...8; нафта — 13...17; легкий газойль — 13...17; тяжелый газойль — 53...56 и кокс — 7...11 % мас. Смесь легкого и тяжелого газойлей с незначительным содержанием металлов является качественным сырьем каталитического крекинга, где выход бензина достигает более 42 % мас. (табл. 6.3).

Таблица 6.3 — **Показатели работы различных процессов подготовки остаточного сырья для каталитического крекинга**

Показатель	Гидрообессеривание мазута	Сольвентная деасфальтизация гудрона			ТАД гудрона АРТ
		пропаном	бутаном	Розе	
Выход облагороженного продукта:					
% мас.	—	45	81	80	71,3
% об.	—	—	—	82,8	—
Плотность, г/см³:					
сырья	—	0,969	0,969	1,002	0,953
продукта	—	0,89	0,937	0,995	—
Коксуемость, % мас.:					
сырья	—	16,4	16,4	20,8	9
продукта	—	1,6	7,1	13	6,9
Содержание Ni+V, г/т:					
в сырье	41,5	80	80	90,8	102
в продукте	1,5	2,5	14	29	9,5
Содержание серы, % мас.:					
в сырье	1,5	4	4	4	1,6
в продукте	0,1	2,5	3,5	3,6	0,85

В случае применения некаталитических процессов облагораживания ТНО возможна трехступенчатая переработка остаточного сырья по схеме: деасфальтизация гудрона (сольвентная или термоадсорбционная) → гидрообессеривание смеси деасфальтизата и вакуумного газойля → каталитический крекинг гидрогенизата.

Целевым назначением процесса 3D (дискриминационной деструктивной дистилляции) является подготовка нефтяных остатков (тяжелых нефтей, мазутов, гудронов, битуминозных нефтей) для последующей каталитической переработки путем жесткого термоадсорбционного крекинга в реакционной системе с ультракоротким временем контакта (доли секунды) циркулирующего адсорбента (контакта) с нагретым диспергированным сырьем. В отличие от АРТ в процессе 3D вместо лифт-реактора используется реактор нового поколения, в котором осуществляется исключительно малое время контакта сырья с адсорбентом на коротком горизонтальном участке трубы на входе в сепаратор циклонного типа. Эксплуатационные испытания демонстрационной установки показали, что выход и качество продуктов 3D выше, чем у процесса АРТ.

Процесс АКО (адсорбционно-контактная очистка) разрабатывался во ВНИИНП в 1980–1990-х гг. и испытан в широком масштабе, предназначен для глубокой очистки нефтяных остатков от нежелательных примесей; по аппаратурному оформлению реакционной системы (лифт-реакторного типа) аналогичен процессу АРТ. В качестве адсорбента используется природный мелкозернистый каолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$). Типичный режим процесса: массовая скорость подачи сырья — 20 $ч^{-1}$; время контактирования — 0,5 с; температура в реакторе — 520 °С. В результате очистки мазута происходит удаление тяжелых металлов на 95...98 %, серы — на 35...45, азота — на 50...60, а коксуемость снижается на 75...80 % мас. Процесс АКО характеризуется низкими выходами газа и бензина (5...6 и 6...8 % мас. соответственно) и высокими выходами газойлевой фракции (порядка 80 % мас.). Выход кокса составляет 125 % от коксуемости сырья по Кондрадсону. Тяжелый газойль и широкая газойлевая фракция являются качественным сырьем каталитического крекинга после предварительной гидроочистки. Применяемый в процессе адсорбент позволяет полностью исключить выбросы оксидов серы с газами регенерации.

6.4.4. Катализаторы крекинга

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых при высоких температурах (500...800 °С) в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдоожиженным слоем катализатора, должны обладать не только высокими активностью, селективностью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным требованиям к ним по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным

свойствам. Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие:
1) из матрицы (носителя);
2) активного компонента — цеолита;
3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Матрица катализаторов крекинга выполняет функции как носителя — поверхности, на которой затем диспергируют основной активный компонент — цеолит и вспомогательные добавки, так и слабого кислотного катализатора предварительного (первичного) крекирования высокомолекулярного исходного нефтяного сырья. В качестве материала матрицы современных катализаторов крекинга преимущественно применяют синтетический аморфный алюмосиликат с высокой удельной поверхностью и оптимальной поровой структурой, обеспечивающей доступ для крупных молекул крекируемого сырья.

Аморфные алюмосиликаты являлись основными промышленными катализаторами крекинга до разработки цеолитсодержащих катализаторов. Синтезируются они при взаимодействии растворов, содержащих оксиды алюминия и кремния, например жидкого стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ и сернокислого алюминия $Al_2(SO_4)_3$. Химический состав аморфного алюмосиликата может быть выражен формулой $Na_2O(Al_2O_3 \cdot xSiO_2)$ где x — число молей SiO_2 на 1 моль Al_2O_3. Обычно в промышленных аморфных алюмосиликатах содержание оксида алюминия находится в пределах 6...30 % мас.

Аморфные алюмосиликаты обладают ионообменными свойствами, а для придания каталитической активности обрабатывают их раствором сернокислого алюминия для замещения катионов Na^+ на Al^{3+}. Высушенные и прокаленные аморфные алюмосиликаты проявляют протонную и апротонную кислотности. При этом по мере повышения температуры прокаливания происходит превращение протонных кислотных центров в апротонные.

Активным компонентом катализаторов крекинга является цеолит, который позволяет осуществлять вторичные каталитические превращения углеводородов сырья с образованием конечных целевых продуктов.

Цеолиты (от греч. цео — *кипящий*, литос — *камень*) представляют собой алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой следующей общей формулы:

$$Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O\ ,$$

где n — валентность катиона металла Me; x — мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, называемое силикатным модулем; y — число молей воды.

В настоящее время насчитывается несколько десятков разновидностей природных и синтетических цеолитов, отличающихся структурой, типом катионов Me, силикатным модулем и числом молекул кристаллизационной воды. Структура цеолитов характеризуется наличием большого числа полостей, соединенных между собой окнами, или микроканалами, размеры которых сравнимы с размерами реагирующих молекул. Обычно полости имеют больший диаметр, чем каналы (или окна). Например, в цеолите типа шабазит имеется $3 \cdot 10^{20}$ полостей диаметром 11,4 Å, в каждую полость которого может поместиться 24 молекулы воды. Диаметр окон шабазита составляет 4,9 Å. При нагреве цеолита вода удаляется и образуется ячеистая структура. Удельная поверхность цеолитов достигает 700...1000 м/г. Обезвоженные цеолиты способны избирательно адсорбировать молекулы различных веществ в зависимости от размеров каналов. Разумеется, если диаметр адсорбируемого вещества больше, чем сечение канала, то оно не может проникнуть во внутренние поры цеолита (ситовой эффект). Так, при диаметре канала (окна) 4 Å цеолит не может адсорбировать углеводороды нормального строения, диаметр молекул которых равен = 4,9 Å.

Обычно тип структуры синтетического цеолита обозначают буквами латинского алфавита A, X, Y, ... L и т. д. Перед буквами ставят химическую формулу катиона металла, компенсирующего отрицательный заряд алюминия в алюмосиликате. Например, CaX означает цеолит типа X в кальциевой обменной форме; LaY, ReY — соответственно лантановая и редкоземельная форма цеолита Y.

Принято подразделять цеолиты в зависимости от величины силикатного модуля x на следующие структурные типы:

Тип цеолита	**x**
Цеолит A	1,8...2,0
Цеолит X	2,3...3,0
Цеолит Y	3,0...6,0
Эрионит (цеолит T)	6,0...7,0
Морденит	8,3...10,7
Цеолит L	10,0...35,0

За рубежом цеолиты классифицируют иначе: перед буквой, обозначающей тип цеолита, ставят цифру, соответствующую максимальному диаметру молекул (в ангстремах), адсорбируемых данным цеолитом. По этой классификации цеолиту NaA соответствует цеолит 4A, цеолиту CaA — 5A, цеолиту NaX — 13X, цеолиту CaX — 10X и т. д.

Ниже приводим размеры полостей и окон для некоторых синтетических цеолитов:

Цеолит	Диаметр	
	полости	окон
LiA	12	4,4
Na	11...12	4,0
KA	11	3,3
CaA	11	5,0
NaX и NaY	11...13	9,0
CaX и CaY	11...13	8,0
Са-морденит	7	4,0
Н-морденит	7	6,6

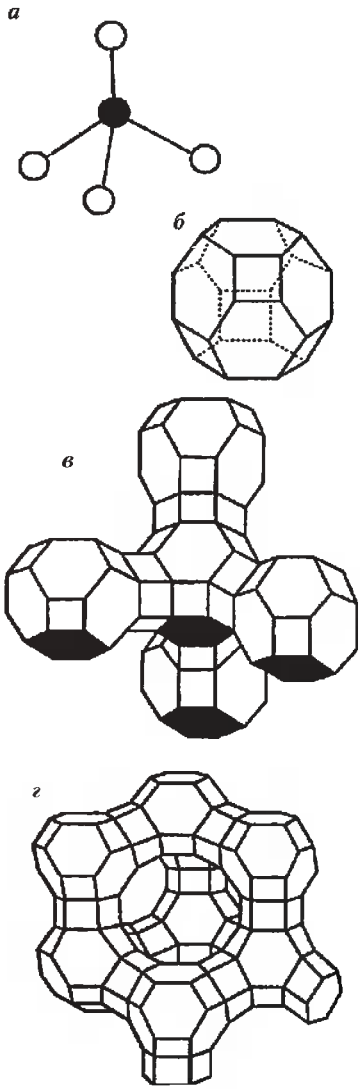


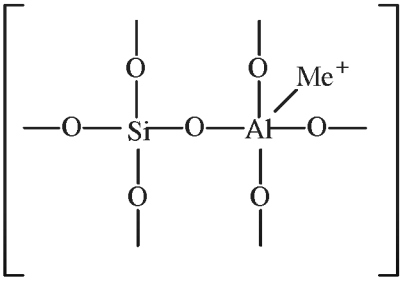
Рис. 6.2. Строение цеолитов типа фожазита:
а — тетраэдр; б — содалитовая клетка; в — суперклетка; г — элементарная ячейка

Цеолиты типа А, имеющие малые размеры окон (3,3...5 Å) и небольшой силикатный модуль (1,8...2,0), как правило, не используются в каталитических процессах и применяются в качестве адсорбентов. В каталитических процессах, в том числе крекинга нефтяного сырья, наибольшее применение нашли цеолиты типа X и Y — оба аналоги природного фожазита. В последние годы широкое распространение получают высококремнеземные трубчатые цеолиты L с силикатным модулем более 30 (например, ZSM).

Первичной основой (структурной единицей) кристаллической решетки цеолитов X и Y является тетраэдр, состоящий из четырех анионов кислорода, которые окружены значительно меньшими по размерам ионами кремния или алюминия (рис. 6.2*а*). 24 тетраэдра образуют вторичную структурную единицу — усеченный октаэдр (кубооктаэдр, который содержит восемь шестиугольных и шесть квадратных поверхностей), так называемую содалитовую клетку

(рис. 6.2*б*). На следующей ступени структурирования четыре кубооктаэдра объединяются в тетраэдрическую конфигурацию вокруг пятого при помощи шестиугольных призм, образуя суперклетку (рис. 6.2*в*). В результате объединения множества суперклеток (в фожазите их восемь) в регулярную систему формируется элементарная ячейка цеолита (рис. 6.2*г*).

Тетраэдры из оксидов кремния и алюминия расположены так, что цеолиты имеют открытые участки структуры. Это и создает систему пор с высокой удельной поверхностью. Химическую формулу первичной структурной единицы — тетраэдров кремния и алюминия — можно представить в виде:



Тетраэдры с ионами Si^{4+} электрически нейтральны, а тетраэдры с ионами трехвалентного алюминия Al^{3+} имеют заряд минус единица, который нейтрализуется положительным зарядом катиона Me^{+} (сначала катионом Na^{+}, поскольку синтез чаще ведется в щелочной среде, затем в результате катионного обмена — катионами других металлов, катионом NH_4 или протоном H^{+}).

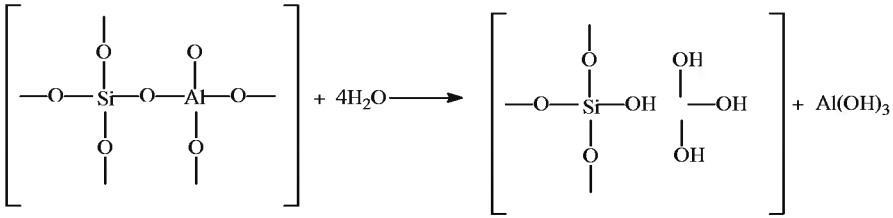
Наличие заряженных ионов алюминия на поверхности цеолита (центры Бренстеда) и обусловливает кислотные свойства и, следовательно, его каталитическую активность.

Натриевая форма цеолитов каталитически малоактивна и наименее термостабильна. Оба эти показателя существенно улучшаются при увеличении силикатного модуля цеолитов, а также степени ионного обмена на двухвалентные и особенно на трехвалентные металлы. Среди них более термостабильны цеолиты типа ReY, обладающие к тому же важным свойством — высокой каталитической активностью. Благодаря этим достоинствам цеолиты серии ReY как активный компонент катализаторов крекинга получили исключительно широкое применение в мировой нефтепереработке.

Важным этапом в области дальнейшего совершенствования цеолитных катализаторов крекинга явилась разработка (в 1985 г. фирмой

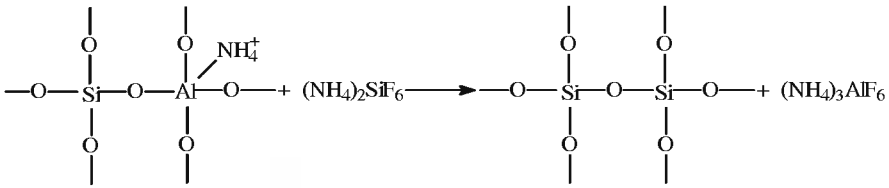
«Юнион карбаид») нового поколения цеолитов, не содержащих редкоземельных элементов, — так называемых химически стабилизированных цеолитов.

В условиях воздействия высоких температур и водяного пара цеолиты ReY даже при полном редкоземельном обмене подвергаются частичной деалюминации:



В результате гидродеалюминации в суперклетке образуется пустота, что является причиной постепенного разрушения кристалла цеолита. Гидроксид алюминия, который не выводится из кристалла, а откладывается внутри суперклетки цеолита, обладает, кроме того, нежелательной каталитической активностью (кислотностью Льюиса, ускоряющей реакции образования легких газов и кокса).

Химическая стабилизация цеолитов заключается в низкотемпературной химической обработке их фторосиликатом аммония по реакции:



В результате обмена ионов Al на ионы Si образуется более прочный и термостабильный цеолит с повышенным силикатным модулем и кристаллической решеткой без пустот. Еще одно достоинство этого процесса, обозначенного как процесс LS-210, — это то, что фтороалюминат аммония растворим и полностью выводится из кристаллической решетки цеолита. Цеолиты LS-210 (торговые марки Альфа, Бета, Эпсилон и Омега) характеризуются повышенной гидротермической стабильностью и селективностью, повышенной стабильностью по отношению к дезактивации металлами, но пониженной активностью в реакциях переноса водорода, что способствует повышению выхода изоолефинов в газах крекинга и октановых чисел бензинов.

Недостатком всех цеолитов является их не очень высокая механическая прочность в чистом виде, и потому они в качестве промышленного катализатора не используются. Обычно их вводят в диспергированном виде в матрицу катализаторов в количестве 10...20 % мас.

Вспомогательные добавки улучшают или придают некоторые специфические физико-химические и механические свойства цеолитсодержащим алюмосиликатным катализаторам (ЦСК) крекинга. ЦСК без вспомогательных добавок не могут полностью удовлетворять всему комплексу требований, предъявляемых к современным промышленным катализаторам крекинга. Так, матрица и активный компонент — цеолит, входящий в состав ЦСК, обладают только кислотной активностью, в то время как для организации интенсивной регенерации закоксованного катализатора требуется наличие металлических центров, катализирующих реакции окислительно-восстановительного типа. Современные и перспективные процессы каталитического крекинга требуют улучшения и оптимизации дополнительно таких свойств ЦСК, как износостойкость, механическая прочность, текучесть, стойкость к отравляющему воздействию металлов сырья и т. д., а также тех свойств, которые обеспечивают экологическую чистоту газовых выбросов в атмосферу.

Ниже приводится перечень наиболее типичных вспомогательных добавок:

а) ***в качестве промоторов, интенсифицирующих регенерацию закоксованного катализатора***, применяют чаще всего платину, нанесенную в малых концентрациях (< 0,1 % мас.) непосредственно на ЦСК или на окись алюминия с использованием как самостоятельной добавки к ЦСК. Применение промоторов окисления на основе Pt позволяет значительно повысить полноту и скорость сгорания кокса катализатораи, что не менее важно, существенно понизить содержание монооксида углерода в газах регенерации, тем самым предотвратить неконтролируемое загорание CO над слоем катализатора в регенераторе, приводящее к прогару циклонов, котлов-утилизаторов и другого оборудования(из отечественных промоторов окисления можно отметить КО-4, КО-9, Оксипром-1 и Оксипром-2);

б) с целью улучшения качества целевых продуктов в последние годы стали применять добавки на основе ZSM-5, повышающие октановое число бензинов на 1...2 пункта;

в) для снижения дезактивирующего влияния примесей сырья наЦСК в последние годы весьма эффективно применяют технологию каталитического крекинга с подачей в сырье специальных пассиваторов металлов, представляющих собой металлоорганические комплексы

сурьмы, висмута, фосфора или олова. Сущность эффекта пассивациизаключается в переводе металлов, осадившихся на катализаторе, в неактивное (пассивное) состояние, например, в результате образования соединения типа шпинели. Пассивирующий агент вводят в сырье в виде водо- или маслорастворимой добавки. Подача пассиваторов резко снижает выход кокса и водорода, увеличивает выход бензина и производительность установки (в настоящее время пассиваторы применяют на 80 % установок каталитического крекинга остатков в США и около 50 % установок в Западной Европе).

В последние годы внедряется ЦСК с твердой добавкой — ловушкой ванадия и никеля, содержащей оксиды Ca, Mg, титанат бария и др., адсорбирующие в 6...10 раз больше металлов, чем сам катализатор;

г) при каталитическом крекинге негидроочищенного сырья образуются (в регенераторе) оксиды серы и азота, отравляющие атмосферу. В связи с возросшими требованиями к экологической безопасности промышленных процессов исключительно актуальной становится проблема улавливания вредных компонентов газовых выбросов. Если в состав ЦСК ввести твердую добавку MgO или CaO, то такой катализатор становится переносчиком оксидов серы из регенератора в реактор по схеме:

в регенераторе: $MgO + SO_3 \rightarrow MgSO_4$;

в реакторе: $MgSO_4 + 4H_2 \rightarrow MgO + H_2S + 3H_2O$;

или $2MgSO_4 + CH_4 \rightarrow 2MgO + 2H_2S + CO_2$.

Образующийся сероводород, выводимый из реактора вместе с продуктами крекинга, будет извлекаться затем из газов аминной очисткой;

д) для повышения механической прочности ЦСК в состав аморфной матрицы дополнительно вводят тонкодисперсную окись алюминия (α-форму). Кроме того, для снижения потерь катализатора от испарения и уменьшения коррозии аппаратуры в системах катализатора в циркулирующий катализатор вводят смазывающие порошки из смеси окиси магния, карбоната и фосфата кальция, иногда титаната бария. Эти добавки взаимодействуют при высокой температуре с поверхностью катализатора, в результате чего на ней образуется глянец, способствующий снижению истирания.

Промышленные катализаторы крекинга. На отечественных установках с движущимся слоем шарикового катализатора применялись и продолжают пока применяться шариковые катализаторы АШНЦ-3 (без РЗЭ), АШНЦ-6, Цеокар-2 и Цеокар-4 (все с РЗЭ).

Из микросферических ЦСК применение находят: КМЦР-2 (2% La_2O_3), МЦ-5 и РСГ-6Ц (по 4% La_2O_3), КМЦР-4 (с промотором дожига) и др. Из зарубежных ЦСК более известны следующие марки катализаторов: Дюрабед (5, 6, 8, 9), Супер (Д, экстра Д), (1–7), CBZ (1–4), Октакэт-11, Резидкэт (20, 30) и другие.

Мировое производство катализаторов крекинга в настоящее время составляет около 400 тыс. т в год. По объему производства наиболее крупными катализаторными фабриками владеют фирмы «Грейс Дивисон» (США, Германия — 43%), «Энгельгард» (США, Нидерланды — 27%) и «Акзо Нобель» (США, Нидерланды, Бразилия — 26%).

Подавляющую часть катализаторов крекинга производят по традиционной технологии «со связующим», используя в стадии нанесения синтезированного цеолита на поверхность носителя (алюмосиликата) связующий компонент. Затем осуществляют стадии распылительной сушки, ионного обмена термохимической обработкой, нанесения промоторов, вспомогательных добавок, прокалки, компаундирования и т. д.

В последние годы было разработано и широко внедряется новое исключительно эффективное поколение так называемых катализаторов крекинга «без связующего» фирмы «Энгельгард» (например, марки Д8Р-840). По этой технологии синтез цеолита осуществляется непосредственно в порах носителя без использования связующего компонента. Характерная особенность этих катализаторов — весьма высокая их насыпная масса (0,92...0,96 г/мл), что обеспечивает высокую эффективную работу циклонов, устойчивое и стабильное псевдоожижение, устойчивую регулируемую скорость циркуляции и перенос большого количества тепла из регенератора в реактор. Надо отметить также следующие достоинства катализаторов фирмы «Энгельгард»:

— высокие активность и термопаровая стабильность;
— высокие механическая прочность и износостойкость;
— больший выход бензина (53 вместо 49% у Супер Д) при более высоком октановом числе (92 против 87) и меньшем выходе кокса;
— меньший удельный расход (0,27 вместо 0,34 кг/г).

6.4.5. Механизм и химизм каталитического крекинга

Из изложенных выше закономерностей катализа и анализа физико-химических свойств катализаторов и сырья крекинга можно констатировать, что:

— химические превращения крекируемого сырья осуществляются по карбений-ионному механизму посредством хемосорбции молекул углеводородов к поверхности катализатора, состоящего из

слабоактивной крупнопористой матрицы из алюмосиликата и из активного компонента — цеолита;

— оба участника каталитической реакционной системы характеризуются неоднородностью по реакционной способности: неоднородность поверхности катализатора обусловливается наличием каталитических центров различной силы кислотности, следовательно, активности, а сырье крекинга неоднородно по молекулярной массе и химическому составу;
— каждый акт хемосорбции осуществляется обменом протоном между катализатором и реактантом, причем нет принципиальной разницы между протонами, отщепляемыми из цеолита или из алюмосиликата. Процесс хемосорбции может начаться с отрыва протона на одних центрах и закончиться с возвратом протона на другие центры катализатора. Следовательно, в каталитическом химическом процессе может иметь место миграция хемосорбированных молекул по поверхности катализатора;
— каталитический процесс может осуществляться посредством точечной или мультиплетной (особенно реакции скелетной изомеризации) хемосорбции;
— более вероятно, что за один акт хемосорбции химическая реакция не завершается с образованием конечного продукта: она осуществляется многостадийно, т. е. по цепному механизму, через образование и последующие превращения промежуточных веществ;
— поскольку поверхность цеолитов, имеющих поры малых размеров, недоступна для диффузии крупных молекул исходного сырья, первичные химические реакции, например крекинга или деалкилирования, должны протекать преимущественно на поверхности матрицы катализатора.

Химические превращения углеводородов крекируемого сырья, протекающие по карбений-ионному цепному механизму на поверхности ЦСК, можно представить в целом в следующей последовательности.

1. Первичные мономолекулярные реакции крекинга и деалкилирования (распад по С–С-связи) высокомолекулярных молекул исходного сырья с образованием низкомолекулярных (н. м.) углеводородов:
   а) крекинг парафинов с образованием н. м. парафина и олефина:

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p+2};$$

   б) крекинг олефинов с образованием н. м. олефинов:

$$C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p};$$

в) деалкилирование алкилароматических углеводородов:

$$ArC_nH_{2n+1} \rightarrow ArH + C_nH_{2n} \rightarrow ArC_mH_{2m-1} + C_pH_{2p};$$

г) крекинг нафтенов с образованием олефинов:

$$ц\text{-}C_nH_{2n} \rightarrow C_mH_{2m} + C_pH_{2p},$$

где $n = m + p$.

Первичные реакции распада могут осуществляться либо термически по радикально-цепному механизму, либо каталитически на апротонных (льюисовских) центрах алюмосиликатной матрицы ЦСК:

$$RH + L \rightarrow R^+ + LH^-$$

$$R^+ \rightarrow \text{н.м. олефин} + R^{+\prime}$$

$$R^{+\prime} + LH \rightarrow R'H + L \text{ или}$$

$$R^{+\prime} \rightarrow H^+ + \text{олефин}$$

2. Вторичные бимолекулярные реакции углеводородов на поверхности цеолита с участием карбений-ионов, образующихся преимущественно присоединением протона к олефину (инициирование цепи):

$$RCH = CH_2 + HA \rightarrow R\overset{+}{C}HCH_3 + A^-$$

Различие по реакционной способности образующихся карбкатионов обусловливает вероятные направления превращений и степень участия их в дальнейших реакциях. Установлено, что стабильность кар-бениевых ионов возрастает в ряду:

$$CH_3 < {}^+C_2H_5 < {}^+\text{первичный} < \text{вторичный} < \text{третичный}.$$

Третичный карбениевый ион является самым стабильным. Именно этим обусловлен высокий выход изопарафиновых углеводородов, особенно изобутана, при каталитическом крекинге.

Реакции развития цепи включают следующие наиболее характерные реакции карбениевых ионов: распад С–С-связи, перенос гидридиона (Н-перенос), изомеризацию, циклизацию, дециклизацию, деалкилирование, алкилирование, полимеризацию, поликонденсацию и др.

Обрыв цепи превращений карбениевых ионов происходит возвратом протона к поверхности катализатора или отнятием электрона от центров Льюиса.

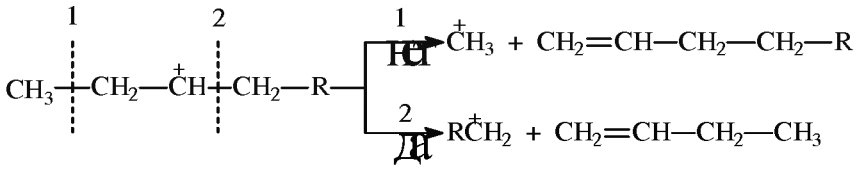
Распад С–С-связи карбений-иона является одной из наиболее важных целевых реакций, приводящих к образованию низкомолекулярных

топливных фракций и C_3–C_4 углеводородов в газах каталитического крекинга. Для этой реакции применимы следующие правила:

а) легче всего разрывается С–С-связь, находящаяся в β-положении по отношению к атому углерода, несущему заряд (правило – β-распада);

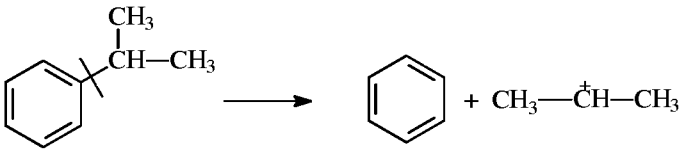
б) у образующихся олефинов имеется двойная связь у первого углеродного атома;

в) из нескольких возможных вариантов более вероятен β-распад карбений-иона с образованием олефина с меньшей длиной цепи:



Продукт первичного β-распада – карбений-ион $R\overset{+}{C}H_2$ – может снова крекироваться до образования более стабильных карбкатионов или углеводородов (после отдачи протона или присоединения электрона);

г) более выгодным для алкилароматических или алкилнафтеновых углеводородов является отрыв всей алкильной группы:



Поскольку образование $\overset{+}{C}H_3$ и $\overset{+}{C}_2H_5$ требует высоких энергетических затрат, цепной распад карбкатионов прерывается до образования карбениевых ионов с числом углеродных атомов 3...5.

Перенос гидрид-иона (Н-перенос) можно проиллюстрировать следующим образом:

$$R_1H + R^+ \longrightarrow R_1^+ + R_2H$$

Установлено, что лучшими гидридными донорами являются нафтены, полициклические нафтены или нафтено-ароматические углеводороды, изоалканы и даже олефины. Энергетически более выгоден отрыв гидрид-иона от третичного, затем вторичного и менее выгоден от первичного углеродного атома. Нафтеновые, алкилароматические и изопарафиновые углеводороды часто содержат третичные атомы углерода и поэтому интенсивно участвуют в реакциях Н-переноса. Активными акцепторами гидрид-ионов являются наименее стабильные

высокореакционноспособные карбений-ионы или углеводороды, содержащие несколько π-связей, например диолефины. Именно Н-перенос обусловливает повышенные выход топливных фракций и химическую стабильность бензинов каталитического крекинга. По Н-переносу осуществляются следующие реакции каталитического крекинга:

олефин + нафтен ⟶ парафин + арен

олефин + парафин ⟶ парафин + олефин

олефин + олефин ⟶ арен + парафин

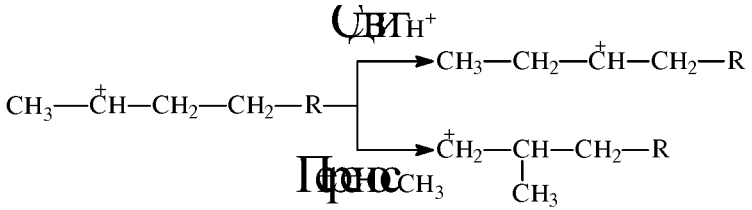
олефин + олефин ⟶ арен + водород

арен + арен ⟶ кокс + парафин + водород и т. д.

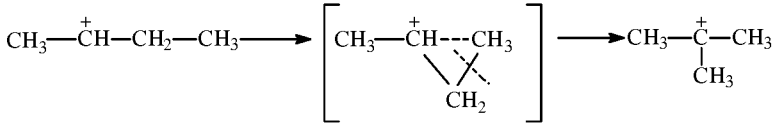
Изомеризация карбениевых ионов является наряду с распадом важной целевой реакцией, повышающей товарные качества продуктов каталитического крекинга.

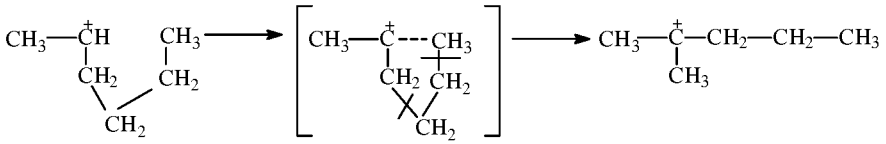
В большинстве случаев изомеризация протекает быстрее, чем крекинг, и потому часто предшествует β-распаду. Сочетание реакций изомеризации и β-распада обусловливает повышенное содержание в продуктах каталитического крекинга углеводородов изостроения.

Изомеризация карбениевых ионов может происходить либо путем передачи протона (гидридный сдвиг), либо метильной группы (скелетная изомеризация) вдоль углеводородной цепи:

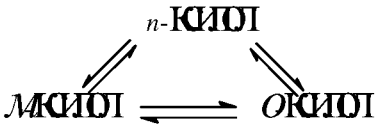


Для реакций изомеризации предложен механизм, согласно которому процесс осуществляется через образование промежуточных циклических структур, например циклопропана, циклобутана и т. д. (по-видимому, посредством многоточечной, т. е. мультиплетной хемосорбции):

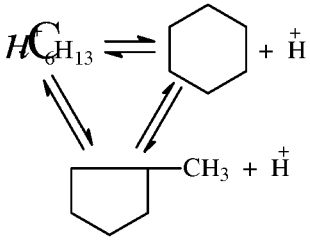




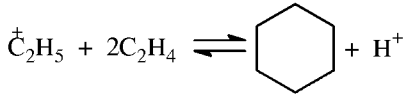
и переносом метильной группы внутри молекулы при изомеризации ди- и полиметилбензолов. Так, ксилолы подвергаются взаимопревращению:



Циклизация и дециклизация как обратимые реакции с участием карбений-ионов протекают, по-видимому, через мультиплетную хемосорбцию:



или через диеновый синтез:



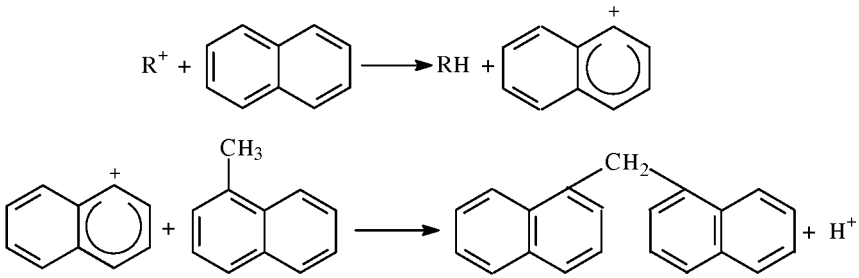
Циклопентаны в условиях каталитического крекинга более устойчивы, чем циклогексаны. Циклогексаны в этих условиях могут подвергаться дегидрированию в арены посредством Н-переноса.

При наличии длинных боковых цепей в циклоалкановом карбе-ниевом ионе возможны изомеризация боковой цепи и деалкилирование.

Бициклические циклоалкановые карбениевые ионы ароматизируются в большей степени, чем моноциклические.

Алкилирование и полимеризация — реакции, противоположные крекингу, протекают по карбений-ионному механизму. При температурах ниже 400 °С они доминируют над крекингом, а при высоких температурах равновесие смещается в сторону деалкилирования и деполимеризации.

Конденсация ароматических углеводородов, дающая соединения с более высокой молекулярной массой, вплоть до кокса, характерна для каталитического крекинга. При этом ареновый карбений-ион вступает в последовательные реакции присоединения (конденсации) к ароматическим углеводородам и Н-переноса. Процесс конденсации вследствие высокой стабильности полициклического аренового карбений-иона может продолжаться до обрыва цепи:



Коксообразование. При осуществлении реакций углеводородов на кислотных катализаторах образуется углеродистый материал, называемый коксом, который не десорбируется с поверхности катализатора. Этот материал имеет атомное отношение водорода к углероду от 0,3 до 1,0 и спектроскопические характеристики, аналогичные таковым для полициклических ароматических соединений.

При крекинге ароматических углеводородов кокс получается более обогащенным углеродом, чем при крекинге парафинистого сырья. В составе кокса крекинга сернистого нефтяного сырья всегда содержится сера. В среднем отношение содержания серы в коксе к ее содержанию в сырье крекинга близко к единице.

Вследствие экранизации активных центров ЦСК коксовыми отложениями активность катализатора крекинга быстро снижается. Эта дезактивация является обратимой, так как после окислительной регенерации первоначальная активность практически полностью восстанавливается. При этом тепло регенерации полезно используется для обеспечения теплового баланса в системе. Кроме того, образующийся при выводе из сырья избытка углерода водород полезен в реакциях Н-переноса, тем самым для увеличения выхода бензина на сырье и повышения его химической стабильности.

Образующийся при крекинге нефтяного сырья кокс принято подразделять на четыре типа:

1) «каталитический» кокс, который образуется на кислотных катализаторах;
2) «дегидрогенизационный» кокс, образующийся в результате реакций дегидрирования на металлах, осадившихся из сырья;
3) «хемосорбционный» кокс, получающийся в результате необратимой хемосорбции высококипящих полициклических аренов и смолисто-асфальтеновых компонентов сырья (т. е. связанный непосредственно с коксуемостью сырья);

4) «десорбируемый» кокс, остающийся в порах катализатора в результате неполной десорбции в отпарных зонах реакционных аппаратов.

Ниже приведен примерный выход на катализаторе каждого из типов в общей массе образующегося кокса, % отн.

Тип кокса	*ЦСК*	*Аморфный*
1	65	45
2	15	30
3	5	5
4	15	20

Образование «каталитического» кокса непосредственно связано с реакциями циклизации олефинов, конденсации, алкилирования и Н-переноса. Полициклические арены, олефины и полиолефины более коксогенны, чем парафины и нафтены.

Коксообразующая способность полициклических аренов возрастает при увеличении их числа в ряду бензол → нафталин → антрацен и в ряду бензол → дифенил → терфенил.

Интенсивность образования «дегидрогенизационного» кокса определяется содержанием и типом отлагающегося на катализаторе металла сырья. Наибольший выход этого типа кокса обеспечивают кобальт, никель, медь и в меньшей степени ванадий, молибден, хром и железо. Интенсивность образования кокса, помимо свойств катализатора и химического состава сырья, определяется также кинетическими параметрами технологического процесса.

Из сопоставления качества продуктов можно указать на следующие преимущества каталитического крекинга на ЦСК перед термическим:

— каталитический процесс протекает более селективно и приводит к преимущественному образованию C_3–C_4 углеводородов в газах, в то время как в газах термического крекинга преобладают C_1–C_2 углеводороды;
— благодаря более интенсивному протеканию реакций изомеризации (двойных связей и скелетной) и ароматизации в продуктах каталитического крекинга содержится значительно больше алканов и алкеновизостроения и ароматических углеводородов;
— в продуктах каталитического крекинга благодаря реакциям Н-переноса отсутствуют диолефины и содержится значительно меньше моноолефинов;
— каталитический процесс позволяет получить бензины с более высокими октановым числом и химической стабильностью и большим выходом.

6.5. Основы управления процессом каталитического крекинга

6.5.1. Технологические параметры

Результаты каталитического крекинга определяются в целом такими показателями, как глубина превращения (конверсии) сырья, выход целевых продуктов и их качество.

Под глубиной превращения сырья принято считать суммарный выход продуктов, отличающихся от исходного сырья фракционным составом. При крекинге традиционного сырья — вакуумного газойля (фракция 350...500 °С) — такими продуктами являются газ + бензин + дизельная фракция (легкий газойль) + кокс. Тяжелый газойль, выкипающий при тех же температурных пределах, что и сырье, обычно принимают как непревращенную часть сырья, хотя он отличается от последнего по химическому составу.

Целевыми продуктами процесса, как указывалось ранее, являются бензин и сжиженный газ. Кокс, хотя и фигурирует в материальном балансе процесса (вместе с потерями), но не выводится из установки и полностью сгорает в регенераторе, обеспечивая тепловой баланс реакторного блока.

Требуемые глубина конверсии сырья и качество целевых продуктов каталитического крекинга достигаются управлением технологическим процессом посредством регулирования его оперативными параметрами.

К нерегулируемым параметрам каталитического крекинга можно отнести качество сырья, качество катализатора (например, его индекс активности [2]), тип и конструкцию реакционных аппаратов, обеспечивающие заданный в соответствии с проектом технологический режим и производительность по сырью.

К оперативным, т.е. регулируемым, относят обычно те параметры, которые входят в кинетические уравнения (или математические модели) химико-технологических процессов, т.е. температура T, время контакта τ и концентрация реактантов. Применительно к рассматриваемому процессу каталитического крекинга оперативными параметрами реактора являются температура в зоне крекинга, время контакта сырья с катализатором, кратность циркуляции катализатора и коэффициент рециркуляции остатка крекинга.

Вместо времени контакта τ на практике более часто употребляется термин «объемная» или «массовая скорость подачи сырья» — отношение количества сырья, подаваемого в реактор в единицу времени,

---

[2] Индекс активности катализаторов крекинга определяется выходом бензина из стандартного сырья на модельной установке.

к количеству (объему или массе) катализатора в реакторе. По существу, обратная функция от объемной скорости подачи сырья есть время контакта, правда, фиктивное, поскольку в этих расчетах не учитывается порозность слоя катализатора, иногда и температура.

Кратность циркуляции катализатора $K_{цк}$ — параметр, употребляемый только к каталитическим процессам, осуществляемым с циркуляцией катализатора между реактором и регенератором. $K_{цк}$ определяется как отношение количеств катализатора к сырью, подаваемых в реактор в единицу времени. По кинетическому признаку $K_{цк}$ характеризует концентрацию катализатора в реагирующей системе: чем выше $K_{цк}$, тем на большей реакционной поверхности катализатора осуществляется гетерогенная каталитическая реакция. Следует добавить, что величина $K_{цк}$ влияет и на тепловой баланс реакторного блока.

Процессы каталитического крекинга чаще всего проводят с рециркуляцией газойлевых фракций с блока ректификации продуктов крекинга на установках раннего поколения с применением аморфных алюмосиликатных катализаторов, обладающих невысокой активностью. Рециркуляция продуктов крекинга осуществлялась с целью увеличения конверсии сырья, а также возврата катализатора, вынесенного с парами продуктов из реактора — катализаторного шлама. В качестве рециркулята при этом использовались не только тяжелые, но и легкие газойли.

С переходом на ЦСК резко повысилась глубина конверсии за проход, в связи с чем необходимость рециркуляции газойлей снизилась (с 30% на АСК до 10...15% на ЦСК). На современных установках крекинга на ЦСК рециркуляцию тяжелого газойля осуществляют с целью:

— возврата катализаторного шлама;
— регулирования теплового режима работы реакторного блока;
— улучшения качества тяжелых фракций (270...420 °С), используемых в качестве термогазойля — сырья для производства технического углерода. Катализаторный шлам вместе с частью тяжелого газойля рекомендуется возвращать на крекинг не вместе с сырьем, а по отдельной линии в верхнюю часть реактора или зоны десорбции, так как полициклические углеводороды из тяжелого газойля резко снижают активность ЦСК. Имеются даже разновидности каталитического крекинга («двухступенчатый крекинг»), в которых крекинг рециркулята проводится в отдельном реакторе.

Давление в системе реактор — регенератор поддерживается практически постоянным для данного типа установок. Повышение давления несколько ухудшает селективность крекинга и приводит к росту газо- и коксообразования.

6.5.2. Типы реакторов

На глубину конверсии сырья в значительной степени оказывает влияние газодинамический режим контактирования сырья с катализатором, осуществляемый в реакторах различных типов.

В реакторах с движущимся слоем шарикового катализатора катализ, массо- и теплообмен осуществляют фильтрацией прямотоком в режиме, близком к идеальному вытеснению, т. е. в реакторе интегрального типа. К недостаткам реакторов этого типа следует отнести:

— катализ проводят на поверхности крупнозернистого катализатора, что отдаляет процесс от чисто кинетической области реагирования;
— при прямотоке, в отличие от противотока, завершающую стадию крекинга осуществляют на поверхности закоксованного катализатора после потери им первоначальной активности;
— большое время контакта в реакторах этого типа (исчисляемое десятками минут) приводит к ухудшению селективности крекинга в результате интенсивного протекания вторичных реакций.

В реакторах с псевдоожиженным (кипящим) слоем микросферического катализатора катализ, тепло- и массообмен осуществляют при идеальном перемешивании реактантов с катализатором в режиме, характерном для безградиентных реакторов (т. е. дифференциального типа). Как наиболее значимые достоинства реакторов этого типа следует отметить:

— высокую их удельную производительность;
— легкость транспортирования микросферического катализатора и регулирования технологического режима;
— осуществление каталитического процесса в области, близкой к чисто кинетической;
— отсутствие байпасных участков и градиента температуры в кипящем слое и некоторые другие.

Из недостатков реакторов с кипящим слоем можно указать следующие:

— неравномерность времени пребывания сырья в зоне реакции, в результате некоторая часть сырья подвергается чрезмерному крекированию до газа и кокса, а другая часть — легкому крекингу;
— среднее фиктивное время контакта, хотя и меньше, чем в реакторах с движущимся слоем шарикового катализатора, но недостаточно малое (3...15 мин), чтобы обеспечить максимально высокую селективность крекинга.

Реакторы каталитического крекинга перечисленных выше двух типов в последние годы постепенно вытесняются более совершенны-

ми типами — ***прямоточными реакторами с восходящим потоком газокатализаторной смеси (лифт-реактор)***. По газодинамическим характеристикам этот реактор приближается к реакторам идеального вытеснения (т. е. интегрального типа), более эффективным для каталитического крекинга по сравнению с реакторами с псевдоожиженным слоем катализатора. При этом время контакта сырья с ЦСК благодаря высокой активности снижается в лифт-реакторе примерно на два порядка (до 2...6 с). Высокая термостабильность современных катализаторов (редкоземельных обменных форм цеолитов или бесцеолитных ультрастабильных и др.) позволяет проводить реакции крекинга при повышенных температурах и исключительно малом времени контакта, т. е. осуществить высокоинтенсивный («скоростной») жесткий крекинг (подобно процессам пиролиза).

Заметно улучшаются выходы и качество продуктов крекинга при использовании системы «лифт-реактор + форсированный псевдоожиженный слой» для цеолитсодержащих катализаторов.

Дополнительного улучшения выходных показателей крекинга (т. е. глубины конверсии и качества продуктов) на современных зарубежных установках каталитического крекинга достигают:

— применением современных высококачественных катализаторов;
— переходом на лифт-реакторы без форсированного псевдоожиженного слоя, но заканчивающиеся разделительными циклонами;
— переходом на многоточечный ввод сырья в лифт-реактор и др.

Регенераторы предназначены для непрерывной регенерации закоксованного катализатора путем выжига кокса кислородом воздуха при температуре 650...750 °С. На установках с движущимся слоем катализатора регенерацию шарикового катализатора проводят в многосекционном аппарате, снабженном для снятия избытка тепла водяными змеевиками, соединенными с котлом-утилизатором.

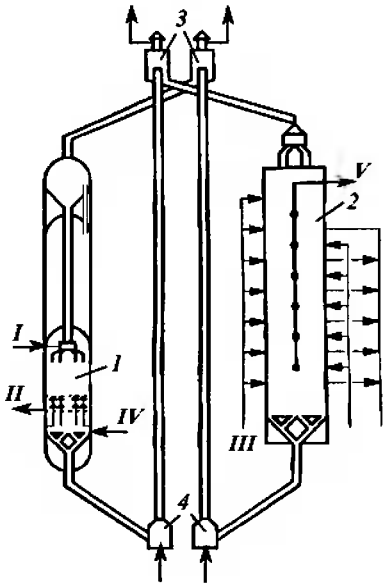
Регенерацию закоксованного катализатора на установках с микросферическим катализатором осуществляют в аппаратах с псевдоожиженным слоем. При выжиге кокса выделяется большое количество тепла (25 000...31 500 кДж/моль, т. е. 6000...7500 ккал/кг кокса). Углерод кокса сгорает до CO и CO_2, причем их соотношение зависит от химического состава катализатора и реакционной способности кокса. При значительной концентрации CO возможно возникновение ее неконтролируемого догорания над слоем катализатора, что приводит к прогару оборудования. Введением в состав катализатора небольших добавок промоторов окисления устраняют образование CO. При этом возрастает экзотермичность горения кокса. Тепло, выделяющееся при

регенерации, частично выводят газами регенерации, а большую часть расходуют на разогрев гранул катализатора.

При регенерации в псевдоожиженном слое катализатора практически устраняется возможность локальных перегревов, что позволяет проводить регенерацию при более высокой температуре, тем самым ввести в реактор более высокопотенциальное тепло и при необходимости сократить кратность рециркуляции катализатора.

На установках каталитического крекинга сырья с высокой коксуемостью регенерацию катализатора осуществляют в двухступенчатых регенераторах, снабженных холодильником для снятия избыточного тепла. Это позволяет раздельно регулировать температурный режим как в регенераторе, так и в реакторе.

На рис. 6.3...6.5 представлены схемы реакторного блока отечественных установок каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора и установки каталитического крекинга лифт-реакторного типа фирмы «ЮОП».



6.3. Схема реакторного блока установки каталитического крекинга с движущимся слоем шарикового катализатора (43-102): 1 — реактор; 2 — регенератор; 3 — сепараторы; 4 — дозеры; I — сырье; II — продукты крекинга; III — воздух; IV — водяной пар; V — дымовые газы; VI — вода

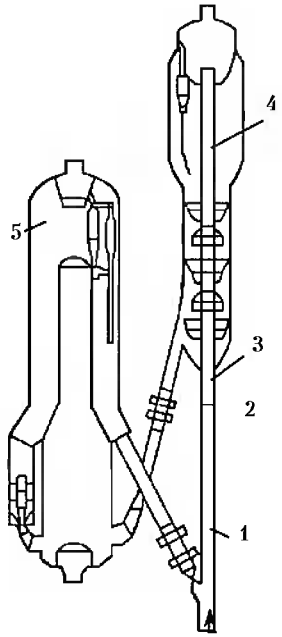


Рис. 6.4. Схема реакторного блока современной установки каталитического крекинга фирмы «ЮОП»: 1 — зона подъема катализатора; 2 — сырьевой распылитель; 3 — переточное устройство с восходящим потоком идеального вытеснения; 4 — лифт-реактор; 5 — регенератор

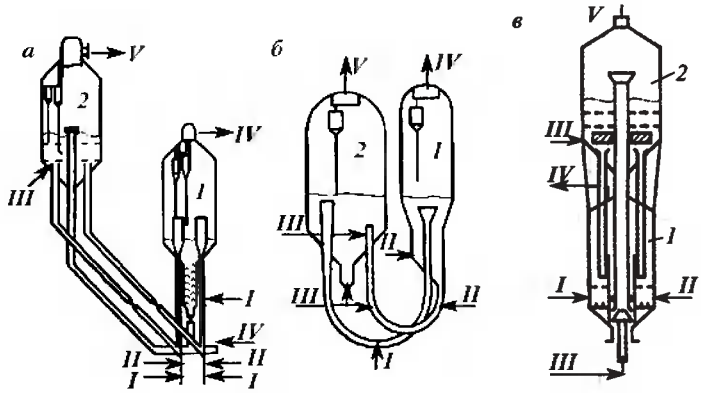


Рис. 6.5. Схемы реактивного блока отечественных установок каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем шарикового катализатора:
а — 1А/1М; б — 43-103; в — ГК-3; 1 — реактор; 2 — регенератор; I — сырье; II — водяной пар; III — воздух; IV — продукты крекинга; V — дымовые газы

6.5.3. *Влияние оперативных параметров на материальный баланс и качество продуктов крекинга*

Варьирование оперативных параметров каталитического крекинга (T, τ и $K_{цк}$) весьма заметно влияет на выходные показатели процесса — материальный баланс и качество продуктов. Это влияние целесообразно рассматривать прежде всего с точки зрения выхода и качества целевых продуктов — бензина и сжиженных газов.

Наиболее легко регулируемым и значимым параметром каталитического крекинга является температура. С повышением температуры скорости всех реакций крекинга возрастают пропорционально энергиям активации их по закону Аррениуса, т. е. температурным коэффициентам реакций. Следует еще отметить, что в процессе крекинга одновременно с каталитическими реакциями может иметь место протекание и нежелательных термических реакций (энергия активации которых выше, чем для каталитических реакций).

В процессе каталитического крекинга возможность для варьирования времени контакта (или то же самое, что объемной (массовой) скорости подачи сырья) ограничена узкими пределами из-за необходимости поддержания, с одной стороны, заданной производительности по сырью и, с другой – требуемой глубины конверсии.

Снижение (или увеличение) τ можно компенсировать соответствующим повышением (или понижением) температуры крекинга, как это часто применяется в некоторых химико-технологических процессах, но в тех, в которых протекает одна простая химическая реакция.

В случае сложного многостадийного процесса каталитического крекинга нефтяного сырья по причине того, что энергия активации отдельных первичных и вторичных реакций крекинга различается весьма существенно, идентичной компенсации антибатного влияния τ и T на выход и качество продуктов не может быть достигнуто, за исключением глубины конверсии сырья. Кратность циркуляции катализатора ($K_{цк}$) оказывает на конверсию сырья и выход продуктов влияние, примерно аналогичное влиянию τ: с ростом $K_{цк}$ повышается глубина конверсии примерно так же, как при увеличении τ. Исключение составляет выход кокса на сырье, который возрастает пропорционально $K_{цк}$, но при этом удельное содержание кокса на катализаторе несколько снижается и соответственно возрастает средняя активность катализатора.

Из вышеизложенного следует, что при варьировании оперативными параметрами процесса каталитического крекинга выходные показатели крекинга будут изменяться по сложным и часто экстремальным зависимостям. Это обусловливает необходимость оптимизации технологических параметров с целью достижения максимального выхода целевых продуктов высокого качества.

6.5.4. Технологическая схема установки каталитического крекинга с прямоточным лифт-реактором

Промышленные установки каталитического крекинга имеют однотипную схему по фракционированию продуктов крекинга и различаются в основном конструктивным оформлением и принципом реакционного блока. В отечественной нефтепереработке эксплуатируются установки разных поколений: типа 43-102 с циркулирующим шариковым катализатором; типа 43-103, 1А/1М и ГК-3 — с кипящим слоем микросферического катализатора и типа Г-43-107 с лифт-реактором. Основное развитие в перспективе получат комбинированные установки каталитического крекинга Г-43-107 и их модификации. В их состав кроме собственно установки каталитического крекинга входят блок гидроочистки сырья крекинга производительностью 2 млн т/год и блок газофракционирования и стабилизации бензина.

Технологическая схема секций крекинга и ректификации установки Г-43-107 представлена на рис. 6.6. Гидроочищенное сырье после подогрева в теплообменниках и печи *П* смешивают с рециркулятом и водяным паром и вводят в узел смешения прямоточного лифт-реактора *Р-1* (рис. 6.7). Контактируя с регенерированным горячим цеолитсодержащим катализатором, сырье испаряется, подвергается катализу в лифт-реакторе и далее поступает в зону форсированного кипящего слоя *Р-1*. Продукты

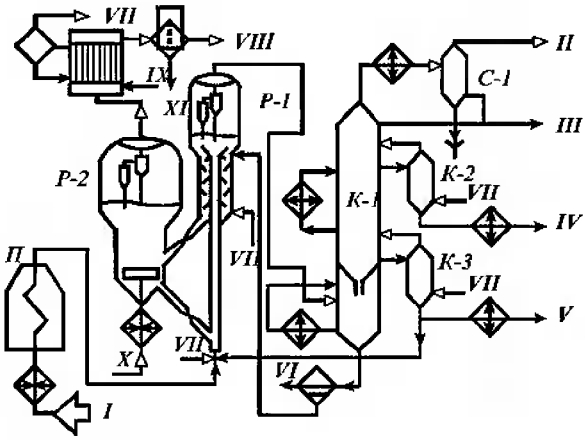


Рис. 6.6. Принципиальная технологическая схема установки каталитического крекинга Г-43-107:
I — гидроочищенное сырье; II — газы на АГФУ; III — нестабильный бензин на стабилизацию; IV — легкий газойль; V — тяжелый газойль; VI — декантат; VII — водяной пар; VIII — дымовые газы; IX — вода; X — воздух; XI — катализаторная пыль

реакции отделяют от катализаторной пыли в двухступенчатых циклонах и направляют в нижнюю часть ректификационной колонны *К-1* на разделение.

Закоксованный катализатор из отпарной зоны *Р-1* по наклонному катализаторопроводу подают в зону кипящего слоя регенератора *Р-2*, где осуществляют выжиг кокса в режиме полного окисления оксида углерода в диоксид. Регенерированный катализатор по нижнему наклонному катализаторопроводу далее поступает в узел смешения лифт-реактора. Воздух на регенерацию нагнетают воздуходувкой. При необходимости его можно нагревать в топке под давлением. Дымовые газы через внутренние двухступенчатые циклоны направляют на утилизацию теплоты (на электрофильтры и котел-утилизатор).

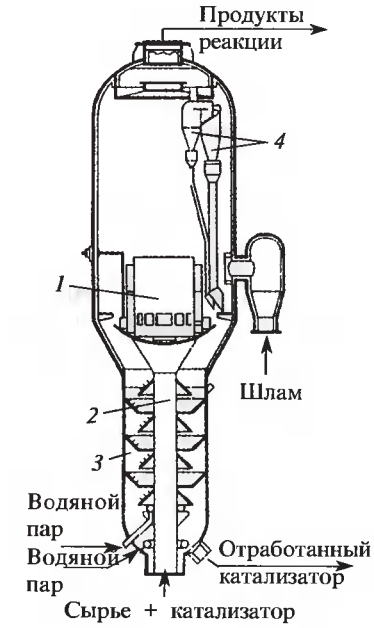


Рис. 6.7. Лифт-реактор:
1 — зона псевдоожиженного слоя; 2 — лифт-реактор; 3 — отпарная секция; 4 — циклоны

В *К-1* для регулирования температурного режима предусмотрены верхнее острое и промежуточные циркуляционные (в средней и нижней частях) орошения. Отбор легкого и тяжелого газойля осуществляют через отпарные колонны *К-2* и *К-3*. Нижняя часть колонны является отстойником (скруббером) катализаторного шлама, который возвращают в отпарную зону *Р-1*.

Часть тяжелого газойля подают в узел смешения лифт-реактора как рециркулят. С верха колонны выводят смесь паров бензина, воды и газов крекинга, которую после охлаждения и конденсации разделяют в газосепараторе *С-1* на газ, нестабильный бензин, направляемые в блок газофракционирования и стабилизации бензина. Водный конденсат после очистки от сернистых соединений выводят с установки. Ниже приведены материальный баланс, технологический режим установки Г-43-107 и качество сырья крекинга.

Материальный баланс установки Г-43-107

Продукт крекинга	*Выход, % мас.*
Сухой газ	1,96
Пропан-пропиленовая фракция	5,61
Бутан-бутиленовая фракция	9,04
C_5–195 °С	43,04
195...350 °С	28
350 °С	8,35
Кокс + потери	4

Технологический режим установки Г-43-107

Показатель	*Значение*
Производитель по гидроочищенному сырью, т/ч (содержание фракций до 350 °С — 18...20 % об.)	160
Расход шлама, % мас., на сырье	6...7
Температура, °С:	
подогрева сырья	340
в лифт-реакторе	540...560
в регенераторе	640...650
Давление, МПа:	
в реакторе	0,21...0,22
в регенераторе	0,23...0,24
Скорость циркуляции катализатора, т/ч	900...1000
Содержание кокса на катализаторе, % мас.:	
закоксованном	0,5...0,6
регенерированном	0,05...0,1
Содержание в дымовых газах, % об.:	
CO	0,5
кислорода	2...4

Качество гидроочищенного вакуумного газойля

Показатель	*Значение*
Плотность, г/см^3	0,834
Содержание серы, % мас.	0,21
Коксуемость, % мас.	0,02
Фракционный состав, % мас.:	
до 350 °С	8
до 500 °С	96

6.6. Современные и перспективные процессы каталитического крекинга

В США, Японии, Китае, Индонезии, Южной Корее и странах Западной Европы широкое внедрение получили установки каталитического крекинга лифт-реакторного типа ККЛР (III поколение) с двухступенчатым регенератором для переработки остаточных видов сырья. На этих установках производительностью от 2 до 4 млн т/год перерабатывают преимущественно смеси прямогонных газойлей с мазутом или гидроочищенным мазутом, реже с гудроном после деметаллизации и деасфальтизации или без подготовки с коксуемостью до 8...10 % и содержанием суммы ванадия и никеля до 66 мг/кг. Общей характерной особенностью этих процессов является наличие в регенераторах холодильников (комбусторов) катализатора для снятия избыточного тепла регенерации. Отличаются они друг от друга (рис. 6.8) прежде всего расположением ступеней регенерации (нижним — рис. 6.8*б*, либо верхним — рис. 6.8*а* — расположением первой ступени), а также способом отвода дымовых газов регенерации (из каждой рис. 6.8*б* или из последней — рис. 6.8*а* ступеней). Отличительная особенность реакторного блока процесса НОС — соосное расположение реактора и регенератора с внешним монтажом лифт-реактора (на рисунке не показано).

На установках, на которых утилизируют остаточные виды сырья, в отличие от перерабатывающих вакуумные и глубоковакуумные газойли, предварительный подогрев сырья в среднем снижен на 30 °С, температуры в реакторе и регенераторе повышены примерно на 10 и 25 °С соответственно, используются дожиг СО, иногда обогащение воздуха кислородом, пассивация металлов, впрыск водяного пара на распыл сырья и более эффективные форсунки. С переходом на переработку остаточных видов сырья существенно повысилась концентрация металлов на равновесных катализаторах, что привело к повышению расхода катализаторов (от 0,5 до 4 кг/м^3).

В процессах RCC, R-2-R и HOC достигается выход ≈55...65 % об. бензина (н. к. — 220 °С) и 22...28 % об. ΣC_3–C_4 (табл. 6.4).

Таблица 6.4 — **Качество сырья и выходы продуктов ККЛР**

Параметр	РСС мазут	R-2-R мазут	НОС мазут
Коксуемость по Конрадсону	—	6,0	5,9
Содержание металлов (Ni + V), г/т	44,0	22,0	29,3
Выход:			
сухой газ + H_2S, % мас.	3,3	4,7	3,4
С3–С4, % об.	25,2	28,4	23,5
бензин с к.к 221 °С, % об.	57,8	60,9	65,3
легкий газойль с к. к. 343 °С, % об.	15,0	12,1	14,5
тяжелый газойль > 343 °С, % об.	8,4	5,7	4,0
кокс, % мас.	8,4	7,5	8,7

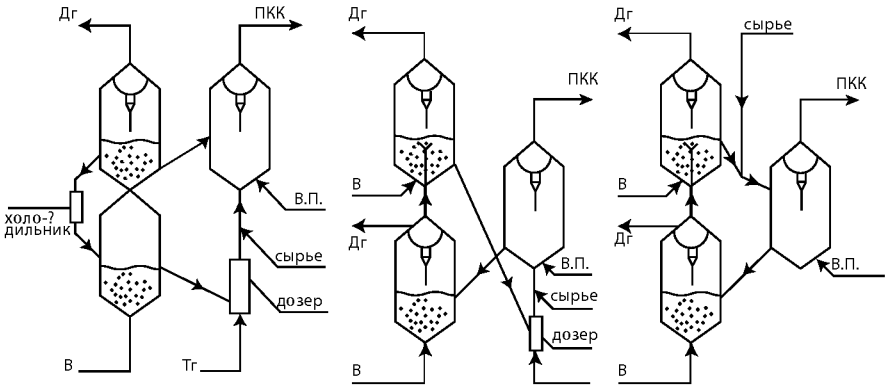


Рис. 6.8. Принципиальная схема реакторного блока установок каталитического крекинга с двухступенчатым регенератором:
а — RCC; б — R-2-R; в — ККМС

В 1991 г. фирма Барко (США) предложила технологию нового (4-го поколения) процесса каталитического крекинга с ультракоротким временем контакта, так называемый миллисекундный крекинг — ККМС (рис. 6.8*в*). Исходное нагретое и диспергированное сырье вводят перпендикулярно нисходящему из регенератора потоку катализатора; крекинг осуществляют на горизонтальном патрубке небольшой длины; далее продукты реакции и катализатор подают в сепаратор с циклонами для быстрого разделения. Катализатор после отпарки водяным паром направляют в регенератор с кипящим слоем (одно- или двухступенчатый,

в зависимости от коксуемости сырья). Малое время контакта (менее 0,1 с) позволяет значительно уменьшить долю нежелательных вторичных реакций. В результате возрастает выход бензина и $\Sigma C_3 - C_4$ и снижается выход газойлевых фракций (табл. 6.5). Капитальные затраты на монтаж реактора ККМС примерно на 20...30 % меньше, ввиду небольших размеров и малой высоты по сравнению с лифт-реакторами.

Таблица 6. 5 — **Режим и материальный баланс установки ККМС (сырье — гидроочищенный ВГ (350...500 °С) западно-сибирской нефти, коксуемость — 6,5 %)**

Катализатор DA-250	I	II
Температура, °С		
сырья	274	243
в реакторе	510	527
в регенераторе	695	704
Кратность циркуляции катализатора	6,9	8,3
Выход, % мас.:		
C_2	2,81	3,19
C_3	5,15	6,07
C_4	8,95	10,44
C_5 + бензин	43,54	47,90
ЛКГ	25,26	19,18
ТКГ	9,40	7,63
кокс	4,89	5,60

6.7. Синтез высокооктановых компонентов бензинов из газов каталитического крекинга

Сжиженный газ каталитического крекинга состоит преимущественно из C_3–C_4 углеводородов, представляющих собой смесь олефинов и парафинов как нормального, так и изостроения. Выход их в зависимости от режима крекинга, качества сырья и катализатора составляет 12...25 % мас.

Наиболее эффективное и рациональное направление использования многотоннажных ресурсов этих газов — синтез высокооктановых компонентов бензинов. В результате достигаются дальнейшее углубление переработки нефтяного сырья, увеличение ресурсов бензинов и, что не менее важно, повышение качества товарных авиа- и автобензинов. Олефины, особенно менее дефицитный пропилен, широко используются ныне как ценное сырье для нефтехимического синтеза, в частности для производства полипропилена, изопропилбензола и других нефтехимических продуктов.

В 1930 гг. широкое распространение в мировой нефтепереработке получили процессы каталитической полимеризации бутиленов, позднее пропилена, содержащихся в газах каталитического крекинга (с последующим гидрированием димеров), с целью получения высокооктанового компонента авиабензина (полимеризацию проводили на катализаторе — фосфорная кислота на кизельгуре — при 200...230 °С, 6...7 МПа и объемной скорости сырья 2...3 $ч^{-1}$). Однако впоследствии этот процесс потерял свое бензинопроизводящее значение и был вытеснен более эффективным процессом каталитического С-алкилирования изобутана бутиленами.

Использование алкилата как высокооктанового изокомпонента позволяет выпускать товарные авиа- и автобензины не только с высокой детонационной стойкостью, но и, что также важно, с меньшим содержанием в них ароматических углеводородов.

В последние годы на базе газов каталитического крекинга начато широкое внедрение в нефтепереработку нового перспективного каталитического процесса синтеза метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ) из изобутилена и метанола — более ценного и эффективного по сравнению с алкилатом октаноповышающего компонента автобензинов, особенно их головных фракций.

6.7.1. Каталитическое С-алкилирование изобутана олефинами

Назначение процесса — производство высокооктанового изокомпонента бензинов С-алкилированием изобутана бутиленами и пропиленом. Целевой продукт процесса — алкилат, состоящий практически нацело из изопарафинов, имеет высокое октановое число (90...95 по моторному методу). Октановое число основного компонента алкилата — изооктана (2,2,4-триметилпентана) — принято, как известно, за 100.

В 1932 г. В. Н. Ипатьев показал возможность считавшегося до того инертным взаимодействия изобутана с олефинами. В качестве катализатора были использованы сначала $AlCl_3$, затем серная и фтористоводородная кислоты. Первая промышленная установка сернокислотного С-алкилирования была введена в эксплуатацию в США в 1938 г., а фтористоводородного — в 1942 г. Целевым продуктом вначале был исключительно компонент авиабензина, и лишь в послевоенные годы на базе газов каталитического крекинга алкилирование стали использовать для улучшения моторных качеств товарных автобензинов. Первая отечественная установка сернокислотного алкилирования была введена в 1942 г. на Грозненском НПЗ.

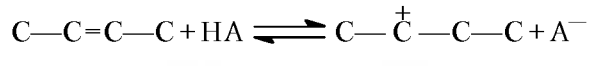
Теоретические основы. С-алкилирование[3] изоалканов олефинами в общем виде описывается уравнением

$$C_nH_{2n+2} = C_mH_{2m} \rightleftarrows C_{n+m}H_{2(n+m)+2}$$

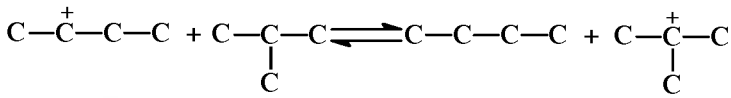
Реакции синтеза высокомолекулярных углеводородов С-алкилированием являются обратными по отношению к крекингу алканов и потому имеют сходные механизмы реагирования и относятся к одному классу катализа — кислотному. Реакции С-алкилирования протекают с выделением 85...90 кДж/моль (20...22 ккал/ моль) тепла в зависимости от вида олефина и образующегося изопарафина, поэтому термодинамически предпочтительны низкие температуры, причем уже при 100 °С и ниже ее можно считать практически необратимой. Именно в таких условиях осуществляют промышленные процессы каталитического алкилирования. Из парафинов к каталитическому алкилированию способны только изопарафины, имеющие третичный атом углерода. Олефины могут быть различными (даже этилен), но чаще всего применяют бутилены, алкилирующие изобутан с образованием *изо*-C_8H_{18}, по температуре кипения наиболее пригодных в качестве компонента бензинов.

С-алкилирование протекает, как и каталитический крекинг, по карбений-ионному цепному механизму. Рассмотрим механизм С-алкилирования на примере реакции изобутана с бутеном-2.

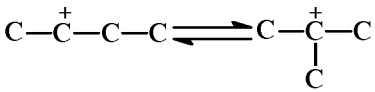
1. Первой стадией процесса (возникновения цепи) является протонирование олефина:



2. При высоком отношении изобутан : бутен бутильный карбений-ион реагирует в основном с изобутаном с образованием третичного карбений-иона:

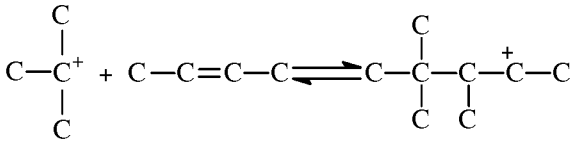


2а. Возможна также изомеризация первичного бутильного катиона в третичный без обмена протонами:

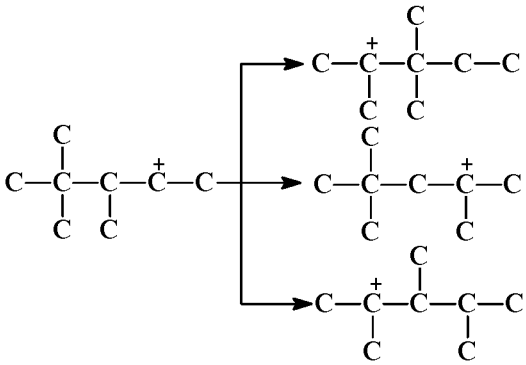


[3] Термин используется в органической химии для обозначения введения алкильной группы в молекулу органического вещества по двойной углерод-углеродной связи.

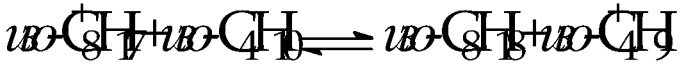
3. Образовавшийся по реакциям 2 и 2а третичный бутильный карбениевый ион вступает в реакцию с бутеном:



4. Далее вторичный октильный карбкатион изомеризуется в более устойчивый третичный:

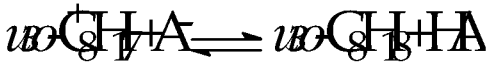


5. Изомеризованные октильные карбкатионы в результате обмена протоном с изоалканом образуют целевой продукт процесса — 2,2,4-, 2,3,3- и 2,3,4-триметилпентаны:



Реакции 2, 3, 4 и 5 представляют собой звено цепи, повторение которого приводит к цепному процессу.

6. Обрыв цепи происходит при передаче протона от карбкатиона к аниону кислоты:



Наряду с основными реакциями С-алкилирования изобутана бутиленами, при которых на 1 моль изобутана расходуется 1 моль олефина, в процессе протекают и побочные реакции, приводящие к образованию продуктов более легких или более тяжелых, чем целевой продукт, или к потере активности и увеличению расхода катализаторов. К таковым относят реакции деструктивного алкилирования, самоалкилирование изобутана, С-алкилирование с участием C_3 и C_5 алканов и алкенов, по-

лимеризацию алкенов, сульфирование олефинов с образованием сложных эфиров, кислого шлама и др.

Деструктивное алкилирование происходит в результате β-распада промежуточных карбениевых ионов и приводит к образованию углеводородов C_5–C_7. Скорость этих реакций снижается с понижением температуры.

Полимеризация алкенов, катализируемая также кислотами, дает продукты большей молекулярной массы, чем C_8. Протекание этих реакций подавляется избытком изобутана.

Реакции самоалкилирования, осуществляемые с Н-переносом, протекают при большом избытке изобутана и малой концентрации бутиленов:

$$2\,i\text{-}C_4H_{10} + C_4H_8 \rightarrow i\text{-}C_8H_{18} + C_4H_{10}$$

Эта реакция нежелательна, поскольку вызывает повышенный расход изопарафина и образование малоценного *н*-бутана.

Катализаторы С-алкилирования. Из всех возможных кислотных катализаторов в промышленных процессах алкилирования применение получили только серная и фтористоводородная кислоты, некоторые свойства которых приведены ниже (для 100%-х кислот):

Показатель	***H_2SO_4***	***HF***
Плотность, кг/м^3	1830,5 (при 20 °С)	955 (при 25 °С)
Температура, °С:		
плавления	10,4	–83,4
кипения	296,2	19,4
Вязкость, сП (мПа · с)	33,0 (при 15 °С)	0,53 (при 0 °С
Поверхностное натяжение, Н/м · 10^3	55 (при 20 °С)	8,6 (при 18 °С)
Функция кислотности Гаммета	–12,2	–10,2
Растворимость при 13,3 °С, % мас:		
изобутана в кислоте	0,10	3,1
кислоты в изобутане	≈0,01	0,6
олефинов в кислоте	Значительная	Значительная

Наиболее важным для жидкофазного катализа показателем кислот является растворимость в них изобутана и олефинов. Растворимость изобутана в H_2SO_4 невелика и приблизительно в 30 раз ниже, чем в HF. Олефины в этих кислотах растворяются достаточно хорошо и быстро. В этой связи концентрация изобутана на поверхности раздела фаз (эмульсии типа углеводород в кислоте) намного меньше концентрации олефинов, что обусловливает большую вероятность протекания

реакций полимеризации олефинов. Это обстоятельство, а также высокие значения плотности, вязкости и поверхностного натяжения кислот, особенно H_2SO_4 обусловливает протекание реакций С-алкилирования в диффузионной области с лимитирующей стадией массопереноса реактантов к поверхности раздела фаз. Для ускорения химических реакций С-алкилирования в среде H_2SO_4 и HF необходимо интенсифицировать процессы перемешивания и диспергирования реакционной массы с целью увеличения поверхности раздела кислотной и углеводородной фаз.

По совокупности каталитических свойств HF более предпочтителен, чем H_2SO_4 Процессы фтористоводородного С-алкилирования характеризуются следующими основными преимуществами по сравнению с сернокислотным:

- значительно меньший выход побочных продуктов, следовательно, более высокая селективность;
- более высокие выход и качество алкилата;
- значительно меньший расход кислоты (всего 0,7 кг вместо 100—160 кг H_2SO_4 на 1 т алкилата);
- возможность проведения процесса при более высоких температурах (25...40 °С вместо 7...10 °С при сернокислотном) с обычным водяным охлаждением;
- возможность применения простых реакторных устройств без движущихся и трущихся частей, обусловленная повышенной взаимной растворимостью изобутана и HF;
- небольшая металлоемкость реактора (в 10...15 раз меньше, чему сернокислотного контактора, и в 25...35 раз меньше, чем у каскадного-реактора);
- легкая регенеруемость катализатора, что является одной из причин меньшего его расхода, и др.

Однако большая летучесть и высокая токсичность фтороводорода ограничивают его более широкое применение в процессах С-алкилирования. В отечественной нефтепереработке применяются только процессы сернокислотного С-алкилирования. На НПЗ США около половины от суммарной мощности установок приходится на долю фтористоводородного С-алкилирования.

Сырье. С-алкилированию в нефтепереработке чаще всего подвергают изобутан и значительно реже изопентан (последний является ценным компонентом автобензина (его ОЧИМ = 93). Существенное влияние на показатели процесса оказывает состав алкенов. Этилен практически не алкилирует изобутан, но сульфатируется и полимеризуется. Пропилен легко вступает в реакцию с изобутаном, но октановое число мень-

ше, чем при алкилировании бутиленами (табл. 6.6). Высшие алкены (C_5 и выше) более склонны к реакциям деструктивного алкилирования с образованием низкомолекулярных и низкооктановых продуктов.

Как видно из табл. 6.6, оптимальным сырьем для С-алкилирования изобутана являются бутилены. В нефтепереработке в качестве алкенового сырья обычно используют бутан-бутиленовую фракцию в смеси с пропан-пропиленовой с содержанием пропилена менее 50 % от суммы алкенов.

Алканы нормального строения C_3–C_5 в реакцию алкилирования не вступают и являются инертными примесями.

Диены, содержащиеся в сырье, образуют сложные продукты взаимодействия с серной кислотой и остаются в кислотной фазе, разбавляя кислоту, что увеличивает его расход. Поэтому диеновые углеводороды не должны содержаться в сырье. К сырью С-алкилирования предъявляются также повышенные требования по содержанию влаги и сернистых соединений. Если сырье каталитического крекинга не подвергалось предварительной гидроочистке, то бутан-бутиленовую фракцию крекинга — сырье С-алкилирования — обычно очищают щелочью или в процессах типа «Мерокс» от сернистых соединений.

Таблица 6.6 — **Зависимость показателей процесса сернокислотного алкилирования изобутана от состава алкенов**

Показатель	Сырье		
	Пропилен	**Бутилен**	**Амилен**
Объемный выход алкилата, % на алкен	175...187	170...172	155...160
Объемный расход изобутана, % на алкен	127...135	111...117	96...114
Удельный расход кислоты на алкилат, кг/м^3	216...240	48...72	120
Октановое число алкилата:			
моторный метод	88..90	92...94	91
исследовательский метод	89...91	94...96	92...93

Основы управления процессом сернокислотного С-алкилирования. Важными оперативными параметрами, влияющими на материальный баланс и качество продуктов С-алкилирования, являются давление, температура, объемная скорость сырья, концентрация кислоты, соотношения изобутан : олефин, кислота : сырье и интенсивность перемешивания сырья с катализатором.

Давление. При сернокислотном жидкофазном С-алкилировании изменение давления не оказывает существенного влияния на процесс. Давление должно ненамного превышать упругость паров углеводородов сырья при температуре катализа. Обычно в реакторах с внутренней системой охлаждения при С-алкилировании изобутана бутиленами поддерживают давление 0,35...0,42 МПа. Если сырье содержит пропан-пропиленовую фракцию, то давление в реакторе несколько повышают.

Температура. При повышении температуры снижается вязкость кислоты и углеводородов и создаются более благоприятные условия для их перемешивания и диспергирования. Это обусловливает большую скорость сорбции углеводородов кислотой и, следовательно, большую скорость всех протекающих реакций. При этом снижаются затраты энергии на перемешивание сырья и катализатора, что улучшает экономические показатели процесса.

Однако повышение температуры выше 15 °С интенсифицирует побочные реакции деструктивного алкилирования, полимеризации и сульфирования углеводородов в большей степени, чем целевую реакцию. При этом увеличивается содержание малоразветвленных алканов, снижается избирательность реакций С-алкилирования, возрастает расход кислоты и ухудшается качество алкилата (рис. 6.9).

Снижение температуры в определенных пределах оказывает благоприятное влияние на селективность реакций, выход и качество алкилата. Лимитирующим фактором при снижении температуры реакции является чрезмерное повышение вязкости кислоты, что затрудняет создание эмульсий с высокой поверхностью раздела фаз.

На практике оптимальный интервал температур при С-алкилировании изобутана бутиленами составляет 5...13 °С, а пропиленом — 10...22 °С. Фтористоводородное С-алкилирование наиболее экономично проводить при отводе тепла реакции охлаждением водой, что соответствует температурному интервалу 25...40 °С.

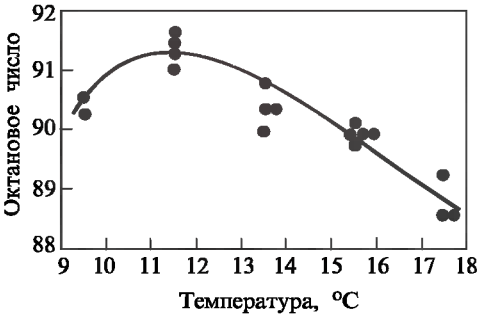


Рис. 6.9. Влияние температуры на октановое число алкилата

Соотношение изобутан : олефин является одним из важнейших параметров С-алкилирования. Избыток изобутана интенсифицирует целевую и подавляет побочные реакции С-алкилирования. Ниже пока-

зано влияние отношения изобутана к бутиленам на выходные показатели сернокислотного С-алкилирования.

Соотношение изобутан : олефин	7:1	5:1	3:1
Выход алкилата (н.к. 177°С), % об	163	160	156
Октановое число алкилата (ОЧММ)	93,5	92,5	91,5

Чрезмерное повышение этого соотношения увеличивает капитальные и эксплуатационные затраты, поэтому поддерживать его выше 10:1 нерентабельно.

Концентрация кислоты. Для С-алкилирования бутан-бутиленовых углеводородов обычно используют серную кислоту, содержащую от 88 до 98% моногидрата. Снижение ее концентрации в процессе работы происходит за счет накопления высокомолекулярных полимерных соединений и воды, попадающей в систему вместе с сырьем. Если концентрация кислоты становится ниже 88%, усиливаются побочные реакции, приводящие к ухудшению качества алкилата (рис. 6.10).

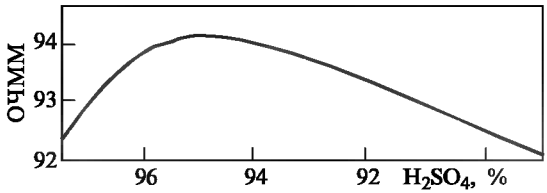


Рис. 6.10. Влияние концентрации серной кислоты на октановое число алкилбензина

Кривая зависимости ОЧММ дебутанизированного алкилбензина, полученного из фракции C_4, от концентрации H_2SO_4 имеет четко выраженный максимум при концентрации 95...96%. При С-алкилировании пропиленом лучше использовать более концентрированную — 100...101%-ю кислоту. Разбавление H_2SO_4 водой более интенсивно снижает активность катализатора, чем разбавление высокомолекулярными соединениями. В этой связи рекомендуется тщательно осушать сырье и циркулирующие в системе углеводороды.

Соотношение серная кислота : сырье характеризует концентрации катализатора и сырья в реакционной смеси. Скорость процесса С-алкилирования в соответствии с законом действующих поверхностей должна описываться как функция от произведения концентраций кислоты и углеводородов на границе раздела фаз (т.е. поверхностных концентраций). Соотношение катализатор : сырье должно быть в оптимальных пределах, при которых достигается максимальный выход алкилата вы-

сокого качества. Оптимальное значение этого отношения (объемного) составляет около 1,5.

Объемная скорость подачи сырья выражается отношением объема сырья, подаваемого в единицу времени, к объему катализатора в реакторе. Влияние этого параметра на результаты С-алкилирования во многом зависит от конструкции реактора и, поскольку процесс диффузионный, от эффективности его перемешивающего устройства. Если перемешивание недостаточно эффективно, возможно, что не вся масса кислоты контактирует с углеводородным сырьем. Экспериментально установлено: при оптимальных значениях остальных оперативных параметров продолжительность пребывания сырья в реакторе — 200...1200 с, что соответствует объемной скорости подачи олефинов 0,3...0,5 $ч^{-1}$.

Промышленные установки сернокислотного С-алкилирования. На отечественных установках применяются реакторы двух типов, отличающиеся способом отвода выделяющегося тепла — охлаждением хладоагентом (аммиаком или пропаном) через теплообменную поверхность и охлаждением за счет испарения избыточного изобутана. В первом случае в алкилаторе-контакторе вертикального или горизонтального типа, снабженном мощной мешалкой, имеются охлаждающие трубы, в которых хладоагент испаряется, и его пары направляются в холодильную установку, где снова превращаются в жидкость.

На современных установках С-алкилирования большой мощности применяют более эффективные реакторы второго типа — горизонтальные каскадные, в которых охлаждение реакционной смеси осуществляется за счет частичного испарения изобутана, что облегчает регулирование температуры. Реактор представляет собой (рис. 6.11) полый горизонтальный цилиндр, разделенный перегородками обычно на пять секций (каскадов) с мешалками, обеспечивающими интенсивный контакт кислоты с сырьем. Бутилен подводят отдельно в каждую секцию, вследствие чего концентрация олефина в секциях очень мала, это позволяет подавить побочные реакции. Серная кислота и изобутан поступают в первую секцию, и эмульсия перетекает через вертикальные перегородки из одной секции в другую. Предпоследняя секция служит сепаратором, в котором кислоту отделяют от угле-

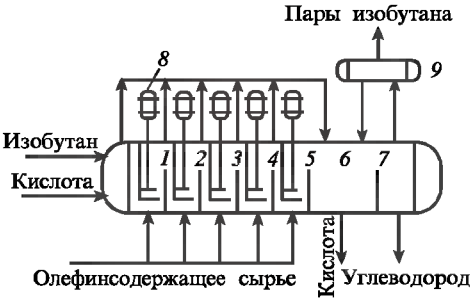


Рис. 6.11. Схема горизонтального каскадного реактора:
1–5 секции реактора; 6, 7 — отстойные зоны; 8 — мешалки; 9 — сепаратор

водородов. Через последнюю перегородку перетекает продукт С-алкилирования, поступающий на фракционирование. Тепло реакции снимают частичным испарением циркулирующего изобутана и полным испарением пропана, содержащегося в сырье. Испарившийся газ отсасывают компрессором и после охлаждения и конденсации возвращают в реакционную зону.

Применение каскадных реакторов, работающих по принципу «автоохлаждения», упрощает и удешевляет установки С-алкилирования, так как позволяет отказаться от хладоагента. Ниже приводим сопоставительные выходные показатели С-алкилирования с двумя типами реакторов.

	Вертикальный контактор	*Каскадный реактор*
Выход легкого алкилата, % мас. от суммарного алкилата (СА)	90...93	93...96
Удельный расход H_2SO_4, кг/м, СА	200...250	60...100
ОЧММ легкого алкилата	90...91	92...95

Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного С-алкилирования представлена на рис. 6.12

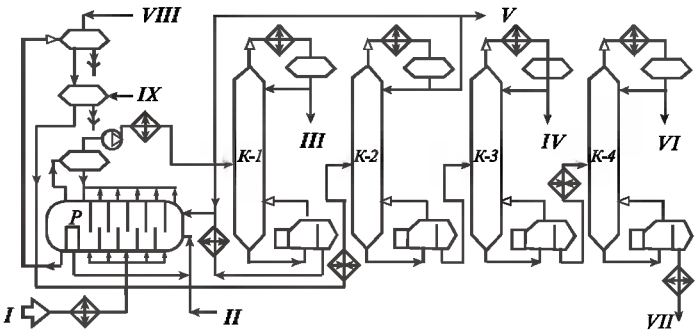


Рис. 6.12. Принципиальная технологическая схема установки сернокислотного С-алкилирования: I — сырье; II — свежая кислота; III — пропан; IV — бутан; V — изобутан; VI — легкий алкилат; VII — тяжелый алкилат; VIII — раствор щелочи; IX — вода

Исходную углеводородную смесь после очистки от сернистых соединений и обезвоживания охлаждают испаряющимся изобутаном в холодильнике и подают пятью параллельными потоками в смесительные секции реактора-алкилатора *Р*; в первую секцию вводят циркулирующую и свежую серную кислоту и жидкий изобутан. Из отстойной секции алкилатора выводят продукты алкилирования, которые после нейтрализации щелочью и промывки водой направляют в колонну *К-2* для отделения циркулируещего изобутана. При некотором избытке в исходном сырье предусмотрен его вывод с установки.

Испарившиеся в реакторе изобутан и пропан через сепаратор-ресивер компрессором через холодильник подают в колонну-депропанизатор *К-1*. Нижний продукт этой колонны — изобутан — через кипятильник и теплообменник присоединяют к циркулирующему потоку изобутана из *К-2*. Нижний продукт колонны *К-2* поступает в колонну дебутанизатор *К-3*, а остаток *К-3* — в колонну *К-4* для перегонки суммарного алкилата. С верха этой колонны отбирают целевой продукт — легкий алкилат, а с низа — тяжелый алкилат, используемый обычно как компонент дизельного топлива.

Технологический режим С-алкилирования

Секция С-алкилирования

Температура, °С	5...15
Давление, МПа	0,6...1,0
Мольное соотношение изобутан : бутилены	(6...12) : 1
Объемное соотношение кислота : сырье	(1,1...1,5) : 1
Объемная скорость подачи олефинов, $ч^{-1}$	0,3...0,5
Концентрация H_2SO_4, по моногидрату	88...99

Секция ректификации

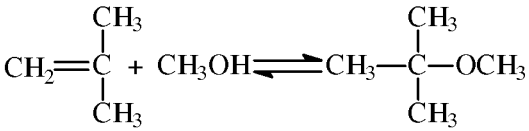
	К-1	*К-2*	*К-3*	*К-4*
Давление, МПа	1,6...1,7	0,7	0,4	0,12...0,13
Температура, °С:				
верха	40...45	45...50	45...50	100...110
низа	85...100	95...100	130...140	200...220
Число тарелок	40	80	40	20

Материальный баланс С-алкилирования определяется составом перерабатываемого сырья. Ниже приводится материальный баланс С-алкилирования смеси бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций:

	Взято, % мас.	*Получено, % мас.*
Пропан	6,8	6,3
Пропилен	19,7	0,0
Изобутан	49,5	2,1
Бутилены	19,8	0,0
н-Бутан	4,2	4,5
Легкий алкилат (н. к. – 195 °С)	—	83,1
Тяжелый алкилат (> 195 °С)	—	3,0
Потери	—	1,0
Всего	100	100

6.7.2. *Каталитическое О-алкилирование метанола изобутиленом*

Назначение процесса — производство высокооктанового кислородсодержащего компонента автобензина О-алкилированием метанола изобутиленом [4]:



Целевой продукт процесса — метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ) — имеет следующие свойства:

Плотность, ρ_4^{20}	0,7405
Температура, °С:	
кипения	55,2
замерзания	–108,6
Теплота испарения, кДж/к	342,3
Октановое число:	
исследовательский метод	115...135
моторный метод	98...101

МТБЭ, по сравнению с алкилатом, обладает более высоким октановым числом и низкой температурой кипения, что в совокупности позволяет повысить октановое число преимущественно головных фракций базового бензина, тем самым и равномерность распределения детонационной стойкости по его фракциям.

В товарные автобензины МТБЭ добавляют в количестве 5...15%. Эфирсодержащие бензины характеризуются дополнительно таким достоинством, как большая полнота сгорания и меньшая токсичность выхлопных газов.

Для промышленного производства этого эффективного октаноповышающего компонента бензинов имеются достаточно широкие ресурсы метанола, получаемого из ненефтяного сырья (угля или древесины),

---

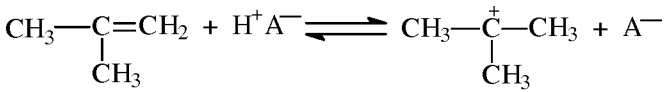
[4] О-алкилированием принято называть реакции введения алкильной группы по углерод-кислородной связи органического вещества. В то же время реакцию синтеза МТБЭ можно отнести и к разновидности реакций этерификации — образованию простых или сложных эфиров из спиртов и органических кислот (изобутен обладает слабой кислотностью, равной 3,0 по Гаммету).

а также изобутена на тех НПЗ, где имеются установки каталитического крекинга или пиролиза (после удаления из пирогаза диенов).

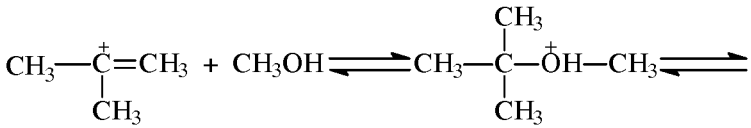
Первая промышленная установка производительностью 100 тыс. т/год по МТБЭ была пущена в 1973 г. в Италии. Затем аналогичные установки были введены в эксплуатацию в ФРГ в 1976 г. и США в 1980 г. С тех пор мировое производство МТБЭ непрерывно возрастало, особенно интенсивно в США, где нефтепереработка характеризуется исключительно высокой насыщенностью процессами каталитического крекинга. Производство МТБЭ в 1990 г. составило в мире 7,5 млн т, в том числе в США – около 1,5 млн т.

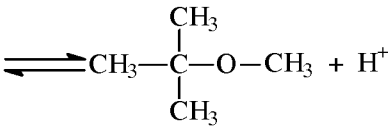
Теоретические основы. Реакция синтеза МТБЭ из изобутилена и метанола протекает, как и С-алкилирование, по цепному карбений-ионному механизму с выделением 66 кДж/моль тепла, а ее равновесие смещается вправо при повышении давления и снижении температуры.

1. Первой стадией О-алкилирования метанола изобутеном является протонирование последнего гидрид-ионом кислотного катализатора:



2. Образовавшийся третичный бутеновый карбениевый ион вступает в реакцию с метанолом (при его избытке):





3. Образовавшийся протон далее реагирует с изобутеном, как и в стадии 1.
4. Причиной обрыва цепи может стать возврат протона к катализатору

Помимо основной целевой реакции О-алкилирования, при синтезе МТБЭ протекают следующие побочные реакции:

— димеризация изобутена с образованием изооктилена;
— гидратация изобутилена водой, содержащейся в исходном сырье с образованием изобутилового спирта;

— дегидроконденсация метанола с образованием диметиловогоэфира:

$$2CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O;$$

— если в углеводородном сырье содержится изоамилен, то при его О-алкилировании с метанолом образуется третичный амиловый эфир (ТАЭ);
— если в метаноле содержится этанол, то образуется этил-*трет*-бутиловый эфир (ЭТБЭ) и т. д.

Катализаторы О-алкилирования. Из предложенных гомогенных (серная, фосфорная, борная кислоты) и гетерогенных (оксиды алюминия, цеолиты, сульфоугли и др.) кислотных катализаторов в промышленных процессах синтеза МТБЭ наибольшее распространение получили сульфированные ионообменные смолы. В качестве полимерной матрицы сульфокатионов используются полимеры различного типа: поликонденсационные (фенолформальдегидные), полимеризационные (сополимер стирола с дивинилбензолом), фторированный полиэтилен, активированное стекловолокно и некоторые другие. Самыми распространенными являются сульфокатиониты со стиролдивинилбензольной матрицей двух типов: с невысокой удельной поверхностью около 1 $м^2/г$ (дауэкс-50, КУ-2) и макропористые с развитой удельной поверхностью (20...400 $м^2/г$), такие как амберлист-15, КУ-23 и др. Основные трудности, возникающие при использовании сульфокатионитов в промышленном синтезе МТБЭ, связаны с большим гидродинамическим сопротивлением катализаторного слоя. С целью получения необходимой совокупности катализирующих, массообменных и гидродинамических свойств разработан отечественный (в НИИМСК) высокоэффективный формованный ионитный катализатор КИФ-2, имеющий большие размеры гранул и высокую механическую прочность:

Насыпная плотность, $г/см_3$	0,55
Внешний вид	Цилиндрические гранулы от темно-серого до черного цвета
Размер гранул	d = 4...6 мм, l = 6...10 мм
Массовая доля влаги, %	50...60
Массовая доля свободной H_2SO_4, не более	0,3

Кализатор КИФ-2 характеризуется достаточно высокой активностью, продолжительным сроком службы, удобными размерами и формой гранул, позволяющей использовать его одновременно как ректифика-

ционную насадку. Сочетание реактора с ректификацией в одном реакционно-ректификационном аппарате позволяет:

— обеспечить практически полную конверсию за счет исключения термодинамических ограничений путем непрерывного вывода целевого продукта из зоны реакции [5];
— проводить процесс при более низком давлении и более эффективно использовать тепло реакции для проведения процессов ректификации непосредственно в реакторе, снижая энергоемкость процесса;
— упростить аппаратурное оформление и значительно сократить металлоемкость процесса и др.

Сырье. В качестве углеводородного сырья в процессах синтеза МТБЭ наибольшее применение получила бутан-бутиленовая фракция (ББФ) двух процессов — каталитического крекинга и пиролиза. Примерный состав этих фракций следующий (в % мас.):

Компонент	*ББФ каталитического крекинга*	*ББФ пиролиза после очистки от бутадиена*
ΣC_3	1,9	< 1,0
Изобутан	32,0	2,0
н-Бутан	10,0	12,0
Бутен-1 + бутен-2	44,4	37,0
Изобутилен	10,0	48,0
ΣC_5	1,7	< 0,1

Ресурсы изобутилена для производств МТБЭ можно увеличить за счет *н*-бутана, содержащегося в попутных нефтяных газах или газоконденсатах, используя процессы дегидрирования и последующей изомеризации бутиленов. Источником изобутиленов могут стать газы термодеструктивных или нефтехимических процесов, в частности производств изобутилового спирта.

Вторым сырьевым реагентом процесса синтеза МТБЭ является метанол марки А (по ГОСТ 2222–78), имеющий следующие свойства:

Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Плотность, г/см^3	0,92

[5] При удалении из реакционной системы изобутен + метанол МТБЭ продукта реакции МТБЭ скорость обратной реакции деалкилирования в результате снижения концентрации МТБЭ существенно замедляется, а скорость О-алкилирования, наоборот, возрастает. Это означает, что в реакционно-ректификационном аппарате по существу протекает необратимая реакция изобутен + метанол → МТБЭ.

Температура кипения	64...65,5
Массовая доля, % мас.:	
метанола	99,92
воды	0,05
свободных кислот (в пересчете на муравьиную кислоту)	0,015
альдегидов и кетонов (в пересчете на ацетон)	0,003
этилового спирта	0,0001

Основы управления процессом О-алкилирования метанола изобутиленом. Важными оперативными параметрами, влияющими на выход и качество МТБЭ, являются температура, давление, объемная скорость подачи сырья и соотношение метанол : изобутен. Закономерность влияния этих параметров на синтез МТБЭ примерно идентична влиянию их на процесс С-алкилирования изобутана бутенами. Ниже приводим оптимальные пределы режимных параметров синтеза МТБЭ:

Температура в зоне реакции, °С	60...70
Давление, МПа	0,7...0,75
Объемная скорость подачи ББФ каталитического крекинга, ч–1	1,5
Мольное соотношение метанол : изобутан	4 : 1

При этих условиях в ректификационно-реакторном аппарате конверсия изобутилена составляет 99,5 % мас.

Технологическая схема отечественной установки О-алкилирования метанола изобутеном представлена на рис. 6.13.

Процесс синтеза МТБЭ осуществляется в ректификационно-реакционном аппарате, состоящем из средней реакторной зоны, разделенной на три слоя катализатора, и верхней и нижней ректификационных зон с двумя тарелками в каждой. На установке имеются два таких аппарата: на одном из них после потери активности катализатора (через 4000 ч работы) осуществляется предварительная очистка исходной сырьевой смеси от серо- и азотсодержащих примесей, а также для поглощения катионов железа, присутствующих в рециркулирующем метаноле вследствие коррозии оборудования. Таким образом, поочередно первый аппарат работает в режиме форконтактной очистки сырья на отработанном катализаторе, а другой – в режиме синтеза МТБЭ на свежем катализаторе. Катализатор после выгрузки из форконтактного

аппарата (на схеме не показан) не подвергают регенерации (направляют на захоронение).

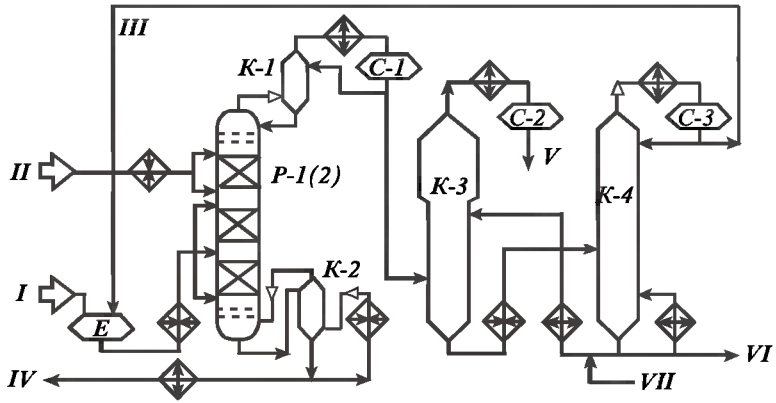


Рис. 6.13. Принципиальная технологическая схема установки получения метил-*трет*-бутилового эфира:
I — сырье (бутан-бутиленовая фракция); II — свежий метанол; III — циркулирующий метанол; IV — метил-*трет*-бутиловый эфир; V — отработанная бутан-бутиленовая фракция; VI — сброс воды; VII — раствор щелочи

Исходная бутан-бутиленовая фракция с установки каталитического крекинга, подвергнутая демеркаптанизации, и циркулирующий метанол через емкость Е поступают в верхнюю часть реактора форконтактной очистки. Очищенная смесь после нагрева в теплообменнике до 60 °С поступает в зону синтеза под каждый слой катализатора *Р-1* (2). В верхнюю часть реакционной зоны во избежание перегрева катализатора подается также подогретый в теплообменнике до 50...60 °С свежий метанол.

Жидкие продукты реакции, состоящие из МТБЭ с примесью метанола и углеводородов, выводят из куба *Р-1 (2)* и направляют на сухую отпарку примесей в отпарную колонну *К-2*, снабженную паровым кипятильником. Целевой продукт — МТБЭ — выводят с куба *К-2* и после теплообменников и холодильников откачивают в товарный парк.

Паровая фаза *Р-1 (2)*, состоящая из отработанной ББФ, метанола и следов МТБЭ, поступает на конденсацию МТБЭ в колонну *К-1*, являющуюся по существу конденсатором смешения. Конденсированный МТБЭ возвращают на верхнюю тарелку *Р-1 (2)* в качестве холодного орошения.

С верха *К-1* отводят несконденсировавшиеся пары отработанной ББФ и метанола, которые после охлаждения и конденсации в холодильниках поступают в емкость-сепаратор *С-1*.

Разделение конденсата в *С-1* на отработанную ББФ и метанол осуществляют экстракцией последнего водой в экстракторе *К-3* (при температуре 40 °С и давлении 0,9 МПа). Отработанную ББФ, выводимую с верха *К-3*, после охлаждения в холодильниках давлением системы направляют в товарный парк и далее для последующей переработки (например, на С-алкилирование).

Отгонку циркуляционного метанола от воды производят в ректификационной колонне *К-4* при давлении 0,02...0,06 МПа и температуре в кубе 120 °С и верха колонны ≈ 70 °С. Метанол, выводимый с верха *К-4*, охлаждают и конденсируют в воздушных и водяных конденсаторах-холодильниках и собирают в рефлюксной емкости *С-3*. Часть метанола подают в качестве холодного орошения *К-4*, а остальную часть — в емкость *Е*.

Воду, выводимую из куба *К-4*, после охлаждения в теплообменнике и холодильнике направляют в экстрактор *К-3* для отмывки метанола от отработанной ББФ.

Материальный баланс установки синтеза МТБЭ следующий, % мас:

Взято:		*Получено:*	
ББФ,	95,0	МТБЭ	14,0
в т. ч. изобутилен	10,0	Отработанная ББФ,	85,0
		в т. ч. изобутилен	0,05
Свежий метанол	5,0	Потери	1,0
Итого	*100*	*Итого*	*100*

6.8. Оборудование каталитических процессов переработки нефтяного сырья

6.8.1. Реакторы установок каталитического крекинга

Процесс каталитического крекинга основан на применении катализаторов, ускоряющих реакции; он протекает при температуре 450...500 °С и давлении 0,05...0,15 МПа. Сырьем являются керосиновые и соляровые дистилляты и остаточные продукты (мазут и др.). Процесс предназначен для получения высокооктановых бензинов, газов и газойля.

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах применяют два типа установок каталитического крекинга:

— установки, на которых процесс химического превращения (крекинг сырья) и регенерации катализатора осуществляется в сплошном слое катализатора (катализатор шариковый);

— установки, на которых те же процессы происходят в псевдоожиженном, или кипящем, слое катализатора (катализатор порошкообразный).

На установках с циркулирующим катализатором процесс протекает в аппаратах шахтного типа, через которые непрерывным потоком сверху вниз движутся шарики катализатора диаметром 3...5 мм. В прямоточных реакторах катализатор и сырье контактируют, двигаясь прямотоком. Реакторный блок каждой установки состоит из реактора, регенератора и системы транспорта катализатора.

Наибольшее распространение получают установки с порошкообразным или микросферическим катализатором. Режим кипящего слоя позволяет упростить конструкцию реакционных аппаратов и систему транспорта катализатора.

В нефтехимической промышленности широкое применение получили сменно-циклические реакционные процессы с твердым катализатором, который одновременно используется и в качестве теплоносителя.

Особенностью этих процессов (примером может служить каталитический крекинг) являются сравнительно быстрое отравление катализатора из-за отложений на его поверхности кокса и необходимость периодической регенерации катализатора путем выжига кокса. Проведение химической реакции и регенерации катализатора может быть осуществлено в одном и том же периодически переключающемся аппарате или в двух различных аппаратах – реакторе и регенераторе. В первом случае катализатор неподвижен, а для обеспечения непрерывности работы установки сооружается два или большее число аппаратов. В то время как один аппарат используется как реактор, в другом осуществляется регенерация катализатора; затем аппараты взаимно переключаются. Во втором случае катализатор непрерывно перемещается из реактора, где осуществляется нефтехимический процесс, в регенератор, где с катализатора выжигается кокс. После регенерации катализатор поступает в реактор. В процессе регенерации температура катализатора повышается, он аккумулирует часть выделившегося тепла, которое в дальнейшем целиком или частично используется на осуществление эндотермической реакции, что приводит к понижению температуры катализатора. В этом случае катализатор одновременно используется и как теплоноситель. В процессе регенерации выделяется значительное количество тепла, часть которого отводится и используется, например, для получения водяного пара.

Реакторные блоки каталитических процессов с движущимся катализатором, включающие реактор, регенератор и систему транспорта катализатора, по взаимному расположению аппаратов и схемам цир-

куляции катализатора подразделяются на установки с одно- и двукратным подъемом катализатора.

Для схем с однократным подъемом катализатора используются два варианта – реактор располагают над регенератором или регенератор над реактором. При прочих равных условиях схемы с однократным подъемом катализатора отличаются большей высотой установки. Так, для установки каталитического крекинга с гранулированным катализатором высота реакторного блока при двукратном подъеме составляет 60...70, а при однократном 80...100 м.

6.8.1.1. Аппараты установок с циркулирующим шариковым катализатором

Реакторы. Прямоточные реакторы установок крекинга с шариковым катализатором имеют шесть характерных зон, каждая из которых выполняет определенную функцию (рис. 6.14).

Из верхнего бункера через стояк катализатор самотеком поступает в верхнее распределительное устройство, представляющее собой цилиндрическую обечайку. Оно предназначено для равномерного распределения потока катализатора в зоне реакции аппарата и с этой целью снабжено распределительными трубами, изогнутыми таким образом, чтобы нижние концы их были расположены по трем или четырем концентрическим окружностям, равномерно по сечению реакционной зоны. Такая конструкция позволяет изменять объем указанной зоны путем наращивания длины труб установкой специальных труб-удлинителей. В сборник катализатора подают инертный газ, создающий затвор и предотвращающий унос продуктов реакции.

В зоне ввода сырья обеспечивается равномерное распределение его по сечению реакционной зоны. Конструкция этой зоны зависит от качества и состояния сырья, поступающего в аппарат. Необходимо, чтобы шарики катализатора равномерно опыливались жидкой фазой сырья.

При работе на облегченном сырье подача его в пространство над устройством для распределения катализатора осуществляется через два штуцера в верхнем сферическом днище корпуса реактора.

В случае тяжелого сырья такая конструкция ввода может привести к закоксовыванию верхней части аппарата, поэтому трубы распределительного устройства защищают от контакта с сырьем завесой из катализатора. Для этого распределитель сырья помещают посредине, под средним конусным распределителем катализатора (рис. 6.15).

Реакции каталитического крекинга происходят в пустотелой части аппарата, называемой реакционной зоной, и сопровождаются поглоще-

нием тепла. Поэтому температура катализатора и реакционной смеси при их прямоточном движении снижается. Прямоток позволяет использовать избыточное тепло регенерированного катализатора для нагрева и испарения сырья, предотвращая в то же время перегрев паров продуктов реакции. Объем реакционной зоны должен быть таким, чтобы время контакта паров сырья с катализатором было достаточным для достижения заданной глубины крекинга. Ниже реакционной зоны расположена зона отделения продуктов реакции и паров неразложившегося сырья от катализатора. Сепарационное устройство (рис. 6.16) состоит из тарелки (трубной решетки), в которую вмонтированы трубы для вывода паров продуктов реакции (газосборные трубы) и для ввода катализатора (переточные трубы).

Жесткость тарелки обеспечивается ребрами, выполненными из листовой стали. Чтобы избежать спуска катализатора через щели, тарелку по периферии снабжают уплотнением из асбестового шнура.

По переточным трубам, приваренным заподлицо с тарелкой, закоксованный катализатор поступает вниз в зону отпарки. Газосборные трубы выступают по обе стороны тарелки и подвешиваются вверху за поперечные балки. На всем участке над тарелкой эти трубы снабжены отверстиями для выхода паров продуктов реакции из

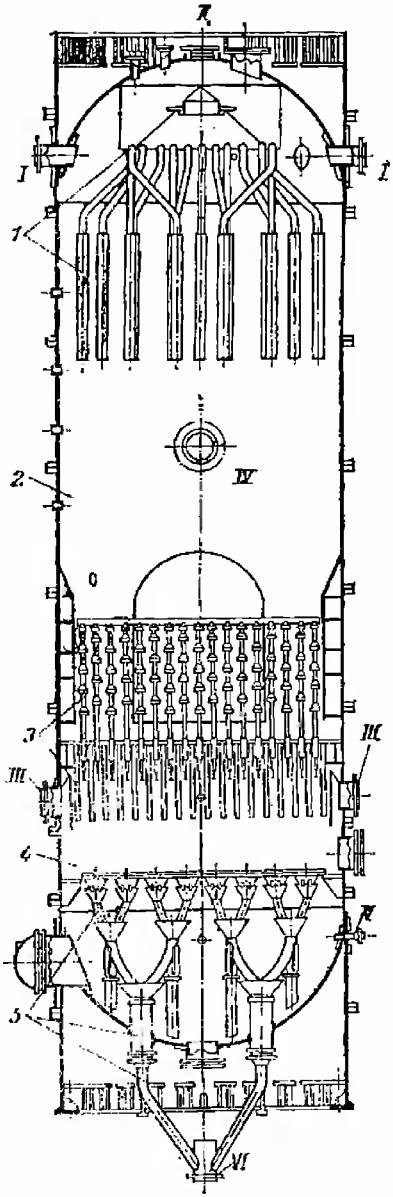


Рис. 6.14. Реактор установки крекинга с шариковым катализатором:
I — ввод сырья; II — ввод катализатора; III — вывод продуктов реакции; IV — вывод катализатора; V — ввод водяного пара; 1 — распределительное устройство; 2 — реакционная зона; 3 — сепарационное устройство; 4 — зона отпарки; 5 — сборное выравнивающее устройство

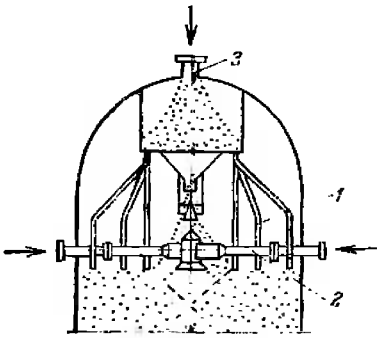


Рис. 6.15. Узел ввода тяжелого сырья и катализатора:
1 — трубы распределительного устройства; 2 — ввод сырья; 3 — ввод катализатора

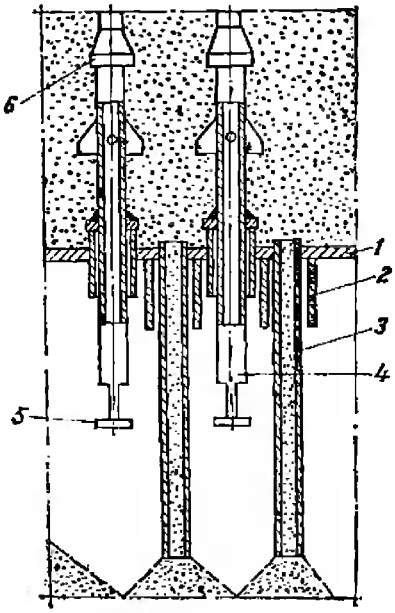


Рис. 6.16. Сепарационное устройство реактора:
1 — тарелка; 2 — ребро жесткости; 3 — труба для вывода катализатора; 4 — труба для вывода паров; 5 — отбойник; 6 — «колокольчик»

слоя катализатора. Над отверстиями на трубах установлены так называемые колокольчики — конические колпачки. Пары сначала поступают под «колокольчик», затем через отверстия проваливаются в трубы и из них отводятся в пространство под решеткой. Число «колокольчиков» должно быть таким, чтобы не происходил унос катализатора.

Газосборные трубы будут работать равномерно по всей высоте при одинаковых гидравлических сопротивлениях паров, проходящих через отверстия, поэтому под нижними колпачками число отверстий больше, чем под верхними. К открытым концам газосборных труб под тарелкой приваривают отбойники, изменяющие направление паров.

Пары продуктов реакции выводят из аппарата по двум штуцерам, приваренным к его корпусу. Внутри реактора перед этими штуцерами монтируют отбойные листы, погруженные в слой катализатора и предотвращающие его унос с парами.

Зона отпарки представляет собой полую часть аппарата, где осуществляется отпарка углеводородов с поверхности катализатора. Для этого слой катализатора продувают водяным паром, движущимся противотоком. Часть его вместе с катализатором отводится вниз, попадает в выводной стояк и создает гидравлический затвор.

Катализатор необходимо удалять из реактора равномерно по всему поперечному сечению. Для этого аппа-

рат снабжают нижним распределительным устройством, собирающим катализатор в один узкий поток для транспортировки в регенератор.

Сборное выравнивающее устройство, показанное на рис. 6.14, состоит из трех ярусов. Из 60 воронок верхнего яруса катализатор собирается сначала в 16 воронок второго яруса, откуда попадает в четыре воронки третьего яруса и далее по штуцерам на нижнем днище реактора выводится к сборнику стояка. Воронки верхнего яруса сверху закрыты перфорированной крышкой, что еще больше увеличивает равномерность поступления катализатора в каждую воронку. Все воронки опираются на балки и крепятся болтами. Между ярусами воронки соединяются прямыми и гнутыми трубами. Прямые трубы подвергаются меньшему износу, а гнутые обеспечивают более равномерный вывод катализатора и его лучшую сохранность. Обязательным условием движения катализатора является наклон труб под некоторым углом, который для шарикового алюмосиликатного катализатора должен быть не менее 45°.

Реакторы работают при высоких температурах, определяемых температурой катализатора, вводимого через верхний стояк (600...660 °С). Поэтому корпуса реакторов изготовляют из легированной стали марки 1Х18Н9Т или биметалла 12МХ+08Х13, а все внутренние устройства — из сталей марок 1Х18Н9Т или 08Х13.

Корпус реактора должен быть рассчитан на прочность с учетом рабочего давления и горизонтальной составляющей давления слоя катализатора на стенки аппарата.

После определения толщины стенки аппарата по расчетному давлению обязательна проверка на ветровую и сейсмическую нагрузки.

Регенераторы. Регенераторы служат для восстановления (регенерации) отработанного катализатора. Для этого необходимо выжечь кокс, покрывший поверхность катализатора. Температура катализатора после выжигания кокса очень высока, поэтому до подачи в реактор его охлаждают до 500...560 °С.

Кокс выжигают подачей в слой закоксованного катализатора горячего воздуха, нагреваемого в специальных топках под давлением до температуры 500 °С. Чем больше количество и выше температура воздуха, тем интенсивнее выжигание. Процесс сопровождается выделением большого количества тепла и, следовательно, повышением температуры среды. Для регулирования параметров процесса избыточное тепло отнимают пароводяной смесью (соотношение пара и воды 1 : 5), циркулирующей в змеевике, который помещают в слое регенерируемого катализатора.

Регенерация катализатора происходит при движении его в аппарате сверху вниз поочередно в нескольких зонах, одинаковых по конструк-

ции и назначению. В каждой зоне имеются устройства для ввода воздуха и вывода дымовых газов, а также змеевик, по которому движется охлаждающая смесь. Число зон зависит от кратности циркуляции катализатора. В каждой зоне выжигают часть кокса и перед поступлением в следующую зону катализатор охлаждают. Скорость слоя катализатора в регенераторе не должна превышать 0,25 м/с, чтобы предотвратить значительный механический износ футеровки и внутренних устройств.

Регенератор представляет собой цилиндрический или прямоугольного сечения аппарат. Вследствие высокой температуры среды (до 700 °С) корпус регенератора, изготовляемый из стали марки Ст3, изнутри футеруют огнеупорной кладкой в один кирпич (толщиной 250 мм). Между футеровкой и стенкой корпуса прокладывают тепловую изоляцию (листовой асбест). К стенкам корпуса приваривают полки, поддерживающие кладку (рис. 6.17), которые снабжены вырезами для восприятия температурных деформаций. С той же целью зазоры между полками и нижним слоем футеровки заполняют асбестовым шнуром. Внутренние устройства регенератора выполняют из стали марки 1Х18Н9Т.

На рис. 6.18 представлена конструкция сварного вертикального регенератора квадратного сечения с пятью зонами выжигания. Верхнее распределительное устройство, выполненное из труб, вынесено за аппарат и установлено над ним. Нижнее распределительное устройство, как и в реакторе, состоит из нескольких ярусов сборных воронок. Над первым рядом воронок расположена колосниковая решетка, которая способствует измельчению комков спекшегося катализатора. Скорость движения катализатора регулируют шибером, установленным на общем выводе катализатора из регенератора.

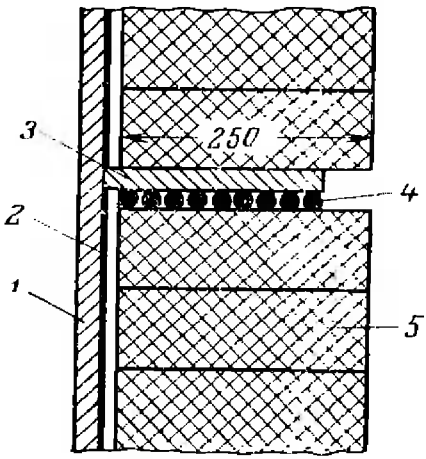


Рис. 6.17. Футеровка регенератора:
1 — корпус аппарата; 2 — асбестовая изоляция; 3 — опорная полка; 4 — асбестовый шнур; 5 — кирпич

В некоторых конструкциях регенераторов выравнивающие устройства потока катализатора делают выносными, т. е. устанавливают под корпусом аппарата.

Корпус регенератора рассчитывают на избыточное рабочее давление (0,01 МПа) и на давление от катализатора. Для большей прочности

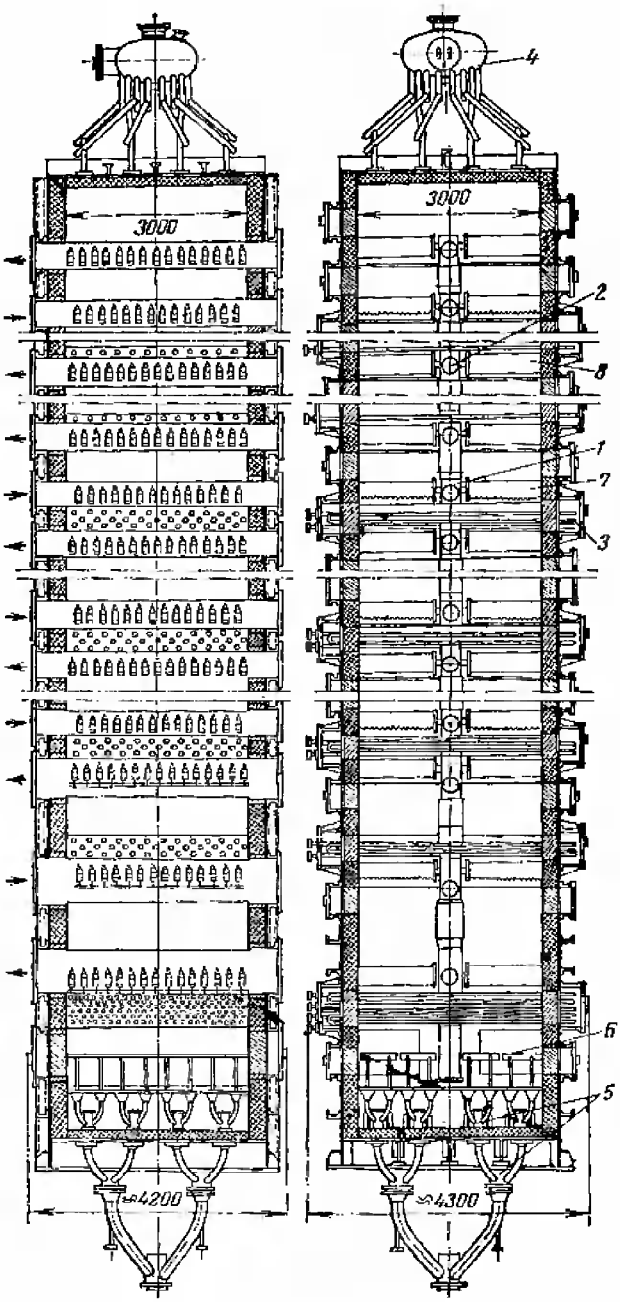


Рис. 6.18. Регенератор установки каталитического крекинга с шариковым катализатором:
1 — коллектор ввода воздуха; 2 — коллектор вывода дымовых газов; 3 — охлаждающие змеевики; 4 — распределительное устройство; 5 — сборное выравнивающее устройство; 6 — колосниковая решетка; 7 — воздухораспределительный короб; 8 — газосборный короб

корпус регенератора опоясывают горизонтальными и вертикальными ребрами из двутавровых балок или швеллеров.

Все зоны выжигания (или регенерации) снабжены системами для равномерного распределения воздуха по сечению аппарата, а также сбора и вывода дымовых газов. Кроме того, они оборудованы охлаждающим змеевиком. Поверхность охлаждающих змеевиков зависит от расположения зоны выжигания. Например, в верхней части регенератора, где температура катализатора в начальной стадии процесса низкая, змеевик отсутствует; внизу же, где регулируется температура выводимого из аппарата сильно нагретого катализатора, поверхность змеевика наибольшая.

Конструкция системы распределения воздуха и сбора газов должна быть разборной и легко воспринимать температурные деформации. Воздух подается в регенератор и газы отводятся из него через центрально расположенные коробчатые коллекторы. В обе стороны от аппарата отходят подвижно соединенные с ним открытые снизу короба, которые по периферии опираются на корпус. Короба газосборного устройства должны быть такими, чтобы вместе с газом через них не уносился катализатор.

Подаваемый в аппарат воздух движется прямотоком или противотоком с катализатором, в зависимости от расположения коллектора по отношению к газосборному устройству. Весьма ответственным узлом является соединение воздушного или газосборного коллектора со штуцерами корпуса регенератора, осуществляемое свободным ниппелем, введенным внутрь центрального коллектора.

Воздухораспределительные и газосборные устройства, состоящие из коробов с открытым дном и центрального коробчатого коллектора, имеют следующие недостатки:

— только 40 % площади сечения аппарата используется для сепарации газа, поэтому скорость его искусственно снижают, чтобы предотвратить унос катализатора;
— не обеспечивается достаточно равномерное распределение воздуха по сечению регенератора;
— трудно достигается необходимая герметичность крепления элементов.

На рис. 6.19 приведены более совершенные конструкции газосборных устройств. Так, на рис. 6.19*а* газосборные короба пронизывают все сечение аппарата и своими открытыми концами собирают газ в кольцевой камере, откуда он отводится через штуцера. Конструкция, показанная на рис. 6.19*б*, отличается ложным днищем с переточными трубами.

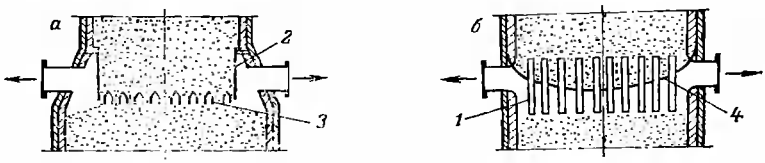


Рис. 6.19. Газосборные устройства:
а — с кольцевым фартуком; б — с внутренним днищем; 1 — перепускная труба; 2 — кольцевой фартук; 3 — короб; 4 — внутреннее днище

Для распределения воздуха применяют также трубный коллектор с перфорированными лучами, равномерно распределенными по сечению регенератора.

Змеевики для охлаждающей смеси изготовляют в виде бесшовных труб размерами 60×5 мм из сталей марок 1Х18Н9Т или 15Х5М. Трубы соединяют в змеевики сваркой с помощью гнутых двойников, расстояние между которыми составляет 150 мм. Зазоры между смежными элементами в регенераторе должны обеспечивать по всему сечению равномерное движение катализатора, не нарушаемое местными сужениями. Для этого, в частности, необходимо, чтобы желобы коллекторов находились на расстоянии не менее 60 мм один от другого.

Змеевики работают при температуре 230 °С и давлении 3 МПа. Чтобы не происходило расслаивания охлаждающей пароводяной смеси, скорость ее в трубном змеевике должна быть не ниже 0,7 м/с. Ряды змеевиков самостоятельно соединены с приемным и распределительным коллекторами смеси. Благодаря этому в случае необходимости можно выключить из системы тот ряд, в котором обнаружена неплотность. В корпусе аппарата приварены специальные несущие балки, на которые опираются ряды змеевиков.

Конструкция и способ изготовления реакционных аппаратов должны обеспечивать прочность катализатора, стенок корпусов и катализатопроводов. Поверхности, по которым скользит катализатор, должны быть гладкими, сварные швы — высококачественными и зачищенными. Футеровку иногда защищают обшивкой из листовой стали. Особенно опасны участки с крутыми изгибами (переточные трубы и др.).

6.8.1.2. Аппараты установок с кипящим (псевдоожиженным) слоем пылевидного катализатора

Установки каталитического крекинга с кипящим слоем пылевидного или микросферического катализатора работают на синтетическом или естественном активизированном алюмосиликатном катализаторе, размер частиц которого 20...80 мкм.

Преимуществами данного вида крекинга по сравнению с крекингом, в котором используют шариковый катализатор, являются:

— возможность простого регулирования в широких пределах степени превращения сырья и циркуляции катализатора;
— интенсивное перемешивание в реакторе и регенераторе, исключающее местные перегревы и обеспечивающее высокие коэффициенты теплопередачи;
— меньшие энергетические затраты на транспорт катализатора;
— более простые конструкции основных аппаратов.

Особенностью процесса является то, что крекинг и регенерация протекают в кипящем слое катализатора, т. е. в слое взвешенных мелких частиц его, находящихся в постоянном движении. Кипящий слой образуется при пропускании газов через слой катализатора. Если скорость газов достаточна, частицы катализатора, отрываясь от слоя, начинают хаотически перемещаться. Интенсивность движения частиц и, следовательно, размеры пор между ними определяются скоростью газов. Чем больше скорость, тем больше высота кипящего слоя при одинаковом объеме спокойного катализатора. Пылевидный катализатор в слое становится подвижным подобно жидкости, поэтому такой слой называют также псевдоожиженным.

Дальнейшее увеличение скорости может привести к режиму пневмотранспорта, т. е. к уносу катализатора. При снижении скорости плотность кипящего слоя увеличивается, объем уменьшается, и катализатор может прийти в спокойное состояние, при котором пары или газы проходят через пустоты между его частицами, не перемещая их и не перемешивая слоя (такой режим создается, например, в стояках реакторов и регенераторов).

Крекинг в псевдоожиженном слое протекает при температуре 460...510 °С и избыточном давлении до 0,18 МПа. Скорость потока катализатора в кипящем слое составляет 0,3...0,75 м/с, причем в 1 $м^3$ смеси содержится 400...660 кг катализатора.

Установки крекинга с кипящим слоем катализатора работают по следующей принципиальной технологической схеме. Нагретое до 400 °С сырье смешивают с горячим восстановленным катализатором, ссыпающимся из регенератора через стояк, и направляют смесь в реактор. Поток катализатора, паров сырья и воды равномерно распределяется по сечению аппарата, в котором поддерживают определенную высоту и температуру кипящего слоя. Смесь паров углеводородов, полученных в результате реакции, водяных паров и уносимых с ними частиц катализатора, не осевших в отстойной зоне реактора (пустотелой части ап-

парата), поступает в циклонные сепараторы. В циклонах улавливается катализаторная пыль, возвращаемая по стояку в кипящий слой. Пары из сепараторов направляют в ректификационную колонну.

Закоксованный катализатор из реактора подают в регенератор, где также поддерживается кипящий слой соответствующей высоты. В этом слое происходит выжигание кокса воздухом при температуре 580...650 °С. Температуру регулируют путем отбора избыточного тепла установленными в кипящем слое змеевиками пароперегревателя. Регенерированный катализатор вновь направляют в реактор.

Схема реакторного блока определяется взаимным расположением реактора и регенератора, а также системой подачи (транспорта) в них катализатора. От выбранной схемы блока зависит давление в этих аппаратах. Различают четыре основные схемы реакторного блока.

1. Схема с двукратным подъемом катализатора, когда регенератор расположен выше реактора, а катализатор транспортируется в разбавленной фазе. Процесс осуществляется при избыточном давлении 0,15...0,3 МПа в реакторе и 0,5...1,0 МПа — в регенераторе. Регенератор размещают на такой высоте по отношению к реактору, чтобы вес катализатора в спускном стояке обеспечивал преодоление давления в реакторе. При этом условии катализатор транспортируется непрерывно.
2. Схема с двукратным подъемом катализатора при расположении реактора и регенератора на одном уровне. Реакторный блок работает при одинаковом давлении в обоих аппаратах, что приводит к увеличению расхода энергии на сжатие воздуха.
3. Схема с расположением реактора и регенератора на одном уровне. Катализатор транспортируется в плотной фазе под действием разности весов в нисходящей и восходящей ветвях с учетом столба катализатора внутри аппаратов. Количество циркулирующего катализатора регулируют изменением плотности его в подъемных стояках, для чего варьируют количество подаваемого в стояки водяного пара или воздуха.
4. Схема с соосным расположением реактора и регенератора и однократным подъемом катализатора в разбавленной фазе. По этой схеме реактор может быть размещен над регенератором или под ним в одном блоке.

Недостаток крекинга в кипящем слое заключается в том, что из-за интенсивного перемешивания сырье в реакторе смешивается с продуктами реакции, а восстановленный катализатор в регенераторе – с закоксованным катализатором, т. е. отсутствуют противоток и более

полная регенерация и обработка катализатора. Поэтому в реакционных устройствах кипящий слой разделен на несколько секций с ограниченным смешением газовой фазы и катализатора в каждой секции.

Реакторы современных установок крекинга с кипящим слоем катализатора представляют собой вертикальные цилиндрические аппараты с коническими или полушаровыми днищами диаметром 2500...12000 мм, высотой до 27000 мм. Температура среды в работающем реакторе обычно составляет 450...480 °С. Корпус аппарата изготовляют из углеродистой стали или биметалла.

На рис. 6.20 приведена схема реактора, в котором обозначены пять характерных зон: распределения смеси паров сырья и катализатора, реакционная, отстаивания, циклонов и отпарки.

На рис. 6.21 представлена конструкция реактора с такими же характерными рабочими зонами. Он представляет собой цилиндрический аппарат, закрытый сверху и снизу коническими днищами. Диаметр аппарата 5350 мм, высота 26400 мм. Корпус аппарата внутри изолирован шлаковатой и покрыт футеровкой из огнеупорного кирпича, облицованной листовой сталью. Верхнее днище реактора также футеруют огнеупорным кирпичом, подвешиваемым за тавровые балки, приваренные к корпусу.

Смесь катализатора с сырьем подают под распределительное устройство реактора — равномерно перфорированную решетку с отверстиями диаметром 35...50 мм. Решетка подвержена интенсивной эрозии и поэтому изготовлена из листовой хромомолибденовой стали толщиной 20...40 мм или из углеродистой стали, а гильзы к отверстиям выполнены из хромомолибденовых сталей. Решетка служит для равномерного распределения потока сырья и катализатора по всему поперечному сечению реактора. Площадь перфорации составляет 5...6 % площади решетки.

Распределительное устройство крепится к конусной опоре и свободно опирается по периферии на опорное кольцо, приваренное к корпусу аппарата. Это обеспечивает свободную компенсацию температурных деформаций. Смесь из транспортной линии поступает к решетке через коническую воронку (расширитель), также несколько выравнивающую поток до решетки.

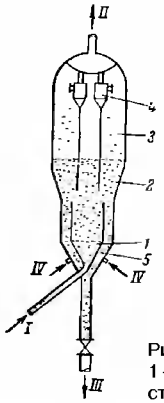


Рис. 6.20. Схема реактора с пылевидным катализатором:
1 — зона распределения сырья и катализатора; 2 — реакционная зона; 3 – отстойная зона; 4 — циклоны; 5 — отпарная зона; I — сырье и катализатор; II — продукты реакции; III — вывод катализатора, IV — водяной пар

В нижней части реактора путем установки над решеткой вертикальной перегородки образуют отпарную зону (секцию), в которой отработанный катализатор продувают перегретым водяным паром для удаления из него паров углеводородов. Перегородку снабжают несколькими рядами горизонтальных прорезей, через которые катализатор перетекает в зону отпарки вследствие большой плотности кипящего слоя реакционной зоны. Это препятствует движению отпаренных углеводородов в реакционную зону или к стоякам. Пар для продувки катализатора вводят по штуцеру в нижнем конусном днище с помощью форсунок. Иногда отпарные секции выносят за аппарат.

Реакционная зона является пустотелой частью аппарата. Иногда для ограничения внутренней циркуляции сырья и катализатора здесь размещают трубные решетки.

Высота зоны отстаивания обычно не менее 4,5 м, чтобы увлеченные парами мелкие частицы катализатора успели осесть и снова попасть в кипящий слой, высоту которого поддерживают в пределах 6...8 м.

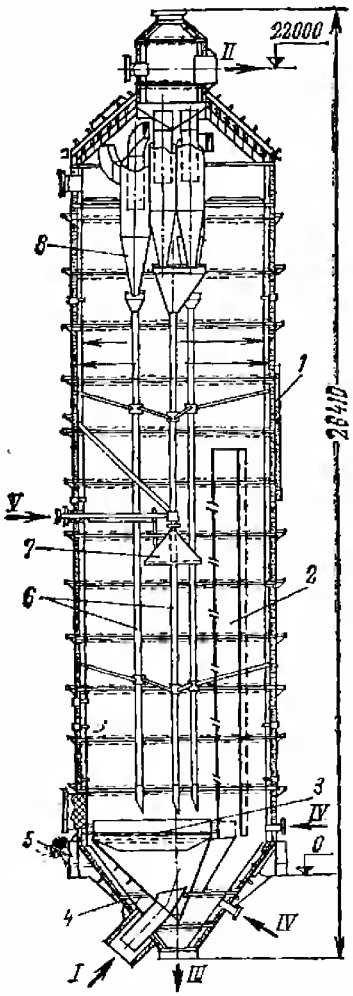


Рис. 6.21. Реактор установки крекинга с пылевидным катализатором:
I — ввод сырья и катализатора; II — ввод продуктов реакции: III - вывод катализатора; IV— ввод водяного пара; V — ввод остатка из колонны; 1 — корпус; 2 — перегородка; 3 — распределительная решетка; 4 — опорный столик; 5 — опора; 6 — стояки; 7 — конус; 8 — циклоны

Пары вместе с не осевшей в отстойной зоне катализаторной пылью, поднимаясь вверх, поступают в двухступенчатый батарейный циклонный сепаратор, состоящий из восьми циклонов (по четыре в каждой ступени). В каждом циклоне можно установить самостоятельный стояк для возвращения отсепарированного катализатора в кипящий слой. Учитывая, что в циклонах второй ступени улавливается меньше катализатора, выходные трубы их объединяют в общий бункер с одним стояком. Концы стояков, погруженные в кипящий слой, снабжают кла-

панами-хлопушками, предотвращающими прорыв паров из этого слоя в стояки. Циклонные батареи со стояками подвешивают в верхней части аппарата за элементы, приваренные к корпусу. Стояки циклонов прикрепляют к нему тягами, не препятствующими свободной компенсации температурных деформаций. Пары из циклонов направляют в сборную камеру реактора и по шлемовым трубам отводят в ректификационную колонну.

Отработанный катализатор, на поверхности которого содержится 1,1...1,3 % кокса, удаляют из аппарата через нижний штуцер и стояк. Трубопроводы для подвода к реактору и отвода от него сырья, продуктов реакции и катализатора имеют диаметр до 1 м. Эти трубопроводы необходимо присоединять к корпусу таким образом, чтобы температурные деформации их не передавались аппарату. На рис. 6.22 показан вариант такого соединения, предусматривающий установку линзового компенсатора на штуцеры и гильзовый ввод трубы.

Все внутренние устройства реактора работают в условиях высоких температур при сильной эрозии потоком катализатора, поэтому их изготовляют из сталей марок 08Х13 и 1Х18Н9Т.

Рабочие параметры. Основными эксплуатационными показателями реактора являются температура и давление. Средняя температура в реакционной зоне определяется количеством введенных в аппарат сырья и катализатора, их температурой и свойствами. Температурный режим работы реактора при постоянных сырье и катализаторе регулируют изменением температуры предварительного нагрева сырья и кратности циркуляции катализатора.

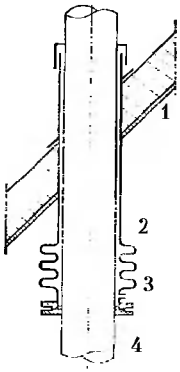


Рис. 6.22. Соединение трубопровода большого диаметра с корпусом аппарата:
1 — корпус; 2 — линзовый компенсатор; 3 — ввод пара на продувку катализатора; 4 — трубопровод

Кратностью циркуляции называют отношение количества регенерированного катализатора, введенного в аппарат, к количеству поступающего вместе с ним сырья. Это отношение регулируют увеличением скорости подачи катализатора или уменьшением количества поступающего в реактор сырья. Кратность циркуляции катализатора обычно принимают в пределах 4...6.

При высокой кратности циркуляции средняя температура в реакционной зоне возрастает и осуществляется более глубокий крекинг. Вместе с тем высокие кратности циркуляции приводят к сильному абразивному износу оборудования и некоторым другим технологическим трудностям.

Регенераторы. Корпус регенератора представляет собой вертикальный цилиндр с верхним и нижним коническими днищами. Основное конструктивное отличие регенератора от реактора — наличие в кипящем слое зоны, где размещены коллекторные трубные змеевики, предназначенные для отбора избыточного тепла реакции. В некоторых регенераторах эту зону устраивают выносной (вне аппарата). Тогда катализатор из регенератора поступает в корпус теплообменника и вновь возвращается в регенератор.

Общий вид регенератора диаметром 7000 мм, высотой 21 450 мм приведен на рис. 6.23. Восстановление катализатора в нем проводят при 580...650 °С, поэтому корпус аппарата изготовлен из углеродистой стали и покрыт изнутри слоем шамотной футеровки толщиной в один кирпич (250 мм). Между стенкой корпуса и футеровкой — слой тепловой изоляции (шлаковаты). Для защиты футерованной поверхности от износа и разрушения ее облицовывают листовой сталью толщиной 6 мм. Футеровка верхнего конического днища выполнена из подвесных кирпичей. Применяют внутреннюю изоляцию корпуса регенератора торкрет-бетоном. Для этого к корпусу приваривают шпильки, устанавливают сетчатую металлическую арматуру и наносят слой бетона толщиной 175 мм. Бетонный слой покрывают экранирующей сеткой и слоем торкрет-бетона толщиной 25... 30 мм.

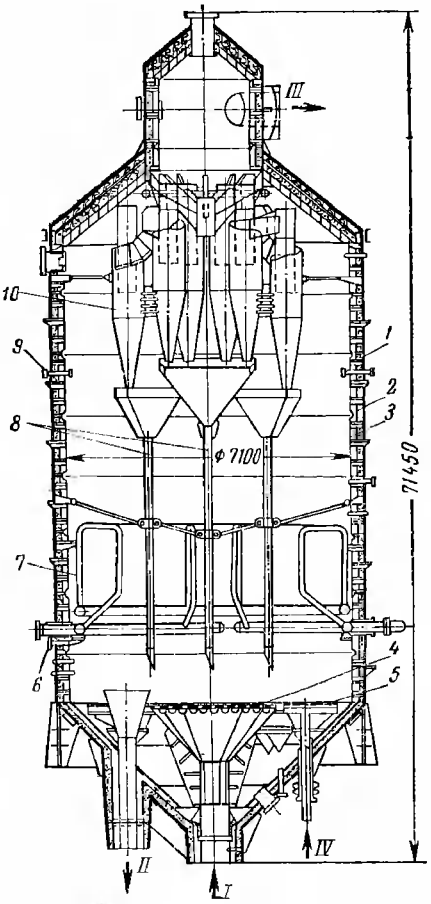


Рис. 6.23. Регенератор установки крекинга с пылевидным катализатором:
I — ввод катализатора; II — вывод катализатора; III — вывод дымовых газов; IV — ввод воздуха; 1 — корпус; 2 — футеровка; 3 — защитная облицовка; 4 — распределительная решетка; 5 — короб для распределения воздуха; 6 — топливная форсунка; 7 — охлаждающие змеевики; 8 — стояки; 9 — водяная форсунка; 10 — циклоны

Все внутренние устройства регенератора выполняют из стали марки 1Х18Н9Т. Отработанный катализатор поступает в нижнюю часть аппарата по трубе диаметром 800 мм с коническим диффузором, расширяющимся в сторону распределительной решетки. Воздух подают в слой катализатора через кольцевые прямоугольные короба, снабженные перфорированными верхними листами (диаметр отверстий 10 мм). Короба устанавливают в кольцевом участке между корпусом и распределительной решеткой.

В течение одного часа в кипящем слое регенератора выжигают 1500...1600 кг кокса. Процесс сопровождается выделением большого количества тепла, избыток которого (1,4...1,6 кВт) отнимают пароводяной смесью, прокачиваемой через охлаждающий трубный змеевик. Этот змеевик, состоящий из нескольких самостоятельно выключаемых секций, располагают вертикально по периферии корпуса на определенном участке (в псевдоожиженном слое).

Размеры кольцевых трубных коллекторов секций — 219×8 мм, теплообменных труб — 60×6 мм.

В корпусе регенератора ниже пароводяных коллекторов размещены форсунки для разогрева аппарата и катализатора в начале пуска установки.

Газы реакции (дымовые газы) вместе с частью увлеченного потоком катализатора поступают в двухступенчатый циклонный сепаратор, подвешенный вверху аппарата. Сначала газы направляют в шесть циклонов первой ступени. Отсепарированный в них катализатор собирают в три бункера (один бункер на два циклона) и по их стоякам возвращают в кипящий слой. Далее газы проходят через шесть циклонов второй ступени, где доочищаются от катализатора, поступающего в общий бункер, и также возвращаются по стояку в псевдоожиженный слой.

При правильном подборе режима выжигания кислород воздуха используется полностью. Если в газах регенерации содержится свободный кислород, то в верхней части аппарата окись углерода полностью окисляется до двуокиси углерода и температура среды резко повышается. Чтобы не допустить дезактивации катализатора и предохранить внутренние устройства от воздействия высокой температуры, в корпусе регенератора, несколько ниже циклонов, устанавливают по окружности форсунки, а над циклонами — кольцевой перфорированный коллектор для подачи охлаждающего конденсата. Следует избегать подачи большого количества воды, чтобы предотвратить увеличение уноса катализатора и повышение механического износа циклонов.

Газы, очищенные от катализатора, из циклонов поступают в сборную камеру, реактора. Отсюда через котел-утилизатор, где используется

их тепло, газы направляются на доочистку в увлажнитель и электрофильтр и выводятся по дымовой трубе в атмосферу. Восстановленный катализатор удаляют из регенератора через воронку, расположенную на 1500 мм выше распределительной решетки. Содержание кокса на регенерированном катализаторе составляет 0,2...0,3 % при кратности его циркуляции 4...5. Режим работы аппарата обусловливается содержанием кокса на поверхности катализатора, количеством подаваемого воздуха и циркулирующего катализатора и др.

Воздух в регенератор поступает из транспортной линии (20 %) и через распределительные короба (80 %). Количество воздуха должно быть достаточным для выжигания нужного количества кокса. При этом необходимо, чтобы кольцевые короба были загружены одинаково и как можно более равномерно распределяли воздух по сечению слоя регенерируемого катализатора. С увеличением подачи воздуха повышается унос катализатора дымовыми газами и возрастает износ циклонов и стояков.

Важным показателем работы регенератора является кратность циркуляции катализатора. Чем она больше, тем меньше температура в регенераторе. Однако значение ее ограничивается соображениями экономичности процесса.

Высота кипящего слоя в регенераторе обычно составляет 3...5 м. При повышении уровня псевдоожиженного катализатора увеличивается его унос с дымовыми газами, нагрузка циклонных сепараторов и электрофильтра.

На тех установках каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем катализатора, на которых реактор и регенератор размещены один над другим в общем блоке, катализаторопроводы могут быть внешними или установленными внутри блока. В последнем случае отпадает необходимость в катализаторопроводах с изогнутыми участками, что очень важно для уменьшения их износа. Если реактор расположен над регенератором, то транспортирующим агентом для катализатора является сырье; при размещении регенератора над реактором для этой цели используют воздух.

Пуск, нормальная эксплуатация и остановка реакторных блоков. После тщательного внутреннего и внешнего осмотра аппаратов, трубопроводов, дозирующих и питающих устройств, арматуры и т. д. приступают к постепенному разогреву системы нагретым воздухом.

Воздух поступает в систему под давлением из топки, куда он нагнетается турбовоздуходувкой. Температуру газов на выходе из топки повышают постепенно, со скоростью примерно 30...40 °С в час. Более

форсированное повышение температуры вызывает деформацию аппаратов и трубопроводов, что может нарушить герметичность системы, особенно в местах сопряжения отдельных деталей. При температуре 200...250 °С открывают задвижки на линиях, ведущих к реактору и регенератору, и закрывают задвижку на линии сброса в атмосферу. Воздух поступает в реактор и регенератор в восходящем направлении через пневмопроводы и воздушные трубопроводы, а выводится через выхлопные линии на шлемовых трубах (из реактора) и дымовую трубу (из регенератора).

Одновременно с разогревом аппаратов и трубопроводов в змеевики регенератора начинают подавать водяной пар из пароперегревателя.

Когда температура в аппаратах достигает 280... 310 °С, начинают загрузку реактора катализатором из загрузочного бункера. Загрузку производят при полностью открытых верхних (запасных) клапанах; регулировку же подачи катализатора осуществляют нижними (рабочими) клапанами.

При загрузке следят за температурой газов в электрофильтре и не допускают ее уменьшения ниже 110 °С.

Подачу воздуха во все транспортные линии доводят до нормального количества, установленного технологической картой. Концентрация катализатора в транспортных линиях не должна превышать допустимой; ее регулируют задвижкой на стояке для перепуска катализатора из бункера в указанные линии. Одновременно налаживают также нормальную подачу воздуха в распределительные короба регенератора.

После завершения загрузки на участке от бункера до транспортной линии регенератора загрузочную линию продувают и начинают подавать катализатор из бункера в регенератор. Скорость загрузки должна быть такой, чтобы температура в аппарате не падала ниже 150 °С.

В систему загружают до 40 т катализатора, который нагревают описанным выше способом до 300...320 °С. Дальнейший равномерный разогрев до 425...450 °С производят за счет тепла от сжигания топлива, подаваемого ниже слоя катализатора небольшими порциями через каждые 5...10 мин к форсункам в корпусе регенератора. Сжигание топлива — весьма ответственная операция, поскольку возможно образование взрывоопасных концентраций паров его в регенераторе. Температуру на выходе из пароперегревателя доводят до 400...420 °С.

Одновременно с повышением температуры в системе продолжают загрузку катализатора до установленной нормы (150...180 т), а затем налаживают его циркуляцию. Перепуск катализатора из реактора в регенератор осуществляют при стабильном избыточном давлении

в реакторе, равном 0,4...0,5 МПа, что достигается прикрытием задвижки на шлемовой трубе.

Регулируя работу топливных форсунок, доводят температуру в регенераторе до 500 °С. Реактор разогревают путем увеличения кратности циркуляции катализатора. Температуру газов, выходящих из топки под давлением, постепенно снижают примерно до 200 °С.

Перед началом пуска реакторного блока в течение 30 мин подают пар в транспортную линию для стабилизации кратности циркуляции катализатора. Проверяют также систему поступления перегретого пара в эту линию и в отпарную зону реактора и надежность закрытия задвижки на линии подачи воздуха в реактор. Одновременно подготавливают к пуску нагревательно-фракционирующую часть установки.

При температуре на выходе из печи 380...400 °С начинают пуск сырья в транспортную линию реактора при одновременном уменьшении подачи перегретого водяного пара.

Питание форсунок регенератора топливом продолжают до тех. пор, пока накопившийся на катализаторе кокс не загорится и температура среды не начнет поддерживаться за счет тепла его сгорания. При этом температура кипящего слоя в регенераторе должна быть не выше 570 °С для предотвращения перегрева катализатора из-за полного окисления окиси углерода.

Общая продолжительность пуска установки составляет 32...48 ч.

В последнее время на нефтеперабатывающих заводах широкое распространение получили лифт-реакторы.

На рис. 6.24 представлена конструкция усовершенствованного реактора установки каталитического крекинга Г43-107, предназначенной для переработки вакуумных дистиллятов производительностью 2,0 млн т/год. Реактор представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат переменного сечения. Регенерированный катализатор из регенератора при температуре 650...700 °С поступает по напорному стояку в нижнюю часть лифт-реактора, где контактирует с каплями сырья, образовавшимися при прохождении сопла *9*. В результате теплообмена катализатор частично охлаждается до температуры 500...510 °С, а выделившееся тепло расходуется на нагрев и испарение сырья. При этом начинаются реакции каталитического крекинга с отложением кокса на частицах катализатора. Образовавшийся парогазовый поток транспортирует катализатор вверх по стволу лифт-реактора.

Внутренний диаметр лифт-реактора и длину реакционной части определяют исходя из заданной производительности установки по сырью и условий проведения процесса. Отношение длины реакционной

части лифт-реактора к его диаметру обычно составляет (20...25)/1,0.

Первоначально в верхней части лифт-реактора были установлены конический переходник и распределительная решетка, предназначенная для ввода и равномерного распределения катализатора в зоне форсированного кипящего слоя. При использовании более высоких температур крекинга и применении современных высокоэффективных катализаторов нежелательно длительное контактирование закоксованного катализатора и продуктов крекинга, так как это способствует протеканию вторичных реакций крекинга бензина. Поэтому распределительная решетка в верхней части лифт-реактора была заменена на баллистический сепаратор.

Для быстрого отделения катализатора от нефтепродуктов в верхней части лифт-реактора установлен баллистический сепаратор *3*, позволяющий исключить нежелательную излишнюю глубину превращения сырья и уменьшить время его контакта с катализатором. Верхняя часть лифт-реактора с баллистическим сепаратором оснащена подвижной опорой *5*.

Пройдя баллистический сепаратор, катализатор поступает в десорбер *7*, где отпаривается в противотоке с водяным паром. Десорбер секционирован каскадными перфорированными конусами, препятствующими созданию поршневого режима. В нижней части десорбера установлены кольцевые кол-

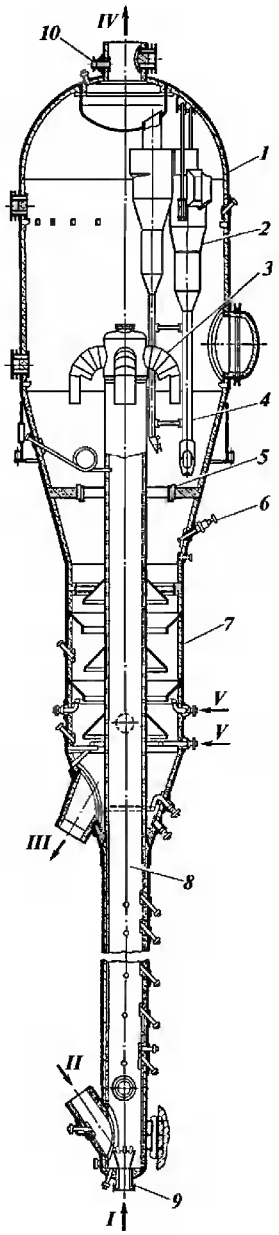


Рис. 6.24. Реактор с пылевидным катализатором установки Г43-107:
1 — корпус; 2 — двухступенчатые циклоны; 3 — баллистический сепаратор; 4 — стояки циклонов; 5 — подвижная опора; 6 — форсунка для шлама; 7 — десорбер; 8 — лифт-реактор; 9 — сопло с многочисленными форсунками; 10 — штуцер предохранительного клапана. Потоки: I — сырье; II — регенерированный катализатор; III — закоксованный катализатор; IV — продукты крекинга; V — водяной пар

лекторы для ввода водяного пара, в верхней части — форсунки *6* для ввода шлама, т. е. части остатка из ректификационной колонны, содержащей унесенный из реактора катализатор.

Для уменьшения уноса катализатора в ректификационную колонну и снижения количества рециркулирующего шлама в верхней части реактора устанавливаются одно- или двухступенчатые циклоны *2*. На спускных стояках циклонов используют устройства типа клапан-мигалка. Клапан-мигалка обычно находится в закрытом положении и открывается только под давлением столба катализатора, скопившегося в спускном стояке.

Корпус реактора изнутри футерован слоем жаростойкого торкрет-бетона толщиной 50 мм, а циклоны защищены эрозионно стойким бетоном толщиной 20 мм, нанесенным на панцирную сетку.

В корпусе реактора предусмотрены штуцеры для ввода сырья и катализатора, вывода продуктов крекинга и закоксованного катализатора, установки предохранительного клапана и термопар, а также люк-лаз, предназначенный для ремонта и монтажа оборудования, расположенного внутри аппарата.

Конструкция регенератора крекинг-установки приведена на рис. 6.25.

Основными узлами регенератора являются корпус *1*, коллектор ввода воздуха *2* для выжига кокса и поддержания кипящего слоя во взвешенном состоянии, топливные форсунки *3* для разогрева катализатора при пуске установки, форсунки для конденсата *4* для предотвращения догорания

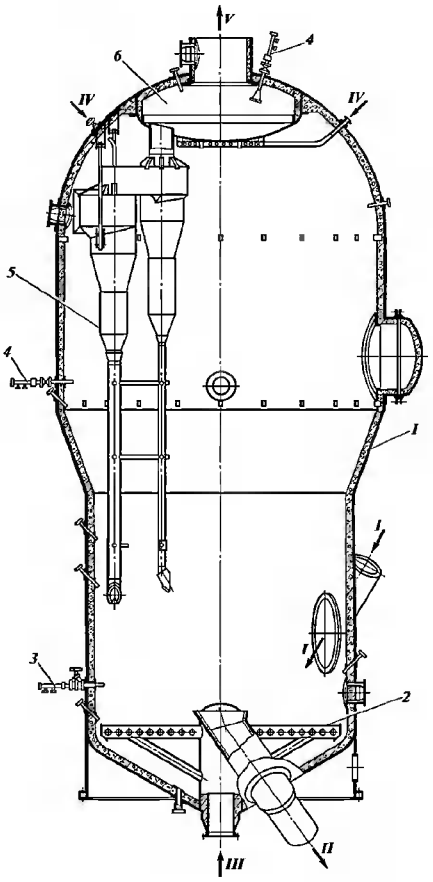


Рис. 6.25. Регенератор с пылевидным катализатором: 1 — корпус; 2 — коллектор для ввода воздуха; 3 — топливная форсунка; 4 — форсунки для конденсата; 5 — двухступенчатые циклоны; 6 — сборная камера. Потоки: I — закоксованный катализатор из реактора; II — регенерированный катализатор; III — воздух; IV — водяной пар; V — дымовые газы

окиси углерода в двуокись, двухступенчатые циклоны *5*, сборная камера *6* и система ввода водяного пара в циклоны первой ступени и под днище сборной камеры для предотвращения догорания окиси углерода в двуокись. В отдельных случаях для съема избыточного тепла и упорядочения движения потока газовзвеси в зоне регенерации устанавливаются пароводяные змеевики.

Обычно регенератор — самый крупный аппарат на установке каталитического крекинга, его объем значительно превышает объем реактора. Размеры регенератора зависят от его производительности по сжигаемому коксу (количество кокса, выжигаемого с поверхности закоксованного катализатора за единицу времени) и выбранного технологического режима процесса регенерации (температура, давление). Производительность регенератора характеризуется количеством выжженного кокса в единицу времени и определяется как произведение количества циркулирующего катализатора на разность содержаний кокса на нем до и после выжига.

Для теплоизоляции и предотвращения абразивного износа корпуса регенератора со стороны постоянно движущихся значительных масс катализатора его изнутри покрывают слоем жаростойкого торкрет-бетона толщиной 150...200 мм, нанесенного на панцирную сетку. Применение торкрет-бетона позволяет снизить температуру и толщину стенки корпуса регенератора. Быстрое отделение катализатора от паров нефтепродуктов на выходе из лифт-реактора стало необходимым условием современных высокотемпературных установок каталитического крекинга, работающих при температурах свыше 525 °С.

Для оптимального отделения катализатора от нефтепродуктов в лифт-реакторе необходимо во избежание повторного крекинга бензина предотвратить каталитический крекинг в разбавленной фазе после лифт-реактора и, сокращая время пребывания паров на участке между выходом из лифт-реактора и зоной резкого охлаждения, в главной ректификационной колонне свести к минимуму термический крекинг. Кроме того, система отделения катализатора от нефтепродуктов должна обладать операционной гибкостью и не требовать повышенного внимания со стороны оператора, сводить к минимуму коксование в трубопроводах и уменьшать потери катализатора в ректификационной колонне. Наиболее полно всем этим требованиям отвечает концевое устройство лифт-реактора в виде циклонов с замкнутым потоком.

Система впрыскивания сырья оказывает решающее влияние на выходы продуктов установок каталитического крекинга. В идеале реакции крекинга должны протекать в паровой фазе на поверхности твердого

катализатора. Быстрое и равномерное смешение сырья и катализатора обеспечивает более полное испарение нефтепродуктов и лучший их контакт с катализатором на протяжении короткого времени их пребывания в лифт-реакторе.

6.8.2. Реакторы каталитического алкилирования

К аппаратам политропического типа относятся реакторы, выполненные в виде кожухотрубчатых теплообменных аппаратов, у которых обычно трубное пространство заполнено гранулированным катализатором и является, таким образом, реакционным объемом, а через межтрубное пространство пропускается агент, осуществляющий теплообмен через поверхность трубок. Такое конструктивное оформление реактора позволяет иметь развитую поверхность теплообмена и небольшую толщину слоя катализатора, а следовательно, сравнительно небольшое различие температур. Последнее обстоятельство является особенно важным для реакций, которые эффективно протекают только в узких температурных пределах.

В аппаратах, где реакции экзотермические и температурный режим относительно невысок, отвод тепла зачастую осуществляют водой, испаряющейся в межтрубном пространстве. Использование испаряющейся воды в качестве теплоагента позволяет иметь заданную температуру в любой части теплообменной поверхности, изменяя давление испаряющейся воды, можно регулировать температурный режим процесса. При изменении давления в межтрубном пространстве изменяется температура кипения воды, разность температур между теплообменивающимися средами, а следовательно, и теплосъем.

К реакторам политропического типа относятся также аппараты, конструктивно оформленные по аналогии с теплообменниками типа «труба в трубе»: во внутренней трубе размещается катализатор, а через кольцевое пространство пропускается теплоагент.

Для осуществления химической реакции в изотермических условиях необходимо обеспечить интенсивное перемешивание и высокоэффективный теплообмен в аппарате. В реакторах для таких процессов обычно используют псевдоожиженные слои катализатора или теплоносителя, применяют различные смесительные устройства (мешалки) и т. п.

В качестве примера реактора с изотермическими условиями рассмотрим аппараты, применяемые для процесса алкилирования изобутана бутиленами с целью получения высокооктанового компонента бензина – алкилата (изооктана).

Реакция в аппарате осуществляется в жидкой фазе при температуре 5...10 °С с использованием в качестве катализатора 95...98%-й серной кислоты. Концентрация кислоты в реакционной смеси в зоне реакции составляет около 50% об. при расходе катализатора, равном 10...15% массы продуктов алкилирования. С понижением ее концентрации кислота срабатывается вследствие поглощения ею некоторых органических соединений и воды, растворенной в исходном сырье. Для подавления реакции полимеризации бутиленов в зоне реакции обеспечивается значительный избыток циркулирующего изобутана.

На рис. 6.26 изображен горизонтальный реактор (контактор) сернокислотного алкилирования. Исходное сырье и кислота подаются в зону наиболее интенсивного смешения на вход пропеллерной мешалки *5*. Далее смесь сырья и кислоты поступает в кольцевое пространство между корпусом *1* и циркуляционной трубой *2*, циркулируя по замкнутому контуру в трубчатом пучке, как это показано стрелками на рисунке. Для отвода тепла, выделяющегося при экзотермической реакции, внутри циркуляционной трубы размещается развитая поверхность теплообмена с U-образными теплообменными трубками *4*. Охлаждающим агентом являются освобожденные от кислоты испаряющиеся продукты реакции. Подобные контакторы выполняются также и в виде вертикальных аппаратов с теплообменной поверхностью, выполненной из двойных трубок (свечи Фильда). Хладагентом в этом случае служит испаряющийся аммиак или пропан.

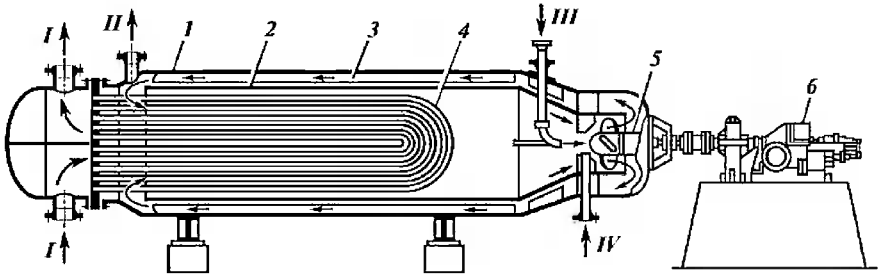


Рис. 6.26. Горизонтальный реактор алкилирования с турбосмесителем:
1 — корпус; 2 — циркуляционная труба; 3 — отражательные перегородки; 4 —трубчатый пучок; 5 — пропеллерная мешалка; 6 — привод. Потоки: I — хладагент; II — продукты реакции; III — кислота; IV — сырье

Глава 7

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ГОМОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

В нефтепереработке из каталитических гемолитических (окислительно-восстановительных) процессов промышленное применение получили следующие:

1) паровая конверсия углеводородов с получением водорода;
2) окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса);
3) окислительная демеркаптанизация сжиженных газов и бензино-керосиновых фракций;
4) гидрирование-дегидрирование нефтяных фракций.

Ниже будут изложены теоретические основы и технология лишь первых трех из перечисленных выше каталитических процессов. Процессы гидрирования-дегидрирования, осуществляемые в среде водорода и относящиеся по этому признаку, а также по специфичности катализа к гидрогенизационным процессам, будут рассмотрены в следующей главе.

7.1. Теоретические основы и технология процессов паровой каталитической конверсии углеводородов

При углубленной или глубокой переработке сернистых и особенно высокосернистых нефтей того количества водорода, которое производят на установках каталитического риформинга, обычно не хватает для обеспечения потребности в нем гидрогенизационных процессов НПЗ. Естественно, требуемый баланс по водороду может быть обеспечен лишь при включении в состав таких НПЗ специальных процессов по производству дополнительного водорода. Среди альтернативных методов (физических, электрохимических и химических) паровая каталитическая конверсия (ПКК) углеводородов является в настоящее время в мировой нефтепереработке и нефтехимии наиболее распространенным промышленным процессом получения водорода. В качестве сырья в процессах ПКК преимущественно используются природные и заводские газы, а также прямогонные бензины.

Конверсия углеводородного сырья C_nH_m водяным паром протекает по следующим уравнениям:

$$C_nH_m + nH_2O \rightleftarrows nCO + (n + 0{,}5m)H_2 - Q_1, \qquad (7.1)$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 + 42{,}4 \text{ кДж/моль}, \qquad (7.2)$$

где n и m — число атомов соответственно углерода и водорода в молекуле углеводорода.

Естественно, что выход водорода будет тем больше, чем выше содержание его в молекуле углеводородного сырья. С этой точки зрения наиболее благоприятное сырье — метан, в молекуле которого содержится 25 % мас. водорода. Источником метана являются природные газы с концентрацией 94...99 % об. CH_4. Для производства водорода выгодно также использовать дешевые сухие газы нефтепереработки.

Теоретические основы процесса ПКК углеводородов.

Реакция (7.1) является сильно эндотермической (при конверсии метана $Q_1 = 206{,}7$ кДж/моль) и, следовательно, термодинамически высокотемпературной. Вторая стадия процесса ПКК углеводородов (7.2) протекает с выделением тепла и термодинамически для нее более благоприятны низкие температуры. Поэтому на практике процессы ПКК проводят в две ступени при оптимальной для каждой из стадий температуре.

Давление оказывает отрицательное влияние на равновесие основной реакции конверсии метана, и поэтому требуется более высокая температура для достижения одинаковой степени превращения углеводородного сырья. Тем не менее предпочитают проводить процесс под повышенным давлением, поскольку полученный водород используется затем в гидрогенизационных процессах, проводимых под давлением. При этом снижаются затраты на компримирование газа и, кроме того, повышается производительность установки.

Помимо температуры и давления, на равновесие реакций (7.1) и (7.2) существенное влияние оказывает мольное отношение водяной пар (т. е. окислитель) : углерод сырья (δ_{H_2O}). Очевидно, что при увеличении отношения δ_{H_2O} сверх стехиометрического равновесия концентрация метана в газах конверсии будет снижаться. Установлено, что в продуктах паровой конверсии углеводородного сырья при температуре выше 600 °С отсутствуют гомологи метана. Это обусловливается тем, что метан является наиболее термостойким углеводородом по сравнению с его гомологами. Поэтому равновесный состав продуктов паровой конверсии углеводородов при температуре свыше 600 °С обычно рассчитывают по константе равновесия реакций

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2 \text{ и}$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

и по уравнениям соответственно [1]

$$\lg K_p^0 = 12{,}3 - 10\,800/T \text{ и}$$

$$\lg K_p^0 = -1{,}69 + 1867/T.$$

В процессе паровой конверсии углеводородов, помимо основных реакций (7.1) и (7.2), при определенных условиях возможно выделение элементного углерода вследствие термического распада углеводорода по реакции

$$C_nH_m \rightleftharpoons nC + 0{,}5_mH_2 - Q_3 \qquad (7.3)$$

Вероятность выделения этого углерода возрастает при увеличении числа углеродных атомов (n) углеводорода, повышении давления и уменьшении отношения δ_{H_2O}. При этом наиболее опасен температурный режим 500...750 °С. При температурах свыше 750 °С углеобразование менее вероятно в результате усиления реакций газификации образовавшегося углерода водяным паром и диоксидом углерода. В этой связи промышленные процессы ПКК углеводородов проводят при двух и более кратном избытке водяного пара против стехиометрически необходимого соотношения.

Паровая конверсия метана с приемлемой скоростью и глубиной превращения протекает без катализатора при 1250...1350 °С. Катализаторы конверсии углеводородов предназначены не только для ускорения основной реакции, но и для подавления побочных реакций пиролиза путем снижения температуры конверсии до 800...900 °С. Как наиболее активные и эффективные катализаторы конверсии метана признаны никелевые, нанесенные на термостойкие и механически прочные носители с развитой поверхностью типа оксида алюминия. С целью интенсификации реакций газификации углерода в никелевые катализаторы в небольших количествах обычно вводят щелочные добавки (оксиды Ca и Mg).

Паровую конверсию оксида углерода (7.2) проводят в две ступени: сначала при температуре 480...530 °С на среднетемпературном железохромовом катализаторе, затем при 400...450 °С на низкотемпературном цинкхроммедном катализаторе.

На основании многочисленных исследований механизма и кинетики (с использованием кинетических, адсорбционных, изотопных и других методов) установлено, что в процессе ПКК углеводородов протекают

[1] Справедливо в интервале 800...1200 К.

два типа гомолитических реакций через хемосорбцию реактантов на поверхности катализатора:

1. Окислительно-восстановительные реакции, включающие стадии окисления катализатора окислителями (H_2O, CO_2) и восстановления поверхностного окисла восстановителями (CH_4, H_2, CO):

   1.1. $Z + H_2O \rightleftarrows Z_0 + H_2$;

   1.2. $Z_0 + CH_4 \rightleftarrows Z + CO + 2H_2$;

   1.3. $Z_0 + CO \rightleftarrows Z + CO_2$.

2. Реакции углеобразования (карбидирования) — газификации, включающие стадии образования поверхностного углерода (карбида металла), метаном и оксидом углерода и газификации поверхностного углерода окислителями (H_2O, CO_2):

   2.1. $Z + CH_4 \rightleftarrows Z_c + 2H_2$;

   2.2. $Z_c + H_2O \rightleftarrows Z + CO + H_2$;

   2.3. $Z_c + CO_2 \rightleftarrows Z + 2CO$

   где Z — активный центр катализатора; Z_0 и Z_c — центры катализатора, занятые хемосорбированным кислородом и углеродом соответственно.

Технологическая схема установки паровой каталитической конверсии при давлении 2,0...2,5 МПа показана на рис. 7.1.

Традиционный процесс производства водорода этим методом включает следующие основные стадии:

— очистку сырья от сероводорода и сероорганических соединений;
— каталитическую конверсию сырья;
— двухступенчатую конверсию оксида углерода;
— очистку технологического газа от диоксида углерода абсорбцией водным раствором карбоната калия;
— метанирование остатков оксида углерода.

Сырье (природный или нефтезаводской газ) сжимают компрессором до 2,6 МПа, подогревают в подогревателе, в конвекционной секции печи-реакторе до 300...400 °С и подают в реакторы *Р-1* и *Р-2* для очистки от сернистых соединений. В *Р-1*, заполненном алюмокобальтмолибденовым катализатором, осуществляют гидрогенолиз сернистых соединений, а в *Р-2* — адсорбцию образующегося сероводорода на гранулированном поглотителе, состоящем в основном из оксида цинка (481-Zn, ГИАП-10 и др.) до остаточного содержания серы в сырье < 1 ppm. В случае использования в качестве сырья бензина последний подают насосом и на входе в *Р-1* смешивают с водородсодержащим газом.

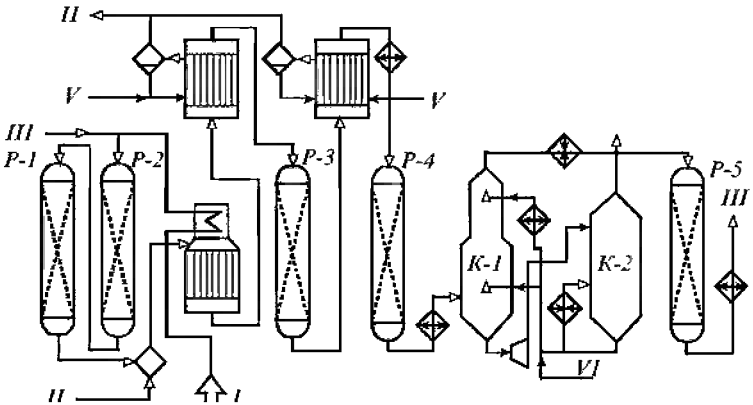


Рис. 7.1. Принципиальная технологическая схема установки для производства водорода: I — сырье; II — водяной пар; III — водород; IV — двуокись углерода; V — вода; VI — водный раствор карбоната калия

К очищенному газу в смесителе добавляют перегретый до 400...500 °С водяной пар, и полученную парогазовую смесь подают в печь паровой конверсии. Конверсию углеводородов проводят при 800...900 °С и давлении 2,2...2,4 МПа в вертикальных трубчатых реакторах, заполненных никелевым катализатором, размещенных в радиантной секции печи в несколько рядов и обогреваемых с двух сторон теплом сжигания отопительного газа. Отопительный газ подогревают до 70...100 °С, чтобы предотвратить конденсацию воды и углеводородов в горелках. Дымовые газы с температурой 950...1100 °С переходят из радиантной секции в конвекционную, где установлены подогреватель сырья и котел-утилизатор для производства и перегрева водяного пара.

Конвертированный газ направляют в котел-утилизатор, где охлаждают до 400...450 °С и подают на 1 ступень среднетемпературной конверсии оксида углерода над железохромовым катализатором (*Р-3*). После охлаждения до 230...260 °С в котле-утилизаторе и подогревателе воды парогазовую смесь далее направляют на II ступень низкотемпературной конверсии монооксида углерода в реактор *Р-4* над цинкхроммедным катализатором.

Смесь водорода, диоксида углерода и водяного пара охлаждают затем в теплообменниках до 104 °С и направляют на очистку от CO_2 в абсорбер *К-1* горячим раствором K_2CO_3.

Диоксид углерода удаляют регенерированным раствором карбоната калия в две ступени. На I ступень для абсорбции основной части CO_2 подают более горячий раствор K_2CO_3 в середину абсорбера. Доочистку

от CO_2 проводят в верхней части абсорбера, куда подводят охлажденный в теплообменниках до 60...80 °С раствор K_2CO_3.

Насыщенный диоксидом углерода раствор K_2CO_3 подают в турбину, где давление его снижают с 2,0 до 0,2...0,4 МПа, а затем — в регенератор *К-2*. В результате снижения давления и дополнительного подвода тепла в куб *К-2* из раствора десорбируется диоксид углерода. Регенерированный раствор K_2CO_3 возвращают в цикл.

Водородсодержащий газ из абсорбера *К-1*, подогретый в теплообменнике до 300 °С, направляют в реактор метанирования *Р-5*, заполненный никелевым катализатором, промотированный оксидами Mg и Cr. После метанирования водород охлаждают в теплообменниках и холодильниках до 30...40 °С и компрессорами подают потребителю.

7.2. Окислительная конверсия сероводорода в элементную серу (процесс Клауса)

Сероводород, получаемый с гидрогенизационных процессов переработки сернистых и высокосернистых нефтей, газоконденсатов и установок аминной очистки нефтяных и природных газов, обычно используют на НПЗ для производства элементной серы, иногда для производства серной кислоты.

Наиболее распространенным и эффективным промышленным методом получения серы является процесс каталитической окислительной конверсии сероводорода Клауса.

Процесс Клауса осуществляется в две стадии:

1) стадия термического окисления сероводорода до диоксида серы:

$$H_2S + 3/2O_2 \rightleftarrows SO_2 + H_2O + (0{,}53 - 0{,}57)\ \text{МДж/моль};$$

2) стадия каталитического превращения сероводорода и диоксида серы:

$$2H_2S + SO_2 \rightleftarrows 3/nS_n + 2H_2O + (0{,}087 - 0{,}154)\ \text{МДж/моль}.$$

По реакции 1 расходуется до 70 % мас. сероводорода и при этом выделяется значительное количество тепла, которое перед каталитической стадией должно быть утилизировано. Тепло, выделяющееся по реакции 2 (1/5 от всего тепла), позволяет вести каталитический процесс при достаточно низкой температуре и большой объемной скорости без системы съема тепла.

Процесс термического окисления H_2S осуществляют в основной топке, смонтированной в одном агрегате с котлом-утилизатором. Объем

воздуха, поступающего в зону горения, должен быть строго дозирован, чтобы обеспечить для второй стадии требуемое соотношение SO_2 и H_2S (по стехиометрии реакции 2 оно должно быть 1 : 2).

Температура продуктов сгорания при этом достигает 1100...1300 °С в зависимости от концентрации H_2S и углеводородов в газе. Вывод серы из реакционной системы, образовавшейся при реакции 2, благоприятствует увеличению степени конверсии H_2S до 95 %. Поэтому стадию каталитической конверсии принято проводить в две ступени с выводом серы на каждой ступени.

Зависимость степени конверсии H_2S в серу от температуры и давления на обеих стадиях представлена на рис. 7.2. На графике показаны две зоны, разделенные пунктиром: высокотемпературная термического окисления (426...870 °С) и низкотемпературная каталитическая (204...426 °С).

Элементная сера существует в различных модификациях — S_2, S_6 и S_8: при высоких температурах газообразная сера в основном состоит из S_2, а при снижении температуры она переходит в S_6, затем в S_8. Жидкая сера представлена преимущественно модификацией S_8.

В высокотемпературной зоне с повышением давления степень превращения H_2S в серу снижается. В каталитической зоне повышение давления, наоборот, ведет к увеличению степени конверсии, т. к. давление способствует конденсации элементной серы и более полному выводу из зоны реакции.

На практике увеличение степени конверсии H_2S достигается применением двух или более реакторов-конверторов с удалением серы конденсацией и последующим подогревом газа между ступенями. При переходе от одного реактора к другому по потоку газа температуру процесса снижают.

Традиционным катализатором в процессе Клауса вначале являлся боксит. На современных установках преимущественно применяют более активные и термостабильные катализаторы на основе из оксида алюминия.

Технологическая схема установки производства серы по методу Клауса приведена на рис. 7.3.

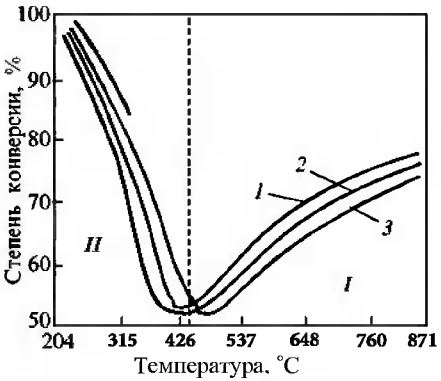


Рис. 7.2. Зависимость степени конверсии H_2S в серу от температуры при различном давлении паров в системе:
1 — 0,05 МПа; 2 — 0,1 МПа; 3 — 0,2 МПа; I — зона свободнопламенного горения; II — зона реакции на катализаторе

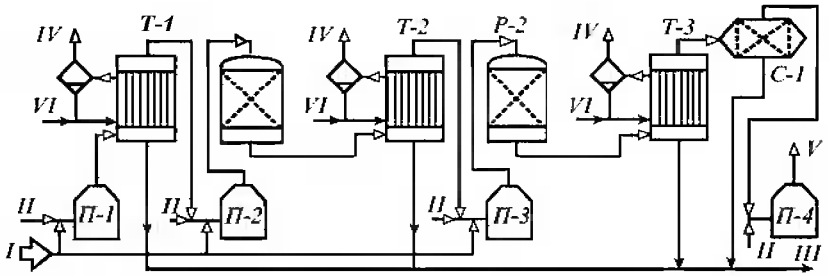


Рис. 7.3. Принципиальная технологическая схема установки получения серы из сероводорода по методу Клауса:
I — сероводород; II — воздух; III — сера; IV — водяной пар; V — газы дожига; VI — конденсат

Продукты термической конверсии H_2S из печи-реактора *П-1* направляют в котел-утилизатор *Т-1*, где их охлаждают до температуры ≈160 °С (при которой жидкая сера имеет вязкость, близкую к минимальной). Сконденсированную серу подают через гидрозатвор в подземный сборник серы. В *Т-1* генерируют водяной пар с давлением 0,4...0,5 МПа, используемый в пароспутниках серопроводов. Далее в реакторах *Р-1* и *Р-2* осуществляют двухступенчатую каталитическую конверсию H_2S и SO_2 с межступенчатым нагревом газов в печах *П-2* и *П-3* и утилизацией тепла процесса после каждой ступени в котлах-утилизаторах *Т-2* и *Т-3*. Сконденсированную в *Т-2* и *Т-3* серу направляют в сборник серы. Газы каталитической конверсии второй ступени после охлаждения в котле-утилизаторе *Т-3* поступают в сепаратор-скруббер со слоем насадки из керамических колец *С-1*, в котором их освобождают от механически унесенных капель серы. Отходящие из сероуловителя газы направляют в печь *П-4*, работающую на топливном газе, где при 600...650 °С дожигают непрореагировавшие соединения серы в избытке воздуха. Жидкую серу из подземного сборника откачивают насосом на открытый наземный склад комовой серы, где она застывает и хранится до погрузки в железнодорожные вагоны.

Технологический режим установки

Давление избыточное, МПа	0,03...0,05
Температура газа, °С:	
в печи-реакторе *П-1*	1100...1300
на выходе из котлов-утилизаторов	140...165
на входе в *Р-1*	260...270
на выходе из *Р-1*	290...310
на входе в *Р-2*	225...235
на выходе из *Р-2*	240...250
в сепараторе *С-1*	150

Сера широко применяется в народном хозяйстве — в производстве серной кислоты, красителей, спичек, в качестве вулканизирующего агента в резиновой промышленности и др.

7.3. Окислительная демеркаптанизация сжиженных газов и бензиново-керосиновых фракций

Для сырьевой базы отечественной нефтепереработки характерно непрерывное увеличение за последние годы и в перспективе объемов добычи и переработки новых видов нефтей и газовых конденсатов из месторождений, прилегающих к прикаспийской впадине. Ряд из них, например оренбургский, карачаганакский и астраханский газоконденсаты, характеризуются аномально высоким содержанием в них меркаптанов (40...70 % от общего содержания серы) при относительно низком содержании общей серы (0,8...1,5 %). По этому признаку (табл. 7.1) их выделяют в особый класс меркаптансодержащего сильно коррозионно-активного углеводородного сырья. Меркаптановая сера, обладающая неприятным запахом, вызывающая интенсивную коррозию оборудования и отравляющая катализаторы, концентрируется преимущественно в головных фракциях газоконденсатов — сжиженных газах и бензинах.

Таблица 7.1 — **Некоторые показатели качества меркаптансодержащих газоконденсатов и их бензиновой (C_5–180 °С) фракции**

Газоконденсат	Содержание, % мас.					
	фракций		меркаптановой ($S_м$) и общей ($S_о$) серы			
			в газоконденсате		во фракции C_5–180 °С	
	C_5 – 200 °С	C_5 – 350 °С	$S_о$	$S_м$	$S_о$	$S_м$
Оренбургский	95	100	1,2	0,8	0,9	0,6
Карачаганакский	50,6	83	0,8	0,3	0,4	0,25
Астраханский	49,2	79,8	1,46	0,34	0,43	0,25

В отечественной и зарубежной нефтезаводской практике часто используют помимо гидроочистки процессы окислительной каталитической демеркаптанизации сжиженных газов — сырья алкилирования и бензинов, реже авиакеросинов. Среди них наибольшее распространение получили процессы «Бендер» и «Мерокс».

Процесс «Бендер» используется для очистки газовых бензинов и бензинов прямой гонки и термодеструктивных процессов, а также реактивного топлива от меркаптанов при малом их содержании в сырье (не более 0,1 %). Очистка заключается в превращении меркаптанов в менее активные дисульфиды на неподвижном слое катализатора — сульфид свинца. Очищаемое сырье смешивают в смесителе с воздухом и циркулирующим раствором щелочи, нагревают до температуры 30...60 °С (в зависимости от типа сырья) и пропускают снизу вверх через слои катализатора в двух последовательных реакторах. Отработанный воздух и раствор щелочи отделяют от очищенного сырья соответственно в сепараторе и отстойнике.

Очищенные по процессу «Бендер» дистилляты выдерживают жесткие испытания на «докторскую пробу» и коррозионность (медную пластинку). Реактивное топливо в ряде случаев не уступает по качеству гидроочищенному.

Срок службы катализатора определяется содержанием меркаптанов в сырье (до 1,5 лет и более); при потере активности катализатор легко регенерируется в заводских условиях.

Процесс «Мерокс» применяется преимущественно для демеркаптанизации сжиженных газов и бензинов. Процесс окислительной демеркаптанизации сырья осуществляется в следующие три стадии:

1) экстракция низкомолекулярных меркаптанов раствором щелочи:

$$RSH + NaOH \rightleftharpoons RSNa + H_2O$$

2) превращение меркаптидов натрия в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха:

$$2RSNa + 1/2O_2 + H_2O \rightleftharpoons RSSR + 2NaOH$$

3) перевод неэкстрагированных щелочью высокомолекулярных меркаптанов сырья в менее активные дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха:

$$2RSH + 1/2O_2 \rightleftharpoons RSSR + H_2O$$

Наиболее активными и распространенными катализаторами процесса «Мерокс» являются фталоцианины кобальта (металлоорганические внутрикомплексные соединения — хелаты) в растворе щелочи или нанесенные на твердые носители (активированные угли, пластмассы и др.).

Технологическая схема представлена на рис. 7.4.

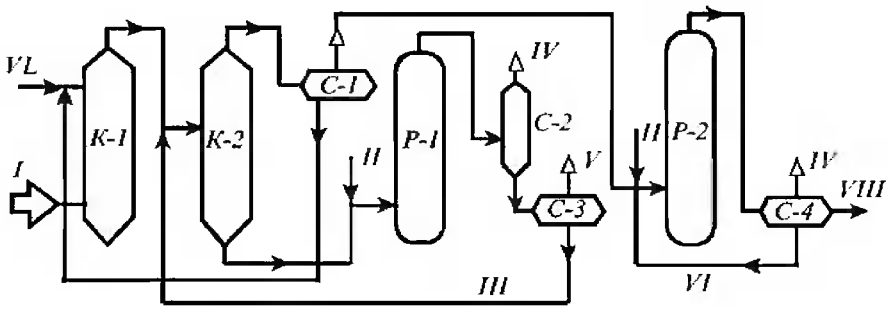


Рис. 7.4. Принципиальная технологическая схема процесса каталитической окислительной демеркаптанизации углеводородного сырья «Мерокс»:
I — сырье; II — воздух; III — регенерированный раствор щелочи («Мерокс»); IV — отработанный воздух; V — дисульфиды; VI — циркулирующий раствор щелочи («Мерокс»); VI — свежая щелочь; VIII — очищенный продукт

Исходное меркаптансодержащее сырье предварительно очищают от сероводорода и органических кислот в колонне *1* промывкой раствором щелочи, затем подают в экстрактор *К-2*, где из него раствором щелочи экстрагируют низкомолекулярные меркаптаны. Экстрактный раствор из *К-2* направляют в реактор *Р-1*, где производят каталитическое окисление меркаптидов натрия в дисульфиды кислородом воздуха с одновременной регенерацией раствора щелочи (или раствора «Мерокс» в случае применения растворимого катализатора). Реакционную смесь далее пропускают через сепараторы *С-2* и *С-3* для отделения отработанного воздуха и дисульфидов, после чего регенерированный раствор щелочи (или «Мерокса») возвращают в экстрактор *К-2*.

Очищенное от низкомолекулярных меркаптанов сырье (рафинатный раствор) подают в сепаратор щелочи *С-1*, далее в реактор *Р-2* для перевода высокомолекулярных меркаптанов, не подвергшихся экстракции в *К-2*, в дисульфиды каталитическим окислением кислородом воздуха. Реакционную смесь из *Р-2* направляют в сепаратор *С-4*, где разделяют на отработавший воздух, циркулирующий раствор щелочи («Мерокс») и очищенный продукт.

Для очистки низкомолекулярных фракций (например, сырья алкилирования), не содержащих высокомолекулярных меркаптанов, используется упрощенный (экстракционный) вариант процесса, где стадия дополнительной окислительной демеркаптанизации в реакторе *2* исключена.

Далее приведены данные по содержанию меркаптанов после окислительной демеркаптанизации различного сырья в процессе «Мерокс».

Содержание меркаптанов, г/т

	В сырье	*В очищенном продукте*
Сжиженный газ	1500	5
Бензин термического крекинга	2000	5
Бензин каталитического крекинга	200	5
Керосин	100	Отрицательная докторская проба

ГЛАВА 8

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

8.1. Классификация, назначение и значение гидрокаталитических процессов

К гидрокаталитическим в нефтепереработке относят процессы, осуществляемые в среде водорода в присутствии катализаторов. По специфичности каталитического действия гидрокаталитические процессы можно классифицировать на следующие типы:

1. Гидрокаталитические процессы реформирования нефтяного сырья:
   а) каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (***каталитический риформинг***);
   б) ***каталитическая изомеризация*** легких (C_4–C_6) нормальных алканов.Основной целью этих процессов является повышение октанового числа бензинов или получение индивидуальных ароматических или легких изопарафиновых углеводородов.
2. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:
   а) ***гидроочистка*** топливных фракций;
   б) ***гидрообессеривание*** высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов и нефтяных остатков).

Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.

3. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:
   а) ***селективный гидрокрекинг*** нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения октановых чисел автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации;
   б) ***легкий гидрокрекинг*** вакуумных газойлей и низкооктановых бензинов соответственно для гидроподготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций и для повышения содержания изопарафиновых углеводородов в бензинах;

в) ***глубокий гидрокрекинг*** дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти;

г) ***гидродеароматизация*** реактивных топлив и масляных дистиллятов.

Гидрокаталитические процессы в современной мировой нефтепереработке получили среди вторичных процессов наибольшее распространение (табл. 8.1), а такие как каталитический риформинг и гидроочистка являются процессами, обязательно входящими в состав любого НПЗ, особенно при переработке сернистых и высокосернистых нефтей. Это обусловлено следующими причинами:

— непрерывным увеличением в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей;
— ужесточением требований по охране природы и к качеству товарных нефтепродуктов;
— развитием каталитических процессов с применением активных и селективных катализаторов и предварительным глубоким гидрооблагораживанием сырья (например, для процессов каталитического риформинга и крекинга);
— необходимостью дальнейшего углубления переработки нефти и др.

Таблица 8.1 — **Доля гидрокаталитических процессов на НПЗ различных стран мира в % от прямой перегонки нефти (по состоянию к 1999 г.)**

Гидрокаталитические процессы	США	Западная Европа	Россия
Каталитический риформинг	23,6	15,5	9,3
Гидроочистка	43,6	30,0	28,0
Гидрокрекинг	8,1	3,2	0,6
Изомеризация	5,6	0,8	0,2

Общими, присущими всем перечисленным выше типам гидрокаталитических процессов переработки нефтяного сырья, являются следующие признаки:

— химические превращения в них осуществляются под давлением водорода, образующегося в одних процессах, например каталитического риформинга, и расходуемого в других;
— химические превращения нефтяного сырья в гидрокаталитических процессах осуществляются на катализаторах би- или полифункционального действия;

— в составе всех без исключения катализаторов гидрокаталитических процессов содержатся компоненты, ответственные за протекание гемолитических реакций гидрирования-дегидрирования (Pt, Pd, Co, Ni и др.). В качестве второго компонента, осуществляющего гетеролитические реакции, такие как изомеризация, циклизация, крекинг и др., в зависимости от типа процессов применяются преимущественно оксид алюминия, промотированный кислотой, алюмосиликат, цеолит, а также сульфиды молибдена, вольфрама и др., обладающие p-проводимостью (т.е. дырочной проводимостью).

8.2. Теоретические основы и технология процессов каталитического риформинга

Процесс каталитического риформинга предназначен для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола, ксилолов — сырья нефтехимии. Важное значение имеет получение в процессе дешевого водородсодержащего газа для использования в других гидрокаталитических процессах. Значение процессов каталитического риформинга в нефтепереработке существенно возросло в 1990-е гг. в связи с необходимостью производства неэтилированного высокооктанового автобензина.

Бензиновые фракции большинства нефтей содержат 60...70 % парафиновых, 10 % ароматических и 20...30 % пяти- и шестичленных нафтеновых углеводородов. Среди парафиновых преобладают углеводороды нормального строения и моно-метилзамещенные их изомеры. Нафтены представлены преимущественно алкилгомологами циклогексана и циклопентана, а ароматические — алкилбензолами. Такой состав обусловливает низкое октановое число прямогонного бензина, обычно не превышающего 50 пунктов (по ММ) (табл. 8.2).

Помимо прямогонных бензинов как сырье каталитического риформинга используют бензины вторичных процессов — коксования и термического крекинга после их глубокого гидрооблагораживания, а также гидрокрекинга.

Выход прямогонных бензинов относительно невелик (около 15...20 % от нефти). Кроме того, часть бензинов используется и для других целей (сырье пиролиза, производство водорода, получение растворителей и т.д.). Поэтому общий объем сырья, перерабатываемого на установках каталитического риформинга, не превышает обычно потенциального содержания бензиновых фракций в нефтях.

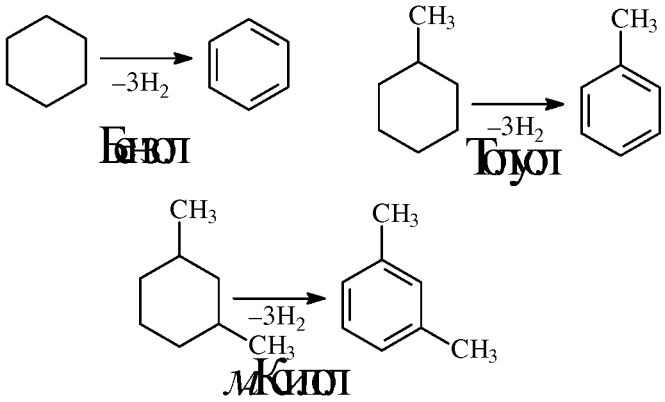
Таблица 8.2 — **Октановые числа углеводородов**

Углеводород	Октановые числа	
	ММ	ИМ
н-Бутан	92	93,6
н-Пентан	61,7	61,0
изо-Пентан	90,3	92,3
н-Гексан	25	24,8
2-Метилпентан	73,0	73,4
3-Метилпентан	74,3	74,5
2,3-Диметилбутан	95,0	101,7
н- Гептан	0	0
2-Метилгексан	45,0	42,4
3-Метилгексан	55	52
2,3-Диметилпентан	88,5	91,1
2,4-Диметилпентан	82,0	83,1
н-Октан	22,0	10
2-Метилгептан	24,0	21,7
4-Метилгептан	39	26,7
2,4-Диметилгексан	69,9	65,2
2,2,4-Триметилпентан	100	100
Метилциклопентан	81	91,3
Циклогексан	77,2	83
Этилциклопентан	62,0	67,2
Метилциклогексан	71,1	74,8
Этилциклогексан	41,0	46,5
1,2-Диметилциклогексан	78,6	80,9
Бензол	108	113
Толуол	102,5	115,7
Изопропилбензол	99,0	108,0
п-Ксилол	100,6	116,4

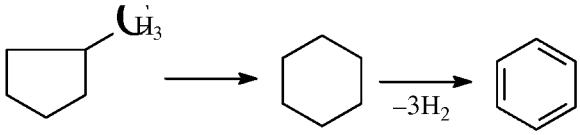
8.2.1. Химизм и термодинамика процесса

Целевыми в процессах каталитического риформинга являются реакции образования ароматических углеводородов за счет:

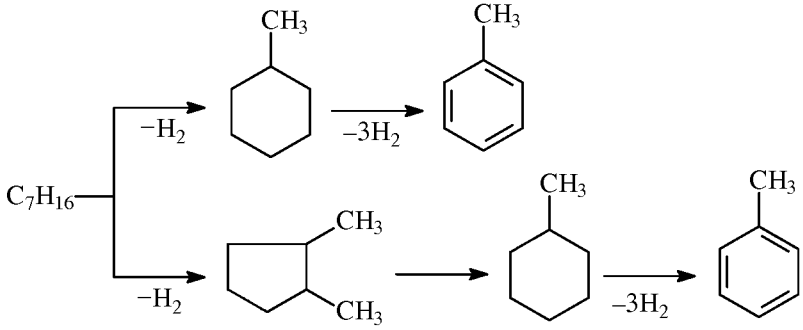
1) дегидрирования шестичленных цикланов



2) дегидроизомеризации циклопентанов



3) дегидроциклизации (C_5- или C_6-дегидроциклизации) парафиновых углеводородов



В процессе параллельно протекают и нежелательные реакции гидрокрекинга с образованием как низко-, так и высокомолекулярных углеводородов, а также продуктов уплотнения — кокса, откладывающегося на поверхности катализаторов.

Наиболее важные реакции риформинга, ведущие к образованию ароматических углеводородов из нафтенов и парафинов, идут с поглощением тепла, реакции изомеризации нафтенов и парафинов имеют тепловой эффект, близкий к нулю, а реакции гидрокрекинга экзотермичны (табл. 8.3).

Таблица 8.3 — **Относительные скорости и тепловые эффекты реакций каталитического риформинга**

Тип реакции	Относительная скорость		Δ, кДж/моль
	C_6	C_7	
Дегидрирование циклогексана	100	120	–221
Изомеризация алканов	10	13	+4,6
Изомеризация циклопентанов	10	13	+15,6
Гидрокрекинг цикланов	5	3	+43,9
Гидрокрекинг алканов	3	4	+56,4 (на 1 моль H_2)
Дегидроциклизация алканов	1	4	–260

Как видно из табл. 8.3, в условиях каталитического риформинга наиболее легко и быстро протекают реакции дегидрирования гомологов циклогексана. Относительно этой реакции скорость ароматизации из пятичленных нафтенов примерно на порядок ниже. Наиболее медленной из реакций ароматизации является дегидроциклизация парафинов, скорость которой (на два порядка ниже) лимитируется наиболее медленной стадией циклизации.

Превращения нафтеновых и парафиновых углеводородов в ароматические — обратимые реакции, протекающие с увеличением объема и поглощением тепла. Следовательно, по правилу Ле-Шателье, равновесная глубина ароматизации увеличивается с ростом температуры и понижением парциального давления водорода. Однако промышленные процессы риформинга вынужденно осуществляют либо при повышенных давлениях с целью подавления реакций коксообразования (при этом снижение равновесной глубины ароматизации компенси-

руют повышением температуры), либо с непрерывной регенерацией катализатора при пониженных давлениях.

Так, для достижения 95%-го равновесного выхода бензола из циклогексана требуется следующее сочетание рабочих температур и давлений:

Давление, МПа	*Температура, °С*
0,1	305
1,0	405
2,0	445
4,0	488

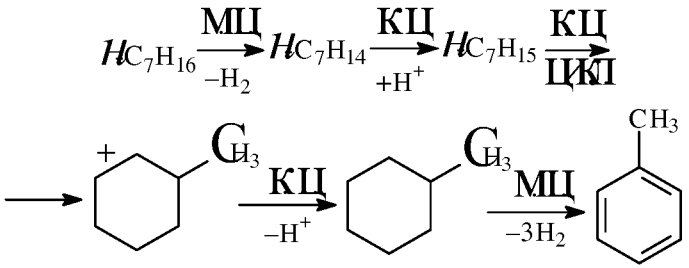
8.2.2. Катализаторы и механизм их каталитического действия

Процесс каталитического риформинга осуществляют на бифункциональных катализаторах, сочетающих кислотную и гидрирующую-дегидрирующую функции. Гомолитические реакции гидрирования и дегидрирования протекают на металлических центрах платины или платины, промотированной добавками рения, иридия, олова, галлия, германия и др., тонко диспергированных на носителе.

Кислотную функцию в промышленных катализаторах риформинга выполняет носитель, в качестве которого используют оксид алюминия. Для усиления и регулирования кислотной функции носителя в состав катализатора вводят галоген: фтор или хлор. В настоящее время применяют только хлорсодержащие катализаторы. Содержание хлора составляет от 0,4...0,5 до 2,0 % мас.

Бифункциональный механизм доказан на примере использования катализаторов, содержащих только кислотные центры или только металлические центры, которые оказались исключительно малоактивными, в то время как даже механическая их смесь была достаточно активна. Благодаря бифункциональному катализу удается коренным образом преобразовать углеводородный состав исходного бензина и повысить его октановую характеристику на 40...50 пунктов.

Схему реакций дегидроциклизации *н*-гептана можно представить и в следующем виде:



Платина на катализаторе риформинга не только ускоряет реакции гидрирования-дегидрирования, но и замедляет образование кокса на его поверхности. Обусловливается это тем, что адсорбированный на платине водород сначала диссоциируется, затем активный (атомарный) водород диффундирует на поверхности катализатора к кислотным центрам, ответственным за образование коксовых отложений. Коксогены гидрируются и десорбируются с поверхности. В этой связи скорость образования кокса при прочих равных условиях симбатно зависит от давления водорода. Поэтому минимальная концентрация платины в катализаторах риформинга определяется необходимостью прежде всего поддерживать их поверхность в «чистом» виде, а не только с целью образования достаточного числа активных металлических центров на поверхности носителя.

В монометаллических алюмоплатиновых катализаторах риформинга содержание платины составляет 0,3...0,8 % мас. Очень важно, чтобы платина была достаточно хорошо диспергирована на поверхности носителя. С увеличением дисперсности платины повышается активность катализатора.

Прогресс каталитического риформинга в последние годы был связан с разработкой и применением сначала биметаллических и затем полиметаллических катализаторов, обладающих повышенной активностью, селективностью и стабильностью.

Используемые для промотирования металлы можно разделить на две группы. К первой из них принадлежат металлы 8-го ряда: рений и иридий, известные как катализаторы гидродегидрогенизации и гидрогенолиза. К другой группе модификаторов относят металлы, практически неактивные в реакциях риформинга, такие как германий, олово и свинец (IV группа), галлий, индий и редкоземельные элементы (III группа) и кадмий (из II группы).

К *биметаллическим катализаторам* относят платино-рениевые и платино-иридиевые, содержащие 0,3...0,4 % мас. платины и примерно столько же Re и Ir. Рений или иридий образуют с платиной биметаллический сплав, точнее кластер, типа Pt-Re-Re-Pt-, который препятствует рекристаллизации — укрупнению кристаллов платины при длительной эксплуатации процесса. Биметаллические кластерные катализаторы (получаемые обычно нанесением металлов, обладающих каталитической активностью, особенно благородных, на носитель с высокоразвитой поверхностью) характеризуются, кроме высокой термостойкости, еще одним важным достоинством — повышенной активностью по отношению к диссоциации молекулярного водорода и миграции атомарного водорода

(спилловеру). В результате отложение кокса происходит на более удаленных от металлических центров катализатора, что способствует сохранению активности при высокой его закоксованности (до 20% мас. кокса на катализаторе). Из биметаллических катализаторов платино-иридиевый превосходит по стабильности и активности в реакциях дегидроциклизации парафинов не только монометаллический, но и платино-рениевый катализатор. Применение биметаллических катализаторов позволило снизить давление риформинга (от 3,5 до 2...1,5 МПа) и увеличить выход бензина с октановым числом по исследовательскому методу до 95 пунктов примерно на 6%.

Полиметаллические кластерные катализаторы обладают стабильностью биметаллических, но характеризуются повышенной активностью, лучшей селективностью и обеспечивают более высокий выход риформата. Срок их службы составляет 6....7 лет. Эти достоинства их обусловливаются, по-видимому, тем, что модификаторы образуют с платиной (и промоторами) поверхностные тонкодиспергированные кластеры с кристаллическими структурами, геометрически более соответствующими и энергетически более выгодными для протекания реакций ароматизации через мультиплетную хемосорбцию. Среди других преимуществ полиметаллических катализаторов следует отметить возможность работы при пониженном содержании платины и хорошую регенерируемость.

Успешная эксплуатация полиметаллических катализаторов возможна лишь при выполнении определенных условий:

— содержание серы в сырье риформинга не должно превышать $1 \cdot 10^{-4}$% мас., для чего требуется глубокое гидрооблагораживание сырья в блоке предварительной гидроочистки;
— содержание влаги в циркулирующем газе не должно превышать $(2...3) \cdot 10^{-3}$% мольн.;
— при пуске установки на свежем и отрегенерированном катализаторе требуется использование в качестве инертного газа чистого азота (полученного, например, ректификацией жидкого воздуха);
— для восстановления катализатора предпочтительно использование электролитического водорода.

В настоящее время отечественной промышленностью вырабатываются три типа катализаторов риформинга (табл. 8.4):

– монометаллические (АП-56 и АП-64);
– биметаллические (КР-101 и КР-102);
– полиметаллические (КР-104, КР-106, КР-108 и платино-эрионитовый СГ-ЗП).

Таблица 8.4 — **Характеристика отечественных промышленных катализаторов риформинга**

Показатель	Катализатор							
	АП-56	АП-64	КР-101	КР-102	КР-104	КР-106	КР-108	КР-110
Содержание, % мас.:								
платины	0,55	0,62	0,60	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
фтора	0,32	—	—	—	—	—	—	—
хлора	—	0,70	0,75	1,35	1,20	1,35	1,35	1,35
Число металических промоторов	—	—	1	1	2	2	2	2
Относительная селективность	—	1		5	10	10	20	
Относительная стабильность	1			2	3...4	5	6,5	3

Примечание. Удельная поверхность не менее 200 $м_2$/г, общий объем пор не менее 0,65 $см^2$/г, размеры таблеток: диаметр — 1,3...3 мм, длина — 3...9 мм.

8.2.3. Основы управления процессом

Качество сырья риформинга определяется фракционным и химическим составом бензина.

Фракционный состав сырья выбирают в зависимости от целевого назначения процесса. Если процесс проводят с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, то для получения бензола, толуола и ксилолов используют соответственно фракции, содержащие углеводороды C_6 (62...85 °С), C_7 (85...105 °С) и C_8 (105...140 °С). Если риформинг проводится с целью получения высокооктанового бензина, то сырьем обычно служит фракция 85...180 °С, соответствующая углеводородам C_7–C_{10}.

Влияние фракционного состава сырья на выход и октановое число риформата и выход ароматических углеводородов показаны в табл. 8.5 и на рис. 8.1.

Из приведенных данных следует, что с увеличением молярной массы фракции и, следовательно, ее температуры кипения выход риформата постепенно возрастает, что особенно заметно при жестких условиях процесса (495 °С). Только при риформинге фракций 120...140 и 140...180 °С выход риформата практически одинаков. Аналогичная зависимость от фракционного состава и молекулярной массы фракции наблюдается по выходу ароматических углеводородов и по октановому числу риформата.

Таблица 8.5 — **Влияние фракционного состава бензина ромашкинской нефти на выход и качество продуктов риформинга на катализаторе КР-104**

Показатель	Фракция, °С									
	До 85		85...105		105...120		120...140		140...180	
	475 °С	495 °С	475 °С	495 °С	475 °С	495 °С	475 °С	495 °С	475 °С	495 °С
Выход продуктов риформинга, % мас.:										
стабильный риформат	86,4	78,2	86,5	79,7	87,2	81,7	89,8	86	88,4	85,1
водород	1,3	1,2	2,2	2,3	2,3	2,7	2,2	2,4	2,3	2,4
Характеристика риформата										
Плотность, кг/м^3	710	728	767	786	785	807	795	811	800	806
Фракционный состав (по ГОСТу), °С:										
н. к.	38	46	—	72	72	58	89	68	81	76
10% об.	45	56	—	83	98	94	119	109	109	101
50% об.	67	67	—	102	122	125	135	138	152	155
90% об.	80	95	—	122	142	139	150	150	172	175
к. к.	101	120	—	144	159	159	164	173	194	197
Углеводородный состав, % мас.:										
непредельные	0,9	1,2	0,9	0,8	0,8	0,8	0,4	0,7	0,6	0,6
ароматические	36,6	49,6	56,6	68,2	61,6	79,8	66,0	81,6	69,2	79,2
в т. ч.:										
бензол	33,2	44,3	3,4	4,5	0,6	0,9	0,2	1,2	1,3	1,9
толуол	3,2	5,0	46,1	60,2	20,5	24,7	1,6	5,3	4,2	5,9
C_8	0,2	0,3	7,1	2,6	40,0	54,1	48,5	58,3	11,35	12,2
C_9 и выше	—	—	—	0,9	0,5	0,1	15,7	16,8	2,4	59,2
предельные	62,5	49,2	42,5	31,0	37,6	19,4	33,6	17,7	30,2	20,2
Октановое число:										
по моторному методу (ММ)	76,3	81,0	79,4	85,8	83,0	88,0	84,0	89,2	86,0	90,9
по исследовательскому методу (ИМ)	78,0	84,0	88,0	96,8	93,0	99,5	94,0	100,5	97,0	101,8

Примечания:
1. В таблице приведены данные Г. И. Маслянского, Р. Н. Шапиро и др.
2. Условия процесса: давление — 1,5 МПа, объемная скорость подачи сырья — 1,5 ч$^{-1}$, кратность циркуляции газа — 1400 м^3/м^3 сырья.

Как видно из табл. 8.5, при риформинге головных фракций бензина, выкипающих до 85 °С, образуются малоценный бензол и преимущественно продукты гидрокрекинга.

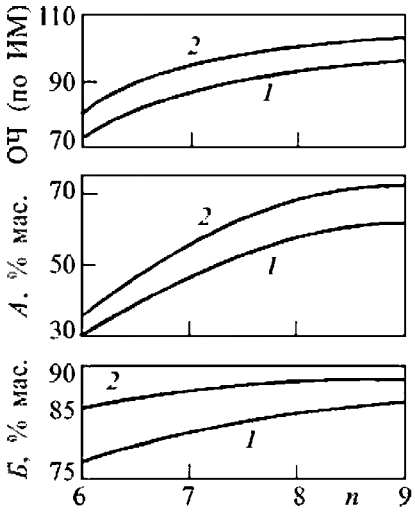


Рис. 8.1. Зависимость выхода риформата Б, ароматических углеводородов А и октанового числа ОЧ (по ИМ) риформата от среднего числа *n* атомов углерода в сырье: 1 — при 475 °С; 2 — при 495 °С

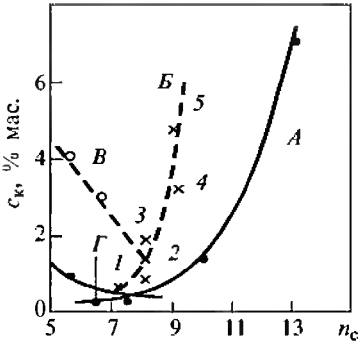


Рис. 8.2. Влияние числа углеродных атомов *nc* и группового состава индивидуальных углеводородов на содержание кокса $c_к$ при риформинге на алюмоплатиновом катализаторе:
катализатор — 0,37 % Pt, 0,9 % C_{12}; T = 515 °С; p = 1 МПа (пунктирная), p = 0,1 МПа (сплошная линия); H_2/CH = 4; массовая скорость подачи сырья — 6 $ч^{-1}$; продолжительность — 20 ч: А — *н*-парафины; Б — ароматические; 1 — *м*-ксилол; 2 — этилбензол; 3 — *о*-ксилол; 4 — изопропилбензол; 5 — *н*-пропилбензол; В — нафтеновые с пятью атомами углерода в кольце; Г — те же с шестью атомами

Известно, что температура кипения ароматических углеводородов на 10...15 °С выше, чем соответствующих им по числу углеродных атомов парафинов и нафтенов. Поэтому, хотя концевые фракции бензина ароматизируются легче и глубже, температура конца кипения сырья риформинга должна быть соответственно ниже.

Фракционный состав сырья риформинга оказывает также существенное влияние на закоксовывание катализатора. На рис. 8.2 и 8.3 показано влияние числа углеродных атомов *н*-парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов и средних температур кипения узких бензиновых фракций на закоксовывание катализатора риформинга при давлениях 0,1 и 1,0 МПа, установленное М.Е. Левинтером с сотрудниками.

Из рис. 8.3 видно, что кривая содержания кокса при риформинге парафинов проходит через минимум для *н*-гептана. С уменьшением числа углеродных атомов до C_5 коксообразование увеличивается, а с ростом числа атомов углерода более 7 — вначале слабо и начиная с C_{10} более интенсивно. При риформинге ароматических углеводородов, являющихся наиболее коксогенными компонентами, с ростом числа атомов углерода содержание кокса непрерывно растет. В случае нафтенов наибольшее содержание кокса наблюдается при риформинге цик-

лопентана и метилциклопентана. Наиболее низкой коксогенностью характеризуются шестичленные нафтены в связи с легкостью их дегидрирования до бензола и его гомологов.

Как видно из рис. 8.3, содержание кокса на катализаторе риформинга также проходит через минимум, который соответствует фракции, выкипающей в интервале 100...120 °С и имеющей среднее число атомов углерода 7 при давлениях как 0,1, так и 1,0 МПа.

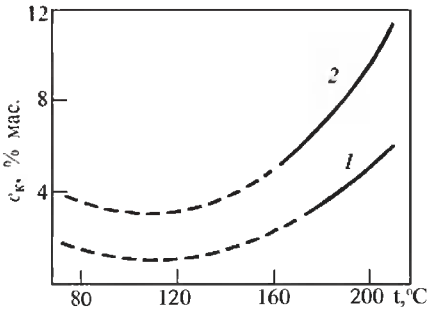


Рис. 8.3. Влияние средних температур кипения гидроочищенных узких бензиновых фракций на закоксовывание катализатора $c_к$ в процессе их риформинга:
1 — p = 1 МПа; 2 — p = 0,1 МПа

Важное значение в процессах риформинга имеет химический состав сырья. Как правило, с увеличением содержания суммы нафтеновых и ароматических углеводородов в сырье выход риформата и водорода возрастает (табл. 8.6).

Температурный режим процесса и распределение объема катализатора по реакторам. Поскольку процесс риформирования сильно эндотермичен, его осуществляют в каскаде из трех-четырех реакторов с промежуточным подогревом сырья. В первом по ходу сырья реакторе проходит в основном протекающая с наибольшей скоростью сильно эндотермическая реакция дегидрирования нафтенов. В последнем реакторе протекают преимущественно эндотермические реакции дегидроциклизации и достаточно интенсивно экзотермические реакции гидрокрекинга парафинов. Поэтому в первом реакторе имеет место наибольший (30...50 °С), а в последнем наименьший перепад (градиент) температур между входом в реактор и выходом из него. Высокий температурный градиент в головных реакторах риформинга можно понизить, если ограничить глубину протекающих в них реакций ароматизации. Это может быть достигнуто при заданном температурном режиме только уменьшением времени контакта сырья с катализатором, т.е. объема катализатора в них. В этой связи на промышленных установках риформинга головной реактор имеет наименьший объем катализатора, а хвостовой — наибольший. Для трехреакторного блока распределение объема катализатора по ступеням составляет от 1:2:4 до 1:3:7 (в зависимости от химического состава сырья и целевого назначения процесса), а для четырехреакторного оно может быть, например, 1:1, 5:2, 5:5.

Таблица 8.6 — **Влияние химического состава сырья на показатели риформинга на катализаторе КР-106**

Показатель	Нефть					
	I	II	III	IV	V	VI
Сырье						
Плотность, кг/м^3	744	742	742	751	753	746
Фракционный состав (объемный), °С:						
10%	115	109	102	115	112	103
50%	133	128	124	131	1330	116
90%	160	155	158	158	166	1153
Углеводородный состав, %:						
ароматические	14	12	9	13	11	11
нафтеновые	20	28	31	28	35	38
парафиновые	66	60	60	59	54	51
Выход, %:						
риформат	84,0	86,3	86,8	87,0	88,0	90,5
водород	1,9	2,2	2,4	2,1	2,3	2,5
Риформат						
Содержание ароматических углеводородов, %:	69	67	68	68	68	67
ОЧММ	85,6	85,0	85,0	85,0	84,6	84,7
ОЧИМ	95,0	95,0	95,0	95,0	95,2	95,4

Примечания:
1. Давление 1,5 МПа.
2. Нефти: I — киркукская; II — ромашкинская; III — ухтинская; IV — самотлорская; V — нижневартовская; VI — смесь шаимской и грозненской.

Поскольку составляющие суммарный процесс реакции риформинга имеют неодинаковые значения энергии активации — наибольшее для реакций гидрокрекинга (117...220 кДж/моль) и меньшее для реакций ароматизации (92...158 кДж/моль), то при повышении температуры в большей степени ускоряются реакции гидрокрекинга, чем реакции ароматизации. Поэтому обычно поддерживают повышающийся температурный режим в каскаде реакторов, что позволяет уменьшить роль реакций гидрокрекинга в головных реакторах, тем самым повысить селективность процесса и увеличить выход риформата при заданном его качестве.

Температуру на входе в реакторы риформинга устанавливают в начале реакционного цикла на уровне, обеспечивающем заданное качество риформата — октановое число или концентрацию ароматических углеводородов. Обычно начальная температура лежит в пределах 480...500 °С и лишь при работе в жестких условиях составляет 510 °С. По

мере закоксовывания и потери активности катализатора температуру на входе в реакторы постепенно повышают, поддерживая стабильное качество катализата, причем среднее значение скорости подъема температуры за межрегенерационный цикл составляет 0,5...2,0 °С в месяц. Максимальная температура нагрева сырья на входе в последний реактор со стационарным слоем катализатора достигает 535 °С, а в реакторы установок с непрерывной регенерацией — 543 °С.

Давление — основной, наряду с температурой, регулируемый параметр, оказывающий существенное влияние на выход и качество продуктов риформинга.

При прочих идентичных параметрах с понижением парциального давления водорода возрастает как термодинамически, так и кинетически возможная глубина ароматизации сырья и, что особенно важно, повышается селективность превращений парафиновых углеводородов, поскольку снижение давления благоприятствует протеканию реакций ароматизации и тормозит реакции гидрокрекинга.

В табл. 8.7 приведены данные по влиянию давления на выход целевых продуктов при риформинге гидроочищенной фракции бензина 85...180 °С на катализаторе КР-104.

Таблица 8.7 — **Влияние давления на выход бензина с октановым числом 95 (ИМ) из фракции 85...180 °С гидроочищенного бензина ($V = 1,5$ ч$^{-1}$, катализатор КР-104)**

МПа	Температура, °С	Выход, % мас. на сырье		Концентрация водорода в ВСГ, % об.
		катализата	водорода	
3,5	510	78	1,3	75,0
3,0	500	81,5	1,5	77,0
2,5	495	83,9	2,0	82,0
2,0	492	85,7	2,1	85,2
1,5	490	87,0	2,3	86,2

Однако при снижении давления процесса увеличивается скорость дезактивации ($V_{дез}$) катализатора за счет его закоксовывания ($V_{дез}$ определяется как скорость подъема температуры нагрева сырья на входе в реакторы, обеспечивающая постоянство качества катализата). Как видно из рис. 8.4, скорость дезактивации катализатора приблизительно обратно пропорциональна давлению ($1/p$, МПа$^{-1}$).

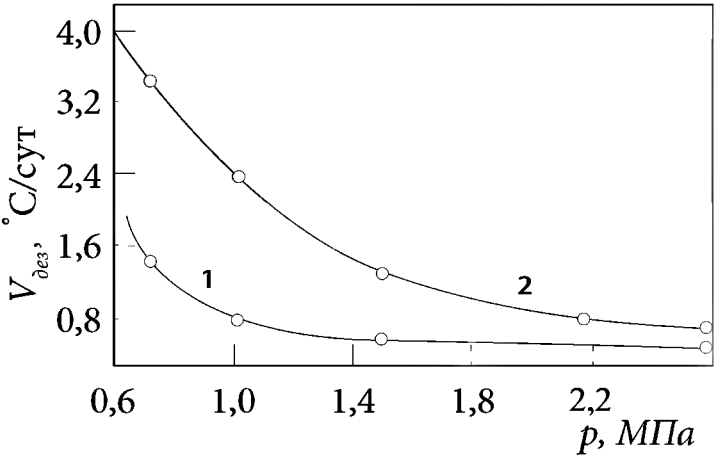


Рис. 8.4. Зависимость скорости дезактивации $V_{дез}$ катализатора КР-108 от давления при различных октановых числах риформата (ММ) (массовая скорость — 3 $ч^{-1}$; отношение водород : углерод = 5 : 1): 1 — 87; 2 — 90

Из рис. 8.4 следует, что при давлениях 3...4 МПа коксообразование подавляется в такой степени, что установки риформинга со стационарным слоем катализатора могут работать без его регенерации практически более 1 года. Применение би- и полиметаллических катализаторов позволяет проведение процесса при 1,5...2,0 МПа без регенерации катализатора в течение 1 года.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа. Этот параметр определяется как отношение объема циркулирующего водородсодержащего газа (ВСГ), приведенного к нормальным условиям (0,4; 0,1 МПа), к объему сырья, проходящего через реакторы в единицу времени ($м^3/м^3$).

Учитывая, что в циркулирующем ВСГ концентрация водорода изменяется в широких пределах — от 65 до 90 % об., а молекулярная масса сырья зависит от фракционного и химического составов, предпочтительнее пользоваться мольным отношением водород : сырье (иногда моль водорода на моль углерода сырья). Связь между мольным отношением водород : сырье ($M_{ОТ}$) и кратностью циркуляции ВСГ ($K_{ВСГ}$) выражается следующей формулой:

$$M_{ОТ} = 4{,}46 \cdot 10^{-4} K_{ВСГ} c_{H2} M_c / \rho,$$

где c_{H2} — концентрация (% мольн.) водорода в ВСГ; M_c и ρ — соответственно средняя мольная масса (кг/моль) и плотность ($кг/м^3$) сырья ($K_{ВСГ} = 20\ M_{ОТ}$).

С увеличением мольного отношения водород : сырье снижается скорость дезактивации катализаторов риформинга (рис. 8.5) и, следовательно, удлиняется межрегенерационный цикл. Однако увеличение M (т.е. $K_{ВСГ}$) связано со значительными энергозатратами, ростом гидравлического сопротивления и объема аппаратов и трубопроводов. Выбор этого параметра производят с учетом стабильности катализатора, качества сырья и продуктов, жесткости процесса и заданной продолжительности межрегенерационного цикла.

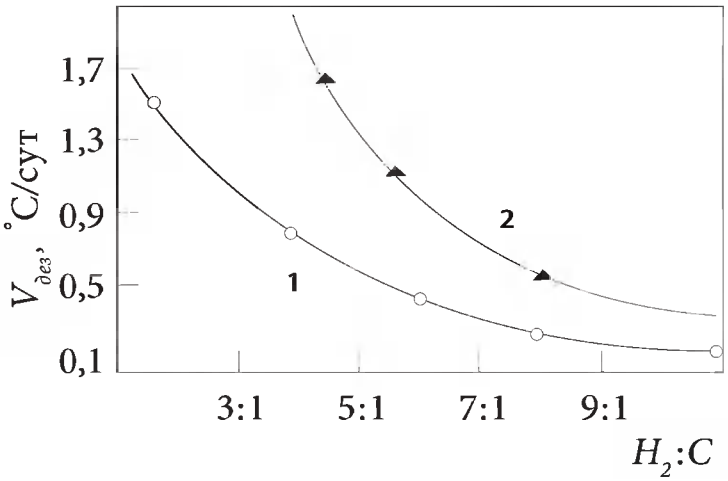


Рис. 8.5. Зависимость скорости дезактивации катализатора $V_{дез}$ от мольного соотношения водород : сырье H_2 : С при различных октановых числах риформата (ММ) (массовая скорость — 3 $ч^{-1}$; p — 1,5 МПа): 1 — 87; 2 — 90

При использовании на установках со стационарным катализатором полиметаллических катализаторов мольное отношение водород : сырье, равное 5 : 6, обеспечивает длительность межрегенерационного цикла до 12 месяцев. На установках с непрерывной регенерацией катализатора $M_{ОТ}$ поддерживается на уровне 4...5 и при интенсификации блока регенерации катализатора может быть снижено до 3.

С наибольшей скоростью дезактивация катализатора происходит обычно в последнем реакторе вследствие высокого содержания в реакционной среде ароматических углеводородов и более жесткого режима риформинга. Чтобы выровнять закоксовывание катализатора по реакторам, на некоторых моделях установок риформинга (например, магнаформинге) в последний реактор подают дополнительно часть ВСГ, в результате отношение водород : сырье составляет на входе в первый реактор (3...5) : 1, а в последний — (9...12) : 1.

Объемная скорость подачи сырья влияет на процесс риформинга как параметр, обратный времени контакта сырья с катализатором. В соответствии с закономерностями химической кинетики с увеличением объемной скорости (т. е. уменьшением времени контакта) сырья снижается глубина реакций ароматизации и более значительно реакций гидрокрекинга парафинов. При этом понизится выход продуктов гидрокрекинга — легких углеводородных газов и кокса на катализаторе. Ароматические углеводороды будут образовываться преимущественно за счет реакций дегидрирования нафтенов, протекающих значительно быстрее других. В результате повышение объемной скорости подачи сырья приводит:

— к увеличению выхода риформата, но с пониженным октановым числом и меньшим содержанием ароматических углеводородов;
— снижению выхода ВСГ с более высокой концентрацией водорода;
— повышению селективности процесса и удлинению продолжительности межрегенерационного цикла.

С другой стороны, при снижении объемной скорости сырья симбатно снижается производительность установок риформинга по сырью. Оптимальное значение объемной скорости устанавливают с учетом качества сырья риформинга, жесткости процесса и стабильности катализатора. Обычно объемная скорость в процессах риформирования бензинов составляет 1,5...2,0 $ч^{-1}$.

Содержание хлора в катализаторе. Стабильная активность катализаторов риформинга, кислотным промотором которого является хлор, возможна только при его достаточном содержании на катализаторе и низкой влажности в реакционной системе. Объемное содержание влаги в циркулируемом ВСГ поддерживается обычно на уровне $(10...30) \cdot 10^{-6}$. Хлорирование и дехлорирование носителя катализатора является равновесным процессом: содержание хлора в катализаторе зависит от мольного отношения водяные пары : хлороводород в газовой фазе.

Потери хлора катализатором при окислительной его регенерации восполняются в процессе оксихлорирования подачей хлора за 2...10 ч при 500...520 °С в количестве 0,5...1,5 % от массы катализатора. Потери хлора при пусковых операциях (сушка и восстановление катализатора, начало сырьевого цикла) восполняют за несколько часов подачей 0,1...0,3 % хлора от массы катализатора в поток сырья или ВСГ при температуре 350...50 °С. Для поддержания оптимальной концентрации хлора в катализаторе в сырьевом цикле хлор можно подавать периодически или непрерывно с дозировкой 1...5 мг/ кг сырья (в виде хлорорганических соединений, например CCl_4, $C_2H_4C_{12}$).

8.2.4. Промышленные установки каталитического риформинга

Первая промышленная установка каталитического риформинга на алюмохромомолибденовом катализаторе (гидроформинг, проводимый под давлением водорода 4...4,5 МПа и температуре = 540 °С) была пущена в 1940 г. и получила широкое развитие на НПЗ США и Германии. Основным целевым назначением гидроформинга являлось получение высокооктановых компонентов (с ОЧИМ 80 пунктов) авто- и авиабензинов, а в годы II мировой войны — производство толуола — сырья для получения тринитротолуола.

В 1949 г. была введена в эксплуатацию разработанная фирмой «ЮОП» первая промышленная установка каталитического риформинга с монометаллическим алюмоплатиновым фторированным катализатором — платформинг.

В 1960—1970 гг. в результате непрерывного совершенствования технологии и катализаторов (переход к хлорированным алюмоплатиновым, разработка биметаллических платинорениевых, затем полиметаллических высокоактивных, селективных и стабильных катализаторов), оптимизации параметров и ужесточения режима (понижение рабочих давлений и повышения температуры в реакторах) появились и внедрялись высокопроизводительные и более эффективные процессы платформинга различных поколений со стационарным слоем катализатора.

Важным этапом в развитии и интенсификации процессов риформинга являлись разработка фирмой «ЮОП» и внедрение в 1971 г. наиболее передовой технологии каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (КР НРК).

В отечественной нефтепереработке установки платформинга[1] получили широкое развитие с 1962 г.

Характеристика отечественных промышленных установок КР, работающих по бензиновому варианту, дана в табл. 8.8 (ЛФ-35-11/1000 — импортная установка КР НРК, эксплуатируется на АО «Уфанефтехим» в составе комплекса по производству ароматических углеводородов. В настоящее время на Ново-Уфимском НПЗ проведена реконструкция платформинга со стационарным слоем катализатора с переводом последнего, наиболее «коксуемого» реактора на режим непрерывной регенерации).

---

[1] По разработкам ВНИИНефтехима и проектам Ленгипронефтехима.

Таблица 8.8 — **Характеристика установок риформинга**

Тип установки	Мощность, тыс. т/год	Реакторы		Параметры режима, проект				Катализаторы по проекту (факт.)	Октановое число бензина	
		Число ступеней	Тип	Давление, МПа	Объемная скорость, ч	Кратность циркуляции сырья, мм	Максимальная температура, °С		ММ	ИМ
Л-35 -5	300	3	Акс	4,0	1,5	1500	520	АП-56 АП-64 (КР)	75	—
Л-35-11/300	300	3...4	Акс	4,0	1,5	1500...1800	520	АП-64 (КР)	78	—
ЛГ-35-11/300	300	3	Акс	4,0	1,5	1500	520	АП-64 (КР)	78	—
ЛГ-35-11/300-95	300	3	Акс	3,5	1,5	1800	530	АП-64	85	95
Л-35-11/600	600	3	Акс	3,5...4,0	1,5	1500	525	АП-64 АП-56 (КР)	80	—
ЛЧ-35-11/600	600	3	Рад	3,5	1,2...1,5	1800	530	АП-64 (КР)	85	95
Л-35-11/1000 (Л-бу)	1000	3	Рад	3,5	1,2...1,5	1800	530	АП-64	85	95
ЛЧ-35-11/1000	1000	3	Рад	1,5	1,5	1200	530	КР	85	95
ЛФ 35-11/1000 с непрерывной регенерацией	1000	4	Рад	0,9	1,8...1,9	800....900	543	R-30, R-32 АП-56	—	100
Л-35-8/300Б	300 300	3 3	Акс Рад	2,0 2,0	1,5 1,5	1200 1600	525 535	АП-64 (КР) АП-64	— —	— —
ЛГ-35-8/300Б	300	3	Рад	2,0	1,5	1600	535	АП-64 (КР)		
Л-35-12/300	300	4	Акс	2,0	1,5	1200	525	АП-56 (АП-64)		
Л-35-13/300	300	3	Акс	3	1,5	1500	535	АП-64	—	—

8.2.5. Установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора

Установки этого типа в настоящее время получили наибольшее распространение среди процессов каталитического риформинга бензинов. Они рассчитаны на непрерывную работу без регенерации в течение 1 года и более. Окислительная регенерация катализатора производится одновременно во всех реакторах. Общая длительность простоев установок со стационарным слоем катализатора составляет 20...40 суток в год, включая цикл регенерации и ремонт оборудования. Сырье установок подвергается предварительной глубокой гидроочистке от сернистых, азотистых и других соединений, а в случае переработки бензинов вторичных процессов — гидрированию непредельных углеводородов.

Установки каталитического риформинга всех типов включают следующие блоки: гидроочистки сырья, очистки водородсодержащего газа, реакторный, сепарации газа и стабилизации катализата.

Принципиальная технологическая схема установки платформинга (без блока гидроочистки сырья) со стационарным слоем катализатора приведена на рис. 8.6. Гидроочищенное и осушенное сырье смешивают с циркулирующим ВСГ, подогревают в теплообменнике, затем в секции печи *П-1* и подают в реактор *Р-1*. На установке имеется три-четыре адиабатических реактора и соответствующее число секций многокамерной печи *П-1* для межступенчатого подогрева реакционной смеси. На выходе из последнего реактора смесь охлаждают в теплообменнике и холодильнике до 20...40 °С и направляют в сепаратор высокого давления *С-1* для отделения циркулирующего ВСГ от катализата. Часть ВСГ после осушки цеолитами в адсорбере *Р-4* подают на прием циркуляционного компрессора, а избыток выводят на блок предварительной гидроочистки бензина и передают другим потребителям водорода. Нестабильный катализат из *С-1* подают в сепаратор низкого давления *С-2*, где от него отделяют легкие углеводороды. Выделившиеся в сепараторе *С-2* газовую и жидкую фазы направляют во фракционирующий абсорбер *К-1*. Абсорбентом служит стабильный катализат (бензин). Низ абсорбера подогревают горячей струей через печь *П-2*. В абсорбере при давлении 1,4 МПа и температуре внизу 165 и вверху 40 °С отделяют сухой газ. Нестабильный катализат, выводимый с низа *К-1*, после подогрева в теплообменнике подают в колонну стабилизации *К-2*. Тепло в низ *К-2* подводят циркуляцией и подогревом в печи *П-1* части стабильного конденсата. Головную фракцию стабилизации после конденсации и охлаждения направляют в приемник *С-3*, откуда частично возвращают в *К-2* на орошение, а избыток выводят с установки.

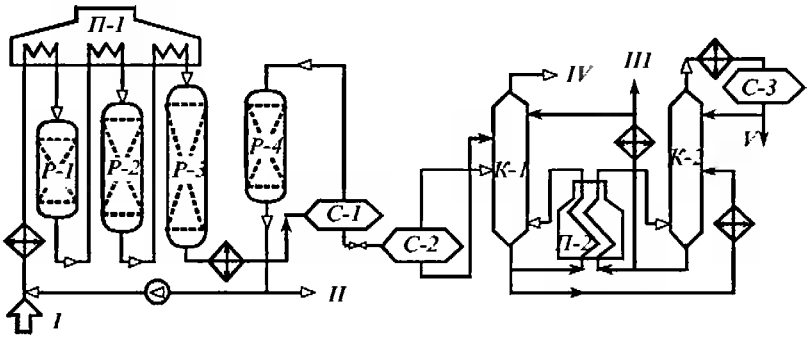


Рис. 8.6. Принципиальная технологическая схема установки каталитического риформинга со стационарным слоем катализатора:
I — гидроочищенное сырье; II— ВСГ; III — стабильный катализат; IV — сухой газ; V — головная фракция

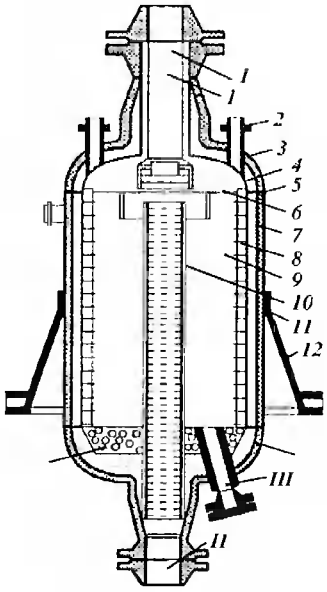


Рис. 8.7. Реактор риформинга:
1 — распределитель; 2 — штуцер для термопары; 3 — днище верхнее; 4 — кожух; 5 — корпус; 6 — тарелка; 7 — футеровка; 8 — желоб; 9 — катализатор; 10 — труба центральная; 11 — пояс опорный; 12 — опора; 13 — днище нижнее; 14 — шары фарфоровые; I — ввод сырья; II — вывод продукта; II — вывод катализатора

Часть стабильного катализата после охлаждения в теплообменнике подают во фракционирующий абсорбер *К-1*, а балансовый его избыток выводят с установки.

Основными реакционными аппаратами установок (или секций) каталитического риформинга с периодической регенерацией катализатора являются адиабатические реакторы шахтного типа со стационарным слоем катализатора. На установках раннего поколения применялись реакторы аксиального типа с нисходящим или восходящим потоком реакционной смеси. На современных высокопроизводительных установках применяются реакторы только с радиальным движением потоков преимущественно от периферии к центру [2].

Радиальные реакторы обеспечивают значительно меньшее гидравлическое сопротивление, по сравнению с аксиальным.

На рис. 8.7 показана конструкция радиального реактора, применяемая в секциях риформинга КУ ЛК-6у. Поступающий в реактор газофазный поток сырья и водо-

[2] На Ново-Уфимском НПЗ внедрен более эффективный радиальный реактор с движением потоков от центра к периферии.

рода пропускают по периферийным перфорированным желобам через слой катализатора к центральной трубе и затем выводят из аппарата. Катализатор располагают в виде одного слоя с равномерной плотностью засыпки. Верхнюю часть снабжают тарелкой, предотвращающей прямое попадание потока сырья в слой катализатора. В центре устанавливают перфорированную трубу, обтянутую сеткой. Нижнюю часть реактора заполняют фарфоровыми шарами.

В промышленности эксплуатируют реакторы с корпусами, изготовленными из биметалла типа 12 ХМ+0,8Х 18Н10Т, или защитным торкрет-бетонным покрытием.

8.2.6. Установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора

Принципиальная технологическая схема установки КР НРК приведена на рис. 8.8.

Четыре реактора риформинга (*Р-1*) располагают друг над другом и связывают между собой системами переточных труб малого диаметра. Шариковый катализатор диаметром 1,6 мм свободно перетекает под действием силы тяжести из реактора в реактор. Из реактора четвертой ступени через систему затворов с шаровыми клапанами катализатор поступает в питатель-дозатор, откуда азотом его подают в бункер закоксованного катализатора узла регенерации. Регенератор (*Р-2*) представляет собой аппарат с радиальным потоком реакционных газов, разделенный на три технологические зоны: в верхней при мольном содержании кислорода менее 1 % производят выжиг кокса, в средней при содержании кислорода 10...20 % и подаче хлорорганического соединения — окислительное хлорирование катализатора, а в нижней зоне катализатор прокаливают в токе сухого воздуха. Разобщение зон — гидравлическое. Катализатор проходит все зоны под действием силы тяжести. Из регенератора через систему шлюзов-затворов катализатор поступает в питатель-дозатор пневмотранспорта и водородсодержащим газом его подают в бункер-наполнитель, расположенный над реактором первой ступени. Процесс регенерации автоматизирован и управляется ЭВМ. Систему регенерации при необходимости можно отключить без нарушения режима риформирования сырья.

Поскольку процесс риформинга проводят при пониженном давлении (0,9...0,4 МПа), на установках КР НРК применяют иную, чем в схеме на рис. 8.7, систему операции ВСГ: катализат после реакторов и сырьевого теплообменника подают в сепаратор низкого давления *С-1*. Выделившиеся в нем газовую и жидкую фазы соответственно компрес-

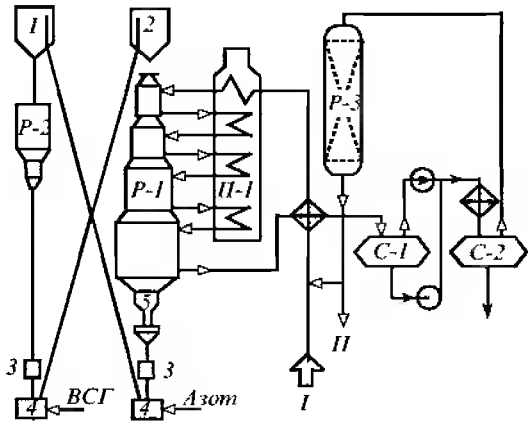


Рис. 8.8. Принципиальная технологическая схема установки риформинга непрерывной регенерации катализатора:
1 — бункер закоксованного катализатора; 2 — бункер регенерированного катализатора; 3 — шлюз; 4 — дозатор; 5 — разгрузочное устройство; I — гидроочищенное сырье; II — ВСГ; III — риформат на стабилизацию

сором и насосом направляют в сепаратор высокого давления *С-2* для выделения ВСГ с высокой концентрацией водорода. Стабилизацию нестабильного катализата осуществляют по схеме, аналогичной приведенной на рис. 8.6 .

В табл. 8.9 приведены для сравнения данные по материальному балансу и качеству продуктов установок каталитического риформинга с периодической и непрерывной регенерацией катализатора.

Таблица 8.9 — **Выход продуктов на различных установках риформинга**

Показатель	Л-35-11 /1000		ЛЧ-35-11 /1000	ЛФ-35-11 /1000
Сырьевая фракция, °С	62...180	85...180	85...180	85...180
Октановое число бензина (ИМ)	90	95	95	100
Рабочее давление, МПа	3,0	3,0	1,5	0,8
Мощность по сырью, млн т/год	1,0	1,0	1,0	1,0
Выход продуктов, %:				
катализат	77,5	74,4	84,9	83,5
рефлюкс C_3–C_4	5,4	5,6	1,0	3,2
углеводородный газ	10,6	11,6	6,5	0,8
водородсодержащий газ	4,5	6,4	7,1	12,5
в том числе водород	0,8	1,0	(1.9)	(2,8)
потери	2,0	2,0	0,5	—

Как видно из таблицы, на установках со стационарным слоем катализатора при снижении давления с 3,0 до 1,5 МПа выход катализата с октановым числом 95 увеличился с 74,4 до 84,9%, а выход водорода – с 1,0 до 1,9%. На установке КР НРК при давлении 0,8 МПа выход катализата с октановым числом 100 достигает 83,5, а выход водорода – 2,8%.

8.3. Каталитическая изомеризация пентан-гексановой фракции бензинов

Ранние промышленные процессы изомеризации были предназначены для получения изобутана из *н*-бутана на хлористом алюминии при мягком температурном режиме (90...120 °С). Изобутан далее алкилировали бутиленами и в результате получали изооктан.

Целевым назначением процессов каталитической изомеризации в современной нефтепереработке является получение высокооктановых изокомпонентов автобензинов или сырья нефтехимии, прежде всего изопентана для синтеза изопренового каучука.

Высокая эффективность процессов изомериации зпаключается в том, что в качестве сырья используются низкооктановые компоненты нефти — фракции н. к. — 62 °С и рафинаты каталитического риформинга, содержащие в основном *н*-пентаны и *н*-гексаны. Это сырье (а также фракции C_5 и C_6, получаемые с ГФУ) изомеризуется в среде водорода в присутствии бифункциональных катализаторов. Высокие детонационная стойкость (табл. 8.2) и испаряемость продуктов изомеризации углеводородов C_5 и C_6 обусловливают их исключительную ценность в качестве низкокипящих высокооктановых компонентов неэтилированных автобензинов.

8.3.1. Теоретические основы

Реакции изомеризации парафинов являются обратимыми, протекают без изменения объема, с небольшим экзотермическим эффектом (6...8 кДж/моль). Поэтому термодинамическое равновесие зависит только от температуры: низкие температуры благоприятствуют образованию более разветвленных изомеров и получению, следовательно, изомеризата с более высокими октановыми числами (табл. 8.10). При этом равновесное содержание изомеров при данной температуре повышается с увеличением числа атомов углерода в молекуле *н*-парафина.

На бифункциональных катализаторах, обладающих дегидро-гидрирующей и кислотной активностями, изомеризация протекает по следующей схеме:

$$\textit{н}C_5H_{12} \xrightarrow[-H_2]{\text{МЦ}} \textit{н}C_5H_{10} \xrightarrow[+H^+]{\text{КЦ}} \textit{н}C_5H_{11}^{+} \xrightarrow{\text{КЦ}}$$

$$\longrightarrow \textit{изо}C_5H_{11}^{+} \xrightarrow[-H_2]{\text{КЦ}} \textit{изо}C_5H_{10} \xrightarrow[+H^+]{\text{МЦ}} \textit{изо}C_5H_{12}$$

Таблица 8.10 — **Состав равновесных смесей парафиновых углеводородов C_4–C_5**

Углеводород	Состав, % мольн.				
	при 25°С	при 127 °С	при 227 °С	при 327 °С	при 527 °С
C_4:					
н-бутан	28,0	44,0	54,0	60,0	68,0
изобутан	72	56,0	46,0	40,0	32,0
C_5:					
н-пентан	3,0	11,0	18,0	24,0	32,0
метилбутан	44,0	65,0	63,0	67,0	63,0
диметилпропан	53,0	24,0	13,0	9,0	5,0
C_6:					
н-гексан	1,3	6,3	13,0	19,0	26,0
метилпентаны	9,6	23,5	36,0	42,0	64,0
диметилбутаны	89,1	70,2	51,0	39,0	10,0

Вначале происходит дегидрирование *н*-парафина на металлических центрах катализатора. Образовавшийся олефин на кислотном центре превращается в карбений-ион, который легко изомеризуется. Изомерные карбений-ионы, возвращая протон кислотному центру катализатора, превращаются в соответствующие олефины, которые затем гидрируются на металлических центрах катализаторов изомеризации.

Активные центры, как металлические, так и кислотные, в отсутствие водорода быстро отравляются в результате закоксовывания катализатора.

Для подавления побочных реакций крекинга процесс проводят под повышенным давлением при циркуляции водородсодержащего газа.

В современных бифункциональных катализаторах изомеризации *н*-алканов в качестве металлического компонента используются платина и палладий, а в качестве носителя — фторированный или хлорированный оксид алюминия, а также алюмосиликаты или цеолиты, внесенные в матрицу оксида алюминия. Алюмоплатиновые фторированные катализаторы (как отечественные ИП-62 с содержанием 0,5 % Pt) позволяют осуществить процесс изомеризации при 360...420 °С и называются высокотемпературными. Металл-цеолитные катализаторы (как отечественный ИЦК-2, содержащий 0,8 % Pt на цеолите CaY) используются при 230...380 °С (в зависимости от типа цеолита) и названы среднетемпературными. Алюмоплатиновые катализаторы, промотированные хлором (такие как НИП-66 и НИП-74), применяют при 100...200 °С и названы низкотемпературными. Использовавшийся ранее в качестве катализатора хлорид алюминия в настоящее время не применяется.

Наибольшее распространение в нефтепереработке получили низко- и высокотемпературные процессы изомеризации *н*-парафинов C_4–C_6 на основе алюмоплатиновых катализаторов, промотированных хлором или фтором.

8.3.2. Основные параметры процесса

Температура. С повышением температуры скорость реакции изомеризации возрастает до ограничиваемого равновесием предела. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к усилению реакций гидрокрекинга с образованием легких газов. При этом возрастает расход водорода, а выход изомеров снижается.

Давление. Хотя давление не оказывает влияние на равновесие реакции изомеризации н-парафинов, оно существенно влияет на кинетику целевых и побочных реакций процесса. Данные о влиянии давления на изомеризацию *н*-гексана при мольном соотношении $H_2 : C_6H_{14} = 4 : 1$ и постоянном времени контакта приведены ниже:

Давление, МПа	0,63	2,2	2,2	4,9	4,9
Температура, °С	316	316	344	318	345
Степень превращения, % мольн.	60,7	32,0	65,6	14,5	33,5
Выход изогексанов, % мольн.	49,8	31,3	59,2	13,1	31,0
Селективность	0,82	0,98	0,90	0,91	0,93

Как видно, повышение давления при прочих идентичных условиях снижает глубину, но повышает селективность изомеризации. Увеличение парциального давления водорода снижает скорость дезактивации катализатора в результате торможения коксообразования. Однако повышение давления свыше 4 МПа нецелесообразно, так как при этом коксообразование практически не меняется.

Объемная скорость подачи сырья. При постоянной степени превращения объемная скорость и температура оказывают антибатное влияние на скорость изомеризации. Для увеличения объемной скорости вдвое требуется повышение температуры процесса примерно на 8...11 °С.

8.3.3. Установки изомеризации фракции н. к. – 62 °С

Поскольку степень превращения C_5- и C_6-алканов на высокотемпературном катализаторе типа ИП-66 составляет около 50 %, изомеризацию на промышленных установках осуществляют с ректификацией реакци-

онной смеси и циркуляции непревращенного сырья. Исходное сырье изомеризации подвергают предварительной гидроочистке и осушке. Установка изомеризации состоит из двух блоков — ректификации и изомеризации. В блоке ректификации производят выделение изомеров из смеси исходного сырья и стабильного изомеризата. Реакторный блок состоит из двух параллельно работающих секций: в одной осуществляется изомеризация *н*-пентанов, а в другой — *н*-гексанов.

Принципиальная технологическая схема отечественной установки изомеризации бензиновой фракции ЛИ-150В приведена на рис. 8.9.

Смесь исходного сырья, рециркулирующего стабильного изомеризата и тощего абсорбента после подогрева в теплообменниках подают на разделение в колонну *К-1*, откуда сверху отбирают изопентановую фракцию, подвергающуюся дальнейшей ректификации в бутановой колонне *К-2*, где происходит отделение целевого изопентана от бутанов.

Нижний продукт колонны *К-1* подают в пентановую колонну *К-3*. Нижний продукт этой колонны направляют на фракционирование в изогексановую колонну *К-4*, с верха которой отбирают второй целевой продукт процесса — изогексан.

Отбираемую с верха *К-3* пентановую фракцию, содержащую около 91 % мас. *н*-пентана, смешивают с водородсодержащим газом и после нагрева в трубчатой печи *П-1* до требуемой температуры направляют в реактор изомеризации со стационарным слоем катализатора *Р-1*.

Парогазовую смесь продуктов реакции охлаждают и конденсируют в теплообменниках и холодильниках и подают в сепаратор *С-5*, а циркулирующий ВСГ из *С-5* после осушки в адсорбере *Р-2* компрессором — на смешение с сырьем. Изомеризат после стабилизации в колонне *К-5* направляют на ректификацию вместе с сырьем. Из газов стабилизации в абсорбере *К-6* извлекают изопентан подачей части гексановой фракции, отбираемой из *К-4*. Балансовое количество гексановой фракции поступает в аналогичную секцию изомеризации (при низком содержании *н*-гексана в сырье его изомеризуют в смеси с *н*-пентаном).

Температура и давление в колоннах ректификации:

Колонна	*К-2*	*К-1*	*К-3*	*К-4*
Температура, °С				
на входе	55	90	84	84
верха	82	77	74	68
низа	100	110	110	104
Давление, МПа	0,6	0,5	0,3	0,15

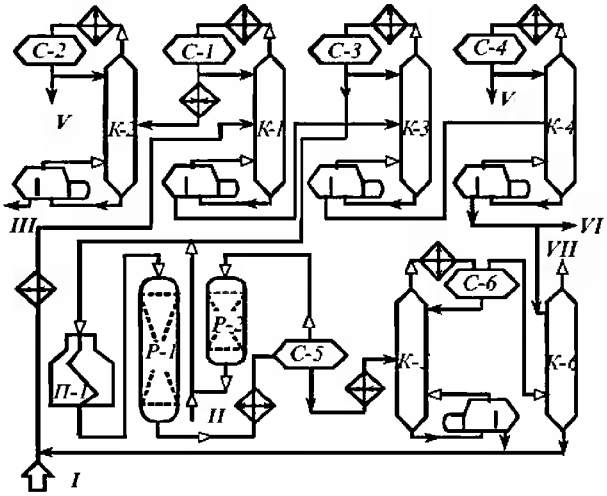


Рис. 8.9. Принципиальная технологическая схема установки изомеризации пентанов и гексанов: I — сырье; II — ВСГ; III — изопентановая фракция; IV — бутановая фракция; V — изогексановая фракция; VI — гексановая фракция на изомеризацию; VII — жирный газ

Ниже даны усредненные параметры и показатели установок изомеризации пентановой фракции (I) и бензиновой фракции н.к. – 62 °С (II):

Условия процесса:	***I***	***II***
Температура, °С	360...430	360...440
Объемная скорость сырья, $ч^{-1}$	2...2,3	1,6...2,0
Давление, МПа	3,2...3,6	2,8...3,0
Мольное соотношение H_2 : сырье	(2...3) : 1	(2...3) : 1
Выход изопентана, %:		
на пропущенный *н*-пентан	49...52,8	48...53
на превращенный *н*-пентан	96,5	97,0
Качество целевых продуктов:		
содержание изопентана, %	96.5...99.5	93...99
содержание изогексана, %	—	92,2...98,9
ОЧИМ:		
изопентана	89,5	
изогексана	78...80,5	
Срок службы катализатора, мес.	13...46	14...40

Расход водорода в процессе невелик — всего 0,1...0,3 % мас., на сырье. В зависимости от углеводородного состава прямогонной фракции н.к. – 62 °С октановое число изомеризата будет изменяться. Так, примени-

тельно к такой фракции ромашкинской нефти, содержащей 27,5 % изопентана, 44,0 % *н*-пентана и 26,2 % изогексанов, получается изомеризат с октановым числом (ИМ) около 87.

Себестоимость изомеризатов примерно в 3 раза ниже, чем алкилатов. Причем процесс изомеризации имеет более обширную и надежную сырьевую базу, чем алкилирование.

В перспективе процесс изомеризации может быть интенсифицирован применением низкотемпературных катализаторов, переводом ректификации на цеолитное или мембранное разделение.

8.4. Теоретические основы и технология каталитических гидрогенизационных процессов облагораживания нефтяного сырья

8.4.1. Краткие сведения об истории развития гидрогенизационных процессов

В промышленном масштабе гидрогенизационные процессы получили развитие введением в 1927 г. в эксплуатацию первой в мире установки «деструктивной гидрогенизации» смол и углей в Германии, не обладавшей собственными ресурсами нефти и развившей впоследствии свою топливную промышленность на базе твердых горючих ископаемых. Несколько позднее аналогичные установки получения искусственных жидких топлив из нефтяного сырья были сооружены в Англии.

Первые исследования по каталитической и некаталитической гидрогенизации твердых топлив были проведены в начале века П. Сабатье во Франции, В. Н. Ипатьевым в России и Ф. Бергиусом в Германии.

Установки деструктивной гидрогенизации углей представляли собой многоступенчатый сложный процесс с дорогостоящим оборудованием, проводимый при высоких давлении (30...70 МПа) и температуре (420...500 °С) вначале на малоактивном и дешевом нерегенерируемом железном катализаторе, позднее на активных катализаторах на основе сульфида вольфрама с использованием водорода, получаемого дорогим малопроизводительным периодическим железопаровым методом.

В послевоенные годы, в связи с открытием крупных месторождений нефти и быстрым ростом ее добычи в мире, процессы получения моторных топлив из углей утратили свое промышленное значение из-за потери конкурентоспособности по сравнению с нефтяными топливами.

В свою очередь, в быстроразвивающейся нефтепереработке необычайно широко стали использовать каталитические процессы вначале гидроочистки топливных фракций, затем деструктивной гидрогени-

зации высококипящих дистиллятов и остатков нефти под названием гидрокрекинг.

Гидрокрекинг проводят при умеренном давлении (3...20 МПа), меньших расходах водорода и катализатора, но с более высокой степенью превращения дешевого нефтяного сырья по сравнению с гидрогенизацией углей. Кроме того, только гидрокрекингом можно получать такие продукты, как реактивное топливо и высокоиндексные смазочные масла. Существенному улучшению технико-экономических показателей установок гидрокрекинга способствовали использование дешевого водорода, получаемого каталитическим риформингом или каталитической конверсией водяным паром; создание серостойких высокоактивных регенерируемых катализаторов, обеспечивающих глубокую переработку нефтяного сырья и необходимую гибкость процессов.

Как было указано ранее (п. 8.1), веской причиной интенсивного развития гидрокаталитических процессов в послевоенной нефтепереработке нашей страны и мира явилось непрерывное увеличение в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей при одновременном ужесточении экологических требований к качеству товарных нефтепродуктов.

Цели процессов гидрооблагораживания весьма разнообразны. Моторные топлива подвергают гидроочистке с целью удаления гетероорганических соединений серы, азота, кислорода, мышьяка, галогенов, металлов и гидрирования непредельных углеводородов, тем самым улучшения их эксплуатационных характеристик. В частности, гидроочистка позволяет уменьшить коррозионную агрессивность топлив и их склонность к образованию осадков, уменьшить количество токсичных газовых выбросов в окружающую среду. Глубокую гидроочистку бензиновых фракций проводят для защиты платиновых катализаторов риформинга от отравления неуглеводородными соединениями. В результате гидрообессеривания вакуумных газойлей — сырья каталитического крекинга — повышаются выход и качество продуктов крекинга и значительно сокращается загрязнение атмосферы окислами серы.

Нефтяные масла подвергают неглубокому гидрообессериванию с целью осветления и снижения их коксуемости, кислотности и эмульгируемости. С заменой сольвентной очистки высоковязкого масляного сырья, например деасфальтизата, на гидрокрекинг появилась возможность производить масла с высоким индексом вязкости (> 105). Гидроочищенные масляные продукты удовлетворяют требованиям стандартов по цвету, стабильности, запаху, допустимому содержанию примесей и другим экологическим и эксплуатационным показателям.

8.4.2. *Химизм, термодинамика и кинетика реакций гидрогенолиза гетероорганических соединений сырья*

Гидрогенолиз гетероорганических соединений в процессах гидрооблагораживания происходит в результате разрыва связей C–S, C–N, C–O и насыщения водородом образующихся гетероатомов и двойной связи у углеводородной части молекул нефтяного сырья. При этом сера, азот и кислород выделяются в виде соответственно H_2S, NH_3 и H_2O. Содержащиеся в сырье непредельные гидрируются до предельных парафиновых углеводородов. В зависимости от условий процессов возможны частичное гидрирование и гидрокрекинг полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых углеводородов. Металлоорганические соединения сырья разрушаются, и выделяющиеся металлы отлагаются на катализаторе.

Гидрогенолиз сероорганических соединений. Меркаптаны гидрируются до сероводорода и соответствующего углеводорода:

$$RCH + H_2 \longrightarrow RH + H_2S$$

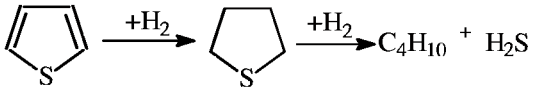
Сульфиды гидрируются через образование меркаптанов:

$$RSR' + H_2 \longrightarrow RSH + R'H \xrightarrow{+H_2} R'H + RH + H_2S$$

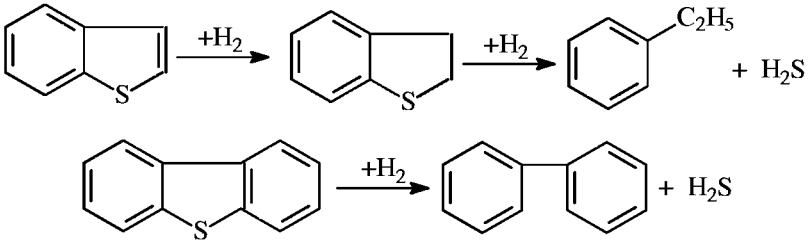
Дисульфиды гидрируются аналогично:

$$RSSR' + H_2 \longrightarrow RSH + R'SH \xrightarrow{+H_2} RH + R'H + 2H_2S$$

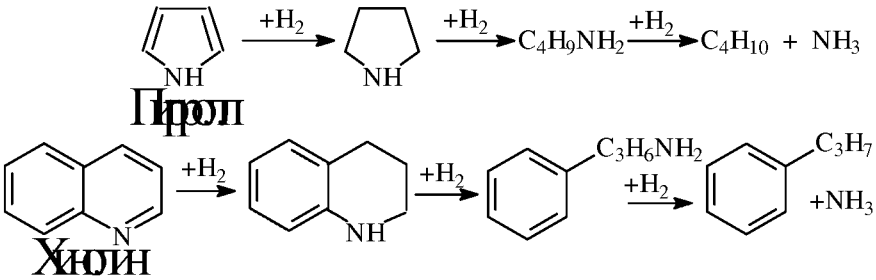
Циклические сульфиды, например тиофан и тиофен, гидрируются с образованием соответствующих алифатических углеводородов:



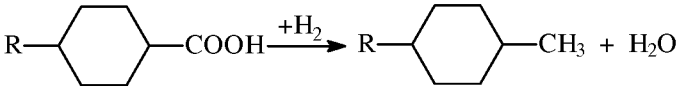
Бенз- и дибензтиофены гидрируются по схеме:



Гидрогенолиз азоторганических соединений. Азот в нефтяном сырье находится преимущественно в гетероциклах в виде производных пиррола и пиридина. Гидрирование их протекает в общем аналогично гидрированию сульфидов:



Гидрогенолиз кислородсодержащих соединений. Кислород в топливных фракциях может быть представлен соединениями типа спиртов, эфиров, фенолов и нафтеновых кислот. В газойлевых фракциях и нефтяных остатках кислород находится в основном в мостиковых связях и в циклах полициклических ароматических и смолисто-асфальтеновых соединений нефти. При гидрировании кислородных соединений образуются соответствующие углеводороды и вода:



Как видно из термодинамических данных для реакций гидрогенолиза некоторых серо- и кислородсодержащих органических углеводородов (табл. 8.11), реакции эти экзотермичны и протекают без изменения объема или, в случае гидрогенолиза непредельных гетероорганических соединений (например, производных тиофена), — с уменьшением объема и более высоким экзотермическим эффектом. Следовательно, реакции гидрогенолиза всех гетероорганических соединений являются термодинамически низкотемпературными. Давление не оказывает влияния на равновесие газофазных реакций или благоприятствует образованию продуктов гидрогенолиза. С повышением температуры константы равновесия реакций гидрогенолиза уменьшаются, особенно для тиофена и его производных, но в интервале температур, представляющем практический интерес, равновесие реакций практически нацело смещено вправо для всех гетероорганических соединений, кроме тиофенов, для которых термодинамические ограничения все же ощутимы и их гидрирование проводят при пониженных температурах на высокоактивных катализаторах.

Таблица 8.11 — **Тепловой эффект и константы равновесия (K_p) реакций гидрогенолиза некоторых гетероорганических соединений (данные Ю. М. Жорова)**

Реакция	Тепловой эффект, кДж/моль		K_p		Зависимость $\ln Kp$ от T в интервале 300...800 К
	при 300 К	при 800 К	при 300 К	при 800 К	
$C_3H_7SH + H_2 \rightleftarrows C_3H_8 + H_2S$	+47,9	+55,9	$2{,}6 \cdot 10^9$	$7{,}7 \cdot 10^3$	$\ln K_p = 0{,}84 + 6220/T$
$C_5H_{11}SH + H_2 \rightleftarrows C_5H_{12} + H_2S$	+58,2	+66,6	$3{,}9 \cdot 10^{10}$	$9{,}0 \cdot 10^3$	$\ln K_p = -0{,}5 + 7470/T$
$CH_3SC_3H_7 + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + C_3H_8 + H_2S$	+120,2	+135,3	$2{,}1 \cdot 10^{22}$	$4{,}7 \cdot 10^8$	$\ln K_p = 0{,}37 + 1531/T$
$CH_3SC_4H_9 + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + C_4H_{10} + H_2S$	+108,6	+124,0	$1{,}1 \cdot 10^{21}$	$4{,}5 \cdot 10^8$	$\ln K_p = 2{,}06 + 1393/T$
$C_4H_4S + 4H_2 \rightleftarrows C_4H_{10} + H_2S$	+262,4	+283,6	$5{,}3 \cdot 10^{30}$	18,5	$\ln K_p = -38{,}64 + 3282/T$
$C_4H_5S + 2H_2 \rightleftarrows C_4H_{10} + H_2S$	+112,6	+121,8	$5{,}4 \cdot 10^{16}$	$1{,}4 \cdot 10^4$	$\ln K_p = -7{,}74 + 1406/T$
$C_5H_{10}S + 2H_2 \rightleftarrows C_5H_{12} + H_2S$	+103,4	+117,0	$2{,}8 \cdot 10^{16}$	$6{,}3 \cdot 10^4$	$\ln K_p = -5{,}92 + 1313/T$
$C_{10}H_{21}OH + H_2 \rightleftarrows C_{10}H_{22} + H_2O$	+88,3	+92,4	$4{,}5 \cdot 10^{15}$	$7{,}8 \cdot 10^5$	$\ln K_p = -0{,}09 + 1085/T$

Ниже приведены данные о равновесной глубине гидрогенолиза тиофена при давлении 4 МПа в присутствии стехиометрического количества водорода при различных температурах:

Температура, К	500	600	700	800
Степень гидрогенолиза, % мас.	100	99,8	99,0	98,6

Требуемая применительно к современным процессам каталитического риформинга глубина очистки от серы до остаточного ее содержания в гидрогенизате $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ для прямогонных бензинов с исходным содержанием серы (200...1000) млн$^{-1}$ составит 99,8 %. Таким образом, для обеспечения такой глубины гидрогенолиза требуется проведение процесса при температуре ниже 350 °С.

На кинетику реакций гидрогенолиза сильное влияние оказывают тип и строение гетероорганических соединений. Скорость гидрогенолиза в общем возрастает в ряду тиофены < тиофаны < сульфиды < дисульфиды < меркаптаны. С увеличением числа ароматических и циклопарафиновых колец в молекуле сероорганического соединения его реакционная способность относительно гидрогенолиза падает. Так, относительная скорость гидрогенолиза при идентичных условиях для тиофена, бензтиофена и дибензтиофена составляет соответственно 2,9; 2,8 и 1,0.

При одинаковом строении реакционная способность относительно гидрогенолиза понижается в ряду гетероорганических соединений: сероорганические < кислородоорганические < азоторганические.

Среди азотсодержащих углеводородов циклические соединения подвергаются гидрогенолизу значительно труднее, чем содержащие азот в аминогруппах.

Скорости реакций обессеривания нефтяных фракций удовлетворительно описываются формальным кинетическим уравнением типа

$$W = K p_S^{n_1} p_{H_2}^{n_2},$$

где p_S и p_{H_2} — парциальные давления сернистых соединений и водорода.

При гидрогенолизе индивидуальных сероорганических соединений и обессеривании узких нефтяных фракций порядок гидрообессеривания по сере обычно составляет $n_1 = 1$. При гидрообессеривании сырья широкого реакционного состава вследствие содержания в нем сернистых соединений, сильно различающихся по реакционной способности, кинетический порядок по сере может изменяться от 1 до 2 и более.

Порядок реакций гидрообессеривания по водороду (n_2) может быть также различным в зависимости от свойств сырья и условий процесса. По мере роста парциального давления водорода (p_{H2}) в газофазных процессах гидрооблагораживания n_2 может изменяться от 1 до 0 в интервале p_{H2} от 0,1 до 3,5 МПа (т.е. в зависимости от степени насыщения водородом поверхности катализатора). В жидкофазных процессах, в которых лимитирующей гидрообессеривание стадией является транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора, гидрогенолиз протекает по первому порядку по водороду вплоть до давлений ≈ 10 МПа.

Кинетическими исследованиями установлено, что кажущаяся энергия активации гидрообессеривания нефтяного сырья на алюмокобальт-молибденовом катализаторе в интервале температур 340...425 °С составляет 46...88 кДж/моль (11...21 ккал/моль).

8.4.3. Катализаторы гидрогенизационных процессов и механизм их действия

Используемые в промышленных гидрогенизационных процессах катализаторы являются сложными композициями, и в их состав входят, как правило, следующие компоненты:

1) металлы VIII группы: Ni, Co, Pt, Pd, иногда Fe;
2) окислы или сульфиды VI группы: Mo, W, иногда Cr;
3) термостойкие носители с развитой удельной поверхностью и высокой механической прочностью, инертные или обладающие кислотными свойствами.

Никель, кобальт, платина или палладий придают катализаторам дегидро-гидрирующие свойства, но не обладают устойчивостью по отношению к отравляющему действию контактных ядов и не могут быть использованы в отдельности в гидрогенизационных процессах.

Молибден, вольфрам и их оксиды являются *n*-полупроводниками (как и Ni, Co, Pt и Pd). Их каталитическая активность по отношению к реакциям окисления-восстановления обусловливается наличием на их поверхности свободных электронов, способствующих адсорбции, хемосорбции, гемолитическому распаду органических молекул. Однако Mo и W значительно уступают по дегидро-гидрирующей активности Ni, Co и особенно Pt и Pd.

Сульфиды же Mo и W являются p-полупроводниками (дырочными). Дырочная их проводимость обусловливает протекание гетеролитических (ионных) реакций, в частности расщепление C–S, C–N и C–O связей в гетероорганических соединениях.

Сочетание Ni или Co с Mo или W придает их смесям и сплавам бифункциональные свойства — способность осуществлять одновременно и гомолитические, и гетеролитические реакции и, что особенно важно, стойкость по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений, содержащихся в нефтяном сырье.

Применение носителей позволяет снизить содержание активных компонентов в катализаторах, что особенно важно в случае использования дорогостоящих металлов. В зависимости от типа реакторов катализаторы на носителях изготавливают в виде таблеток, шариков или микросфер.

Носители нейтральной природы (оксиды алюминия, кремния, магния и др.) не придают катализаторам на их основе дополнительных каталитических свойств.

Носители, обладающие кислотными свойствами, как, например, синтетические аморфные и кристаллические алюмосиликаты и цеолиты, магний- и цирконийсиликаты, фосфаты, придают катализаторам дополнительно изомеризующие и расщепляющие (крекирующие) свойства. Отсюда понятно, почему катализаторы гидрообессеривания высококипящих и остаточных нефтяных фракций, особенно гидрокрекинга, изготавливают с использованием кислотно-активных носителей. Катализаторы на таковых носителях, содержащие металлы VI и VIII групп, являются по существу полифункциональными.

В мировой практике наибольшее распространение в гидрогенизационных процессах получили алюмокобальтмолибденовые (АКМ), алюмоникельмолибденовые (АНМ) и смешанные алюмоникелькобальтмолибденовые (АНКМ), а также алюмоникельмолибденсиликатные (АНМС) катализаторы. В процессах глубокого гидрирования азотсодержащих и ароматических соединений парафинов и масляных фракций применяют алюмоникель- или алюмокобальтвольфрамовые катализаторы (АНВ или АКВ). В последние годы распространение получают цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания и гидрокрекинга.

АКМ и АНМ катализаторы гидроочистки содержат 2...4 % мас. Co или Ni и 9...15 % мас. MoO_3 на активном γ-оксиде алюминия. На стадии пусковых операций или в начале сырьевого цикла их подвергают сульфидированию (осернению) в токе H_2S и H_2, при этом их каталитическая активность существенно возрастает.

Активность АКМ и АНМ катализаторов зависит как от суммарного содержания в них гидрирующих компонентов (Co + Mo или Ni + Mo), так и от отношения Co / Co + Mo и Ni / Ni + Mo. У большинства марок зарубежных катализаторов гидроочистки и гидрообессеривания суммар-

ное содержание гидрирующих компонентов составляет 16...21 % мас., а отношение Co(Ni) / Co(Ni) + Mo колеблется в пределах 0,17...0,28. У отечественных катализаторов АКМ, АНМ и АНМС эти показатели составляют соответственно 16 и 0,52. Характеристика основных отечественных катализаторов гидроочистки и гидрообессеривания дистиллятных фракций приведена в табл. 8.12.

АКМ катализатор высокоактивен в реакциях гидрогенолиза сернистых соединений и обладает достаточно высокой термостойкостью. Он достаточно активен в реакциях гидрирования непредельных углеводородов, азотистых и кислородсодержащих соединений сырья и применим для гидроочистки всех топливных фракций нефти. Однако большой дефицит кобальта ограничивает его распространение.

АНМ катализатор, по сравнению с АКМ, более активен в реакциях гидрирования ароматических углеводородов и азотистых соединений и менее активен в реакциях насыщения непредельных соединений. Однако у него несколько ниже показатели по термостойкости и механической прочности.

АНМС катализатор имеет тот же состав гидрирующих компонентов, что и АНМ. Изготавливается добавлением к носителю (γ-оксиду алюминия) 5...7 % мас. диоксида кремния. При этом увеличивается его механическая прочность и термостойкость, незначительно улучшается гидрирующая активность.

Катализаторы ГО-30-70 и ГО-117 отличаются от вышерассмотренных большим содержанием гидрирующих компонентов (до 28 % мас.), несколько большей каталитической активностью и повышенной механической прочностью.

Катализаторы GS-168ш и ГК-35 промотированы введением в состав их носителей соответственно алюмосиликата и цеолита типа Y и потому обладают повышенной расщепляющей активностью; могут использоваться для гидрооблагораживания дизельных и газойлевых фракций, а также гидрокрекинга дистиллятного сырья.

Катализатор ГКД-202 отличается от ГК-35 меньшим содержанием гидрирующих металлов (18 % мас.); изготавливается с использованием в качестве носителя алюмосиликата с добавкой цеолита; обладает наилучшими показателями по механической прочности, межрегенерационному пробегу и сроку службы катализатора; по активности в реакциях обессеривания находится на уровне катализаторов АКМ и АНМ. Этот катализатор является базовым для процессов гидроочистки реактивных и дизельных фракций — сырья процессов цеолитной депарафинизации.

Таблица 8.12 — **Характеристика отечественных катализаторов гидроочистки дистиллятных фракций**

Показатель	АКМ	АНМ	АНМС	ГО-30-70	ГКД202	ГК-35	ГО-117	ГS-168ш
Насыпная плотность, кг/м^3	680	680	680	750	650	800	830	750
Удельная поверхность, м^2/г	120	120	120	220	230	207	—	—
Содержание, % мас.:								
CoO, не менее	4,0	0	0	0	0,4	0	0	0
NiO, не менее	0	4,0	4,0	4,0...5,0	5,0	7,0...8,5	07,0	3,5
MoO_3, не менее	12,0	12,0	12,0	17,0...19	13,0	18,0...19	21,0	14,5
Fe_2O_3, не более	0,16	0,16	0,16	0,25	—	—	0,16	—
Na_2O_3, не более	0,08	0,08	0,08	0,1	0,4	0,4	0,08	—
Носитель	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3+ SiO_2	Al_2O_3	Алюмо-силикат + цеолит	Цеолит	Al_2O_3	Алюмо-силикат
Диаметр гранул, мм	4...5	4...5	4...6	4...5	1,5...2,2	3,5	4,0	3...5
Индекс прочности, кг/мм	1,1	1,1	1,2	1,2	2,2	1,8	1,8	1,9
Относительная активность по обессериванию, усл. ед., >	95	95	95	—	92	85	—	—
Межрегенерационный период, мес.	11	11	11	11	22...24	11...20	11	22
Общий срок службы, мес.	36	36	36	48	48...60	48	48	36...48
Очищаемая фракция	Топливные			Бензиновая	Дизельная		Вакуумный газойль	

Несмотря на проведенные во многих странах мира многолетние исследования с применением комплекса разнообразных физико-химических методов до сих пор не установлено, какие именно структуры и фазовый состав катализаторов гидрогенизационных процессов соответствуют каталитически активному их состоянию.

Кобальт (никель) и молибден (вольфрам) образуют между собой сложные объемные и поверхностные соединения типа молибдатов (вольфраматов) кобальта (никеля), которые при сульфировании формируют каталитически активные структуры сульфидного типа Co_xMoS_y (Ni_xMoS_y, Co_xWS_y, Ni_xWS_y). Возможно также образование на поверхности носителя Al_2O_3 каталитически неактивных шпинельных фаз типа алюминатов кобальта (никеля) и молибдата (вольфрамата) алюминия.

Наиболее вероятной структурой в сульфидированных АКМ катализаторах, ответственной за бифункциональные их каталитические свойства, считается фаза $CoMoS_2$.

По аналогии с механизмами реакций, осуществляемых в процессах каталитического риформинга на платине и паровой конверсии углеводородов, можно предположить, что реакции гидрогенолиза гетероатомных углеводородов на АКМ и АНМ катализаторах протекают также многостадийно через хемосорбцию реактантов на активных центрах как кобальта (никеля), так и молибдена. При этом на кобальте (никеле) осуществляются активация H_2 и спилловер атомарного активного водорода, а на молибдене протекают сульфирование (осернение), азотирование и окисление с образованием поверхностных соединений Mo(S), Mo(N) и Mo(O), которые под действием активированного водорода подвергаются десульфированию (обессериванию), деазотированию и восстановлению:

$$Z' + H_2 \longrightarrow Z'(H) + Z' \longrightarrow 2Z'(H) \longrightarrow 2Z' + 2H;$$

$$Z + RSH \longrightarrow Z(RSH) \longrightarrow Z(S) + RH;$$

$$Z + RNH \longrightarrow Z(RNH) \longrightarrow Z(N) + RH;$$

$$Z + ROH \longrightarrow Z(ROH) \longrightarrow Z(O) + RH;$$

$$Z(S) + 2H \longrightarrow Z + H_2S;$$

$$Z(N) + 3H \longrightarrow Z + NH_3;$$

$$Z(O) + 2H \longrightarrow Z + H_2O,$$

где Z' и Z — соответственно активные центры кобальта (никеля) и молибдена.

При установившемся режиме в процессе достигается стационарное состояние по поверхностным концентрациям σ_S, σ_N и σ_O в зависимости от прочности связей C–S, C–N и C–O, активности катализатора и параметров гидрогенолиза. При этом активные центры кобальта (никеля) при избытке водорода полностью заняты активированным водородом (отсюда серостойкость катализаторов и кажущийся нулевой порядок суммарной реакции по водороду).

Возможны также иные маршруты элементарных реакций гидрогенолиза, в том числе через мультиплетную хемосорбцию реактантов, что энергетически более выгодно.

8.4.4. Основы управления гидрогенизационными процессами

Сырье. Сырьем процессов гидрооблагораживания являются бензиновые, керосиновые и дизельные фракции, вакуумный газойль и смазочные масла, содержащие серу, азот и непредельные углеводороды.

Содержание гетероатомных углеводородов в сырье колеблется весьма значительно в зависимости от фракционного и химического состава дистиллятов. По мере утяжеления сырья увеличивается не только общее содержание, но и доля наиболее термостабильных в отношении гидрогенолиза гетероорганических соединений (табл. 8.13).

В то же время требования к содержанию гетеропримесей в гидрогенизатах снижаются по мере утяжеления сырья. Так, допустимое содержание серы в гидроочищенном бензине — сырье установок каталитического риформинга — составляет 1 млн$^{-1}$, в реактивном и дизельном топливах оно не должно превышать соответственно 0,05 и 0,2 %, а в вакуумном дистилляте — 0,3 %. Это несколько нивелирует режимные параметры облагораживания сырья различного фракционного состава (табл. 8.14).

Расход водорода на гидроочистку и гидрообессеривание также зависит от содержания гетеропримесей в сырье и его происхождения.

Температура, объемная скорость сырья и давление оказывают влияние на скорость и глубину гидрогенолиза гетеропримесей в газофазных процессах гидроочистки топливных фракций в полном соответствии с химической кинетикой. Как видно из рис. 8.10*а*, *б*, требуемая применительно к дизельным топливам глубина обессеривания 90...93 % достигается при объемной скорости 4 ч$^{-1}$, давлении 4 МПа и температуре 350..380 °С. При температуре свыше 420 °С из-за более высокого ускорения реакций гидрокрекинга возрастает выход газов и легких углеводородов, увеличиваются коксообразование и расход водорода. Для каждого вида сырья и катализатора существует свой оптимальный интервал режимных параметров (табл. 8.14).

Таблица 8.13 — **Содержание серы, азота, металлов и коксуемость во фракциях товарной смеси западно-сибирских нефтей**

Фракция	Предел температур кипения, °С	Содержание в сырье, % мас.			Коксуемость, % мас.
		сера	азот	металлы, 1/млн	
Бензиновая	85...180	0,05	Следы	—	—
Керосиновая	140...240	0,1	0,003	—	—
Дизельная	180...350	1,3	0,01	—	—
Вакуумная	350...500 350...540	1,6 4,8	0,11 0,14	0,3 0,8	0,3 0,8

Таблица 8.14 — **Усредненные показатели работы современных промышленных установок гидрооблагораживания различных видов сырья**

Показатель	Бензин (керосин)	Дизельное топливо	Вакуумный газойль	Нефтяные остатки
Температура, °С	300...400	340...400	380...410	380...410
Давление, МПа	1,5...2,0	2,5...4,0	4,0...5,0	7,0...15,0
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	5,0...10,0	3,5...5,0	1,0...2,0	0,5...1,0
Циркуляция водород-содержащего газа, $м^3/м^3$	150	200	500	до 1000
Остаточное содержание серы, %	0,0001	0,1...0,2	0,1...0,5	0,3...0,5
Степень обессеривания, %	99	92...97	85...95	70...75
Ресурс службы катализатора, т сырья/кг	100	150...200	50...80	—
Срок службы катализатора, годы	5...8	4...6	2...4	1...2
Число регенераций	2...3	2...4	2...3	1...2

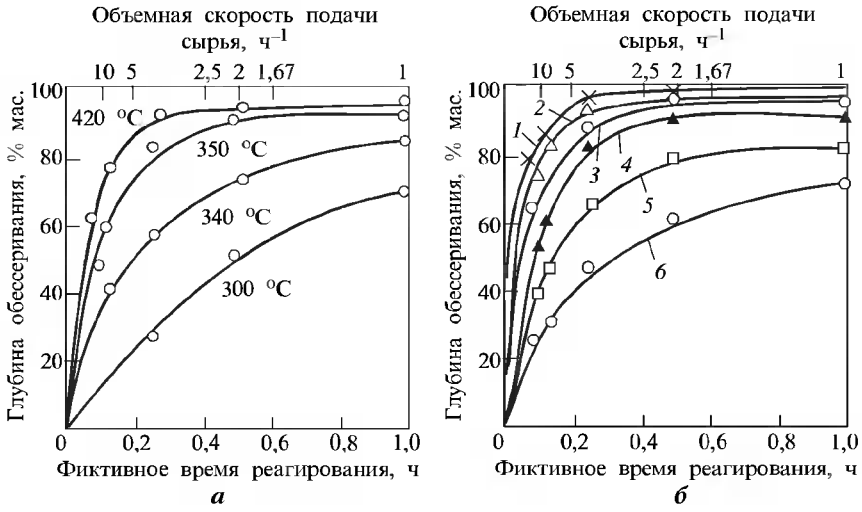


Рис. 8.10. Зависимость глубины обессеривания дизельного топлива от объемной скорости подачи сырья:
а — при 4 МПа и разной температуре (данные В. М. Курганова и др.); б — при 380 °С и давлении: 1 — 15; 2 — 10; 3 — 4; 4 — 2,2; 5 — 1,1; 6 — 0,55 МПа

Сырье, выкипающее при температуре выше 350 °С, находится при гидрообессеривании в основном в жидкой фазе, и повышение давления увеличивает скорость реакций более значительно, ускоряя транспортирование водорода через пленку жидкости к поверхности катализатора. Из-за удорожания оборудования увеличение давления ограничивают в пределах до 7...8 МПа.

Парциальное давление водорода и кратность циркуляции водород-содержащего газа (ВСГ). При повышении общего давления процесса растет парциальное давление водорода. На этот параметр влияет и кратность циркуляции ВСГ, и концентрация в нем водорода, составляющая в промышленных условиях от 60 до 90 % об. Чем выше концентрация водорода в ВСГ, тем ниже может быть кратность циркуляции. Так, $K_{ВСГ}$ = 450 м³/м³ с концентрацией водорода 60 % об. будет эквивалентна $K_{ВСГ}$ = 300 м³/м³ с концентрацией водорода 90 % об. Кратность циркуляции ВСГ, как видно из табл. 8.14, в зависимости от качества сырья изменяется в пределах от 150 до 1000 м³/м³, при этом повышенную $K_{ВСГ}$ применяют для утяжеленного сырья.

Кратность циркуляции ВСГ влияет также на долю испаряющегося сырья и продолжительность контакта сырья с катализатором.

Хотя реакции гидрогенолиза гетероорганических соединений экзотермичны, процессы гидроочистки топливных фракций проводят

обычно в адиабатическом реакторе без отвода тепла реакций, поскольку температурный градиент обычно не превышает 10 °С.

В реакторах установок гидрообессеривания и гидрокрекинга высококипящих фракций с повышенным содержанием гетеропримесей предусматривается отвод тепла реакций подачей охлажденного ВСГ через распределительные устройства между слоями катализатора.

Регенерация катализатора. В процессе эксплуатации катализатор постепенно теряет свою активность в результате закоксовывания и отложения на его поверхности металлов сырья. Для восстановления первоначальной активности катализатор подвергают регенерации окислительным выжигом кокса. В зависимости от состава катализатора применяют газовоздушный или паровоздушный способ регенерации. Цеолитсодержащие катализаторы гидрообессеривания и гидрокрекинга нельзя подвергать паровоздушной регенерации.

Газовоздушную регенерацию обычно проводят смесью инертного газа с воздухом при температуре до 530 °С. При этом регенерируемый катализатор ускоряет реакции горения кокса.

Паровоздушную регенерацию проводят смесью, нагретой в печи до температуры начала выжига кокса. Смесь поступает в реактор, где происходит послойный выжиг кокса, после чего газы сбрасывают в дымовую трубу.

8.4.5. Промышленные процессы гидрооблагораживания дистиллятных фракций

Промышленные установки гидрогенизационной переработки нефтяного сырья включают следующие блоки: реакторный, сепарации газопродуктовой смеси с выделением ВСГ, очистки ВСГ от сероводорода, стабилизации гидрогенизата, компрессорную. Установки гидрокрекинга имеют дополнительно фракционирующую колонну.

Установки имеют много общего по аппаратурному оформлению и схемам реакторных блоков, различаются по мощности, размерам аппаратов, технологическому режиму и схемам секций сепарации и стабилизации гидрогенизатов. Установки предварительной гидроочистки бензинов — сырья каталитического риформинга — различаются также вариантом подачи ВСГ: с циркуляцией или без циркуляции – «на проток». На всех остальных типах установок применяется только циркуляционная схема подачи ВСГ.

Схему подачи ВСГ «на проток» применяют только на комбинированных установках гидроочистки и каталитического риформинга (со стационарным слоем катализатора и проводимого под повышенным

давлением водорода) прямогонных бензинов с пониженным содержанием сернистых соединений (< 0,1 % мас.). Такая схема предусматривает «жесткую связь» по водороду между каталитическим риформингом и гидроочисткой. По этой схеме весь ВСГ риформинга под давлением процесса подают в реакторы гидроочистки. Схема удобна в эксплуатации и более проста по аппаратурному оформлению.

В схеме с циркуляцией ВСГ легко поддерживать постоянное соотношение водород : сырье. Наличие циркуляционного компрессора позволяет в зависимости от качества катализатора и сырья, концентрации водорода в ВСГ регулировать требуемую кратность циркуляции ВСГ, дает возможность проводить газовоздушную регенерацию катализаторов.

На промышленных гидрогенизационных установках применяют два способа ***сепарации*** ВСГ из газопродуктовой смеси: холодная (низкотемпературная) и горячая (высокотемпературная) (рис. 8.11*а, б*).

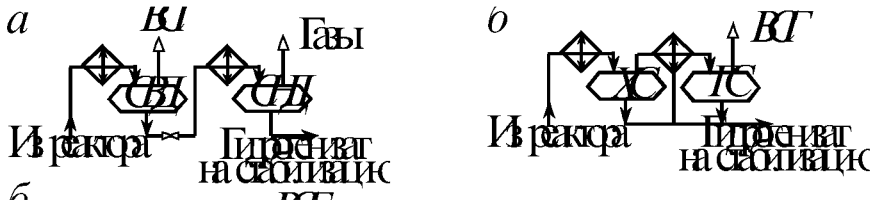


Рис. 8.11. Схемы холодной (а) и горячей (б) сепарации ВСГ:
СВД — сепараторы высокого и низкого давления; ГС и ХС — горячий и холодный сепараторы

Холодная сепарация ВСГ применяется на установках гидроочистки бензиновых, керосиновых и иногда дизельных фракций; заключается в охлаждении газопродуктовой смеси, отходящей из реакторов гидроочистки, сначала в теплообменниках, затем в холодильниках (воздушных и водяных) и выделении ВСГ в сепараторе при низкой температуре и высоком давлении. В сепараторе низкого давления выделяют низкомолекулярные углеводородные газы.

Горячую сепарацию ВСГ применяют преимущественно на установках гидрообессеривания высококипящих фракций нефти: дизельных топлив, вакуумных газойлей, масляных дистиллятов и парафинов. Газопродуктовую смесь после частичного охлаждения в теплообменниках подают в горячий сепаратор; выделяемые в нем ВСГ и углеводородные газы охлаждают до низкой температуры в воздушных и водяных холодильниках и далее направляют в холодный сепаратор, где отбирают ВСГ с достаточно высокой концентрацией водорода.

Схема холодной сепарации (*а*) ВСГ, по сравнению с горячей (*б*), обеспечивает более высокую концентрацию водорода в ВСГ. Основным

достоинством варианта горячей сепарации является меньший расход как тепла, так и холода.

Различие в применяемых на гидрогенизационных установках схемах стабилизации гидрогенизатов (отпаркой водяным паром при низком давлении или подогретым водородсодержащим газом при повышенном, с подогревом низа стабилизационной колонны горячей струей через печь или рибойлером; применительно к гидрообессериванию масляных дистиллятов — с дополнительной разгонкой под вакуумом) обусловливается фракционным составом сырья, ресурсами ВСГ и водяного пара и т. д.

На НПЗ применяют следующие два варианта регенерации насыщенного раствора моноэтаноламина — абсорбента сероочистки ВСГ от H_2S: непосредственно на самой установке гидрооблагораживания либо централизованную регенерацию в общезаводском узле.

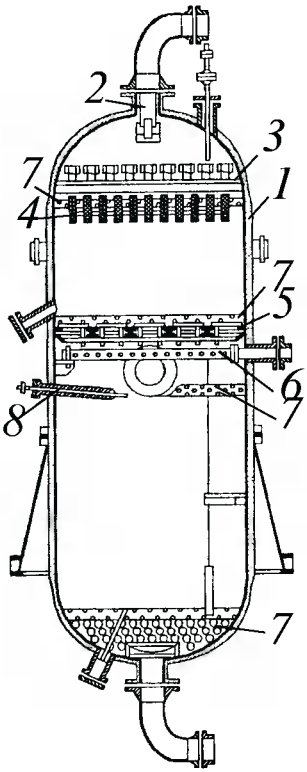


Рис. 8.12. Реактор гидроочистки дизельного топлива:
1 — корпус; 2 — распределитель и гаситель потока; 3 — распределительная непровальная тарелка; 4 — фильтрующее устройство; 5 — опорная колосниковая решетка; 6 — коллектор ввода водорода; 7 — фарфоровые шары; 8 —термопара

Основным аппаратом гидрогенизационных установок является реактор со стационарным слоем катализатора.

Двухсекционный реактора гидроочистки дизельного топлива (рис. 8.12) представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат с эллиптическими днищами. Корпус реактора изготавливают из двухслойной стали 12ХМ и 08Х18Н10Т. Верхний слой катализатора засыпают на колосниковую решетку, а нижний — на фарфоровые шарики, которыми заполняют сферическую часть нижнего днища. Для отвода избыточного тепла реакций под колосниковой решеткой вмонтирован коллектор для подачи холодного ВСГ. Сырье, подаваемое через штуцер в верхнем днище, равномерно распределяют по всему сечению и сначала для задерживания механических примесей пропускают через фильтрующие устройства, состоящие из сетчатых корзин, погруженные в верхний слой катализатора. Промежутки между корзинами заполняют фарфоровыми шарами. Газосырьевую смесь пропускают через слой катализатора в обеих секциях и по штуцеру нижней секции выводят из реактора.

Гидроочистку прямогонных бензиновых фракций осуществляют на секциях гидроочистки установок каталитического риформинга или комбинированных установок ЛК-6у.

Для ***гидроочистки реактивных топлив*** используют специализированные установки типа Л-24-9РТ, а также секции гидроочистки КУ ЛК-6у.

Гидроочистку прямогонных дизельных фракций проводят на установках типа Л-24-6, Л-24-7, ЛЧ-24-7, ЛЧ-24-2000 и секциях гидроочистки КУ ЛК-6у (табл. 8.15).

Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000 приведена на рис. 8.13. Циркуляционный ВСГ смешивают с сырьем, смесь нагревают в сырьевых теплообменниках и в трубчатой печи *П-1* до температуры реакции и подают в реактор *Р-1*. После реактора газопродуктовую смесь частично охлаждают в сырьевых теплообменниках (до температуры 210...230 °С) и направляют в секцию горячей сепарации ВСГ, состоящую из сепараторов *С-1* и *С-2*. ВСГ, выводимый из холодного сепаратора *С-2*, после очистки МЭА в абсорбере *К-2* подают на циркуляцию. Гидрогенизаты горячего и холодного сепараторов смешивают и направляют на стабилизационную колонну *К-1*, где подачей подогретого в *П-1* отдувочного ВСГ из очищенного продукта удаляют углеводородные газы и отгон (бензин).

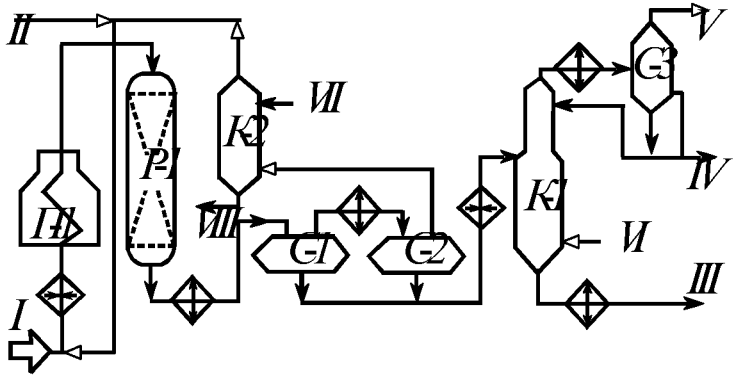


Рис. 8.13. Принципиальная технологическая схема установки гидроочистки дизельного топлива ЛЧ-24-2000:
I — сырье; II — свежий ВСГ; III — гидрогенизат; IV — бензин; V — углеводородный газ на очистку; VI — отдувочный ВСГ; VII — регенерированный МЭА; VIII — раствор МЭА на регенерацию

Ниже приводится материальный баланс установок гидроочистки бензина (I), керосина (II), дизельного топлива (III) и гидрообессеривания вакуумного дистиллята — сырья каталитического крекинга (IV).

	I	II	III	IV
Взято, %:				
сырье	100,00	100,00	100,00	100,00
водород 100%-й на реакцию*	0,15	0,25	0,40	0,65
всего	100,15	100,25	100,40	100,65
Получено, %:				
гидроочищенное топливо	99,00	97,90	96,90	86,75
дизельная фракция	—	—	—	9,2
отгон	—	1,10	1,3	1,3
углеводородный газ	0,65	0,65	0,60	1,5
сероводород	—	0,20	1,2	1,5
потери	0,5	0,4	0,4	0,4
всего	100,15	100,25	100,40	100,65

* Общий расход с учетом потерь на растворение.

Таблица 8.15 — **Основные режимные параметры и показатели промышленных установок гидроочистки дизельных топлив**

Показатель	**Л-24-6**	**Л-24-7 ЛЧ-24-7**	**Секция ГО ЛК-6у**	**ЛЧ-24-2000**
Мощность по сырью, тыс. т/год: проектная фактическая	900 1200...1500	1200 1500...2000	2000 2000	2000 2000
Давление в реакторе, МПа	2,8...3,7	2,8...4,0	5,2...5,5	5,0
Температура в реакторе, °С	340...400	340...400	350...400	360...400
Кратность циркуляции ВСГ, $м^3/м^3$	250...300	200...350	350...500	250
Объемная скорость сырья, $т^{-1}$	3...5	3...5	4,3	4,5
Выход стабильного гидрогенизата, % мас.	95,3	97,0	95,3	97
Содержание серы, % мас.: в сырье в гидрогенизате	 0,6...1,6 0,1...0,2	 0,6...1,6 0,1...0,2	 0,6...1,6 0,12...0,16	 0,8 0,15
Расход водорода, % мас.	0,4	0,35	0,42	0,4
Количество потоков	1	2	1	1
Тип реактора аксиальный	Биметаллический	Футерованный	Биметаллический	Биметаллический
Тип сепарации	Г	Х	Х	Г
Способ стабилизации	ВСГ	ВСГ	Водяной пар	ВСГ
Наличие секции регенерации МЭА	+	+	—	+

Гидроочистка вакуумных дистиллятов. Вакуумные дистилляты являются традиционным сырьем для процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга. Качество вакуумных газойлей определяется глубиной отбора и четкостью ректификации мазута. Вакуумные газойли 350...500 °С практически не содержат металлоорганических соединений и асфальтенов, а их коксуемость обычно не превышает 0,2 %. С повышением $t_{к.к.}$ до 540...560 °С коксуемость возрастает в 4...10 раз, содержание металлов — в 3...4 раза, серы — на 20...45 %. Влияние содержащихся в сырье металлов, азотистых соединений и серы проявляется в снижении активности работы катализатора за счет отложения кокса и необратимого отравления металлами.

Гидроочистка вакуумного газойля 350...500 °С не представляет значительных трудностей и проводится в условиях и на оборудовании, аналогичных применяемым для гидроочистки дизельных топлив. При давлении 4...5 МПа, температуре 360...410 °С и объемной скорости сырья 1...1,5 $ч^{-1}$ достигается 89...94%-я глубина обессеривания; содержание азота снижается на 20...30 %, металлов — на 75...85 %, а коксуемость — на 65...70 %. Гидроочистку тяжелых дистиллятов деструктивных процессов (коксования, висбрекинга) обычно проводят в смеси с прямогонными дистиллятами в количестве до 30 %.

Гидроочистка масляных рафинатов применяется в основном для осветления и улучшения их стабильности против окисления; одновременно уменьшается их коксуемость и содержание серы (глубина обессеривания — 30...40 %); индекс вязкости несколько увеличивается (на 1...2 единицы); температура застывания масла повышается на 1...3 °С. Выход базовых масел дистиллятных и остаточных рафинатов составляет более 97 % мас.

Типовые установки гидроочистки масел и парафинов (типа Г-24/1 производительностью 360 тыс. т/год) включают до пяти технологических потоков. Установки гидроочистки масел отличаются от гидроочистки дизельных топлив только способом стабилизации гидрогенизата: отгонка углеводородных газов и паров бензина осуществляется подачей водяного пара; затем стабильное масло подвергается осушке в вакуумной колонне под давлением 13,3 кПа.

Технологический режим процесса гидроочистки масляных рафинатов следующий:

Катализатор	АКМ или АНМ
Температура в реакторе, °С	280...325
Давление в реакторе, МПа	3,5...4,0

Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	1,5...3,0
Кратность циркуляции ВСГ, $м^3/м^3$	
для дистиллятного рафината	250...300
остаточного	500...600
Содержание H_2 в ВСГ, % об.	75...85

8.4.6. Процессы гидрооблагораживания нефтяных остатков

В современной мировой нефтепереработке наиболее актуальной и сложной проблемой является облагораживание (деметаллизация, деасфальтизация и обессеривание) и каталитическая переработка (каталитический крекинг, гидрокрекинг) нефтяных остатков — гудронов и мазутов, потенциальное содержание которых в нефтях большинства месторождений составляет 20...55 %.

Наиболее важными из показателей качества нефтяных остатков как сырья для каталитических процессов, их облагораживания и переработки являются содержание металлов (определяющее степень дезактивации катализатора и его расход) и коксуемость (обусловливающая коксовую нагрузку регенераторов каталитического крекинга или расход водорода в гидрогенизационных процессах). Именно эти показатели были положены в основу принятой за рубежом классификации остаточных видов сырья для процессов каталитического крекинга. По содержанию металлов и коксуемости в соответствии с этой классификацией нефтяные остатки подразделяют на следующие четыре группы:

Группа	**Коксуемость, % мас.**	**Содержание металлов, г/т (ppm)**
I	менее 5	Менее 10
II	5...10	10...30
III	10...20	30...150
IV	Более 20	Более 150

I. Высококачественное сырье (например, мазут мангышлакской или грозненской нефтей). Его можно перерабатывать без предварительной подготовки на установках ККФ лифт-реакторного типа с пассивацией металлов и отводом тепла в регенераторах.

II. Сырье среднего качества. Его можно перерабатывать на установках ККФ последних моделей с двухступенчатым регенератором и отводом избытка тепла без предварительной подго-

товки, но при повышенном расходе металлостойкого катализатора и с пассивацией отравляющего действия металлов сырья.

III и IV. Сырье низкого качества (например, мазуты и гудроны западно-сибирской, ромашкинской и арланской нефтей). Каталитическая их переработка требует обязательной предварительной подготовки — деметаллизации и деасфальтизации.

Вышеприведенная классификация нефтяных остатков применима и для характеристики качества сырья гидрокаталитических процессов, однако применительно к этим процессам важнее содержание металлов, чем коксуемость.

Для переработки мазутов в малосернистое котельное топливо предложены и реализованы следующие методы «непрямого» гидрообессеривания:

— вакуумная (или глубоковакуумная) перегонка мазута с последующим гидрообессериванием вакуумного (глубоковакуумного) газойля и смешение последнего с гудроном (содержание серы в котельном топливе 1,4...1,8 %);
— вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим обессериванием вакуумного газойля и деасфальтизата и смешение их с остатком деасфальтизации (содержание серы в котельном топливе 0,4–1,4 %);
— вакуумная перегонка мазута и деасфальтизация гудрона с последующим гидрообессериванием вакуумного газойля и деасфальтизата и их смешение (содержание серы в котельном топливе составит 0,2...0,3 %), остаток деасфальтизации подвергается газификации или раздельной переработке с получением битумов, пеков, связующих, топливного кокса и т. д.

Для обеспечения глубокой безостаточной переработки нефти необходимы либо прямое гидрообессеривание нефтяных остатков с ограниченным содержанием металлов с использованием нескольких типов катализаторов, либо каталитическая переработка с предварительной деметаллизацией и деасфальтизацией гудронов.

Современные зарубежные промышленные установки гидрообессеривания нефтяных остатков различаются между собой в основном схемами реакторных блоков, и по этому признаку можно подразделить их на следующие варианты:

1) гидрообессеривание в одном многослойном реакторе с использованием в начале процесса крупнопористых металлоемких катализаторов и затем — катализаторов с высокой гидрообессеривающей активностью;

2) гидрообессеривание в двух- и более ступенчатых реакторах со стационарным слоем катализатора, из которых головной (предварительный) реактор предназначен для деметаллизации и деасфальтизации сырья на дешевых металлоемких (часто нерегенерируемых) катализаторах, а последний (или последние) — для гидрообессеривания деметаллизированного сырья;
3) гидрообессеривание в реакторе с трехфазным псевдоожиженным слоем катализатора. Псевдоожиженный слой позволяет обеспечить более интенсивное перемешивание контактирующих фаз, изотермический режим реагирования и поддержание степени конверсии сырья и равновесной активности катализатора на постоянном уровне за счет непрерывного вывода из реактора части катализатора и замены его свежим или регенерированным. Однако из-за существенных недостатков, таких как большие габариты и масса толстостенных реакторов, работающих под высоким давлением водорода, сложность шлюзовой системы ввода и вывода катализаторов, большие капитальные и эксплуатационные расходы, процессы гидрообессеривания и гидрокрекинга в псевдоожиженном слое не получили до сего времени широкого распространения в нефтепереработке.

Из промышленно освоенных процессов оригинальным, наиболее технологически гибким и достаточно эффективным является процесс гидрообессеривания тяжелых нефтяных остатков «Хайвал», разработанный Французским институтом нефти. Принципиальная технологическая схема представлена на рис. 8.14.

Реакторный блок установки состоит из поочередно работающих защитных реакторов *Р-1а* и *Р-1б*, двух последовательно работающих основных реакторов *Р-2* и *Р-3* глубокой гидродеметаллизации и двух последовательно работающих реакторов гидрообессеривания *Р-4* и *Р-5*. Защитные реакторы *Р-1а* и *Р-1б* работают в режиме взаимозаменяемости: когда катализатор в работающем реакторе потеряет свою деметаллизирующую активность, переключают на другой резервный реактор без остановки установки. Продолжительность непрерывной работы реакторов составляет: защитных — 3...4 месяца, а остальных — 1 год.

Исходное сырье (мазуты, гудроны) смешивают с ВСГ, реакционную смесь нагревают в печи *П-1* до требуемой температуры и последовательно подают в защитный и основные реакторы гидродеметаллизации и реакторы гидрообессеривания. Продукты гидрообессеривания подвергают горячей сепарации в горячем и холодном газосепараторах, далее стабилизации и фракционированию на атмосферных и вакуумных колоннах. Как катализатор используют модифицированный гидрирующими

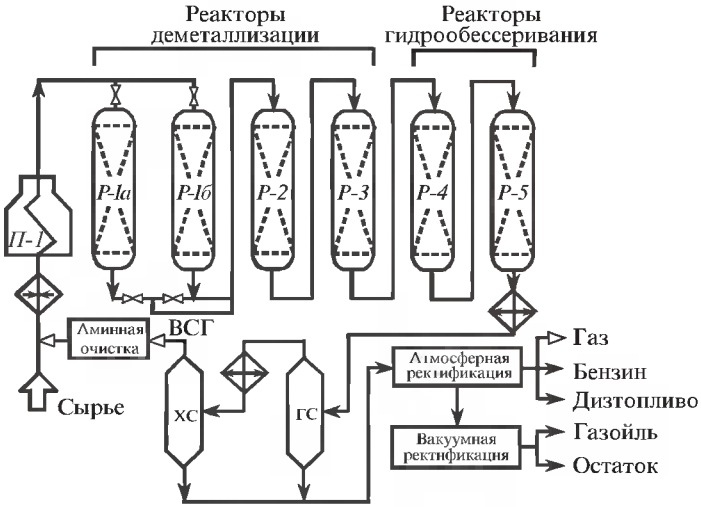


Рис. 8.14. Принципиальная технологическая схема установки гидрообессеривания нефтяных остатков ФИН

металлами оксид алюминия, обладающий высокой металлоемкостью (катализатор имеет шероховатую поверхность с порами в форме «ежа»).

8.5. Каталитические процессы гидрокрекинга нефтяного сырья

Гидрокрекинг — каталитический процесс переработки нефтяных дистиллятов и остатков при умеренных температурах и повышенных давлениях водорода на полифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами (а в процессах селективного гидрокрекинга — и ситовым эффектом).

Гидрокрекинг позволяет получать с высокими выходами широкий ассортимент высококачественных нефтепродуктов (сжиженных газов C_3–C_4, бензина, реактивного и дизельного топлив, компонентов масел) практически из любого нефтяного сырья путем подбора соответствующих катализаторов и технологических условий и является одним из экономически эффективных, гибких и наиболее углубляющих нефтепереработку процессов.

В современной нефтепереработке реализованы следующие типы промышленных процессов гидрокрекинга:

1) гидрокрекинг бензиновых фракций с целью получения легких изопарафиновых углеводородов, представляющих собой ценное сырье для производства синтетического каучука, высокооктановых добавок к автомобильным бензинам;

2) селективный гидрокрекинг бензинов с целью повышения октанового числа, реактивных и дизельных топлив с целью понижения температуры их застывания;
3) гидродеароматизация прямогонных керосиновых фракций и газойлей каталитического крекинга с целью снижения содержания в них ароматических углеводородов;
4) легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей с целью облагораживания сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций;
5) гидрокрекинг вакуумных дистиллятов с целью получения моторных топлив и основы высокоиндексных масел;
6) гидрокрекинг нефтяных остатков с целью получения моторных топлив, смазочных масел, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.

8.5.1. Особенность химизма и механизма реакций гидрокрекинга. Катализаторы процесса

Гидрокрекинг можно рассматривать как совмещенный процесс, в котором одновременно осуществляются реакции как гидрогенолиза (т. е. разрыв связей C–S, C–N и C–O) и дегидро-гидрирования, так и крекинга (т. е. разрыв связи C–C), но без коксообразования, с получением продуктов более низкомолекулярных по сравнению с исходным сырьем, очищенных от гетероатомов, не содержащих олефинов, но менее ароматизированных, чем при каталитическом крекинге.

Результаты гидрокрекинга (материальный баланс и качество продуктов) нефтяного сырья в сильной степени определяются свойствами катализатора: его гидрирующей и кислотной активностями и их соотношением. В зависимости от целевого назначения могут применяться катализаторы с преобладанием либо гидрирующей, либо крекирующей активности. В результате будут получаться продукты соответственно легкого или глубокого гидрокрекинга.

В основе каталитических процессов гидрокрекинга нефтяного сырья лежат реакции:

— гидрогенолиза гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и гидрирования ароматических углеводородов и непредельных соединений (т. е. все те реакции, которые протекают при гидрооблагораживании);
— крекинга парафиновых и нафтеновых углеводородов, деалкилирования циклических структур и изомеризации образующихся низкомолекулярных парафинов.

Реакции ароматизации и поликонденсации до кокса, протекающие при каталитическом крекинге, в процессах гидрокрекинга, проводимых при высоком давлении водорода и пониженных температурах, сильно заторможены из-за термодинамических ограничений и гидрирования коксогенов посредством спилловера водорода.

Гидрогенолиз серо-, азот- и кислородсодержащих соединений протекает по механизму так же, как в процессах гидроочистки, и завершается образованием сероводорода, аммиака, воды и соответствующего углеводорода.

Гидрирование ароматических углеводородов осуществляется последовательным насыщением ароматических колец с возможным сопутствующим разрывом образующихся нафтеновых колец и деалкилированием.

Гидрокрекинг высокомолекулярных парафинов на катализаторах с высокой кислотной активностью осуществляется по карбений-ионному механизму преимущественно с разрывом в средней части с наименьшей энергией связи С–С. Как и при каталитическом крекинге, вначале на металлических центрах катализатора происходит дегидрирование парафинов с образованием алкенов. Затем алкены на кислотных центрах легко превращаются в карбкатионы и инициируют цепной карбений-ионный процесс. Скорость гидрокрекинга при этом также возрастает с увеличением молекулярной массы алканов. Изопарафины с третичными углеродными атомами подвергаются крекингу со значительно большей скоростью, чем нормальные алканы. Так как распад карбений-ионов с отщеплением фрагментов, содержащих менее трех атомов углерода, сильно эндотермичен, при гидрокрекинге почти не образуется метан и этан и высок выход изобутана и изопентанов (больше равновесного). На катализаторах с высокой гидрирующей и умеренной кислотной активностями происходит интенсивное насыщение карбений-ионов, в результате образуются парафины с большим числом атомов углерода в молекуле, но менее изомеризованные, чем на катализаторах с высокой кислотностью.

Основные отличия гидрокрекинга от каталитического крекинга заключаются в том, что общая конверсия парафинов выше в первом процессе, чем во втором. Это обусловлено легкостью образования алкенов на гидро-дегидрирующих центрах катализаторов гидрокрекинга. В результате наиболее медленная и энергоемкая стадия цепного механизма — инициирование цепи — при гидрокрекинге протекает быстрее, чем при каталитическом крекинге без водорода. Катализаторы гидрокрекинга практически не закоксовываются, так как алкены подвергаются быстро-

му гидрированию и не успевают вступать в дальнейшие превращения с образованием продуктов полимеризации и уплотнения.

Нафтены с длинными алкильными цепями при гидрокрекинге на катализаторах с высокой кислотной активностью подвергаются изомеризации и распаду цепей, как парафиновые углеводороды. Расщепление кольца происходит в небольшой степени. Интенсивно протекают реакции изомеризации шестичленных в пятичленные нафтены. Бициклические нафтены превращаются преимущественно в моноциклические с высоким выходом производных циклопентана. На катализаторах с низкой кислотной активностью протекает в основном гидрогенолиз — расщепление кольца с последующим насыщением образовавшегося углеводорода.

Катализаторы. Ассортимент современных катализаторов гидрокрекинга достаточно обширен, что объясняется разнообразием назначений процесса. Обычно они состоят из следующих трех компонентов: кислотного, дегидро-гидрирующего и связующего, обеспечивающего механическую прочность и пористую структуру.

В качестве кислотного компонента, выполняющего крекирующую и изомеризующую функции, используют твердые кислоты, входящие в состав катализаторов крекинга: цеолиты, алюмосиликаты и оксид алюминия. Для усиления кислотности в катализатор иногда вводят галоген.

Гидрирующим компонентом обычно служат те металлы, которые входят в состав катализаторов гидроочистки: металлы VIII (Ni, Co, иногда Pt или Pd) и VI групп (Mo или W). Для активирования катализаторов гидрокрекинга используют также разнообразные промоторы: рений, родий, иридий, редкоземельные элементы и др. Функции связующего часто выполняет кислотный компонент (оксид алюминия, алюмосиликаты), а также оксиды кремния, титана, циркония, магний- и цирконийсиликаты.

Сульфиды и оксиды молибдена и вольфрама с промоторами являются бифункциональными катализаторами (с n- и p-проводимостями): они активны как в реакциях гидрирования-дегидрирования (гомолитических), так и в гетеролитических реакциях гидрогенолиза гетероатомных углеводородов нефтяного сырья. Однако каталитическая активность Mo и W, обусловливаемая их дырочной проводимостью, недостаточна для разрыва углерод-углеродных связей. Поэтому для осуществления реакций крекинга углеводородов необходимо наличие кислотного компонента. Следовательно, катализаторы процессов гидрокрекинга являются, по существу, минимум трифункциональными, а селективного гидрокрекинга — тетрафункциональными, если учесть

их молекулярно-ситовые свойства. Кроме того, когда кислотный компонент в катализаторах гидрокрекинга представлен цеолитсодержащим алюмосиликатом, следует учесть также специфические крекирующие свойства составляющих кислотного компонента. Так, на алюмосиликате — крупнопористом носителе — в основном проходят реакции первичного неглубокого крекинга высокомолекулярных углеводородов сырья, в то время как на цеолите — реакции последующего, более глубокого, крекинга — с изомеризацией среднемолекулярных углеводородов. Таким образом, катализаторы гидрокрекинга можно отнести к полифункциональным.

Значительно лучшие результаты гидрокрекинга достигаются при использовании катализаторов с высокой кислотной и оптимальной гидрирующей активностями, достоинства которых применительно к промышленным видам сырья заключаются в следующем:

1. Низок выход парафинов C_1–C_3 и особенно метана и этана.
2. Бутановая фракция содержит 60...80 % изобутана.
3. Пентановая и гексановая фракции на 90...96 % состоят из изомеров. Циклопарафины C_5 содержат около 90 % метилциклопентана. В результате легкий бензин (до 85 °С), содержащий 80...90 % парафинов, до 5 % бензола и 10...20 % нафтенов, имеет достаточно высокие антидетонационные характеристики: ОЧИМ составляет 85...88.
4. Бензины C_7 и выше содержат 40..50 % нафтенов, 0...20 % ароматических и являются исключительно качественным сырьем риформинга.
5. Керосиновые фракции ввиду высокого содержания изопарафинов и низкого – бициклических ароматических углеводородов являются высококачественным топливом для реактивных двигателей.

Дизельные фракции содержат мало ароматических углеводородов и преимущественно состоят из производных циклопентана и циклогексана, имеют высокие цетановые числа и относительно низкие температуры застывания.

Большое значение уделяется в настоящее время катализаторам на цеолитной основе. Они обладают высокой гидрокрекирующей активностью и хорошей избирательностью. Кроме того, они позволяют проводить процесс иногда без предварительной очистки сырья от азотсодержащих соединений. Содержание в сырье до 0,2 % азота практически не влияет на их активность. Повышенная активность катализаторов гидрокрекинга на основе цеолитов обусловливается более высокой концентрацией активных кислотных центров (бренстедовских) в кристаллической структуре по сравнению с аморфными алюмосиликатными компонентами.

В случае переработки тяжелого сырья наибольшую опасность для дезактивации катализаторов гидрокрекинга представляют кроме азотистых оснований асфальтены и прежде всего содержащиеся в них металлы, такие как никель и ванадий. Поэтому гидрокрекинг сырья, содержащего значительное количество гетеро- и металлоорганических соединений, вынужденно проводят в две и более ступени. На первой ступени в основном проходит гидроочистка и неглубокий гидрокрекинг полициклических ароматических углеводородов (а также деметаллизация). Катализаторы этой ступени идентичны катализаторам гидроочистки. На второй ступени облагороженное сырье перерабатывают на катализаторе с высокой кислотной и умеренной гидрирующей активностью.

При гидрокрекинге нефтяных остатков исходное сырье целесообразно подвергнуть предварительной деметаллизации и гидрообессериванию (как в процессе «Хайвал» и др.) на серо- и азотостойких катализаторах с высокой металлоемкостью и достаточно высокой гидрирующей, но низкой крекирующей активностью.

В процессе селективного гидрокрекинга в качестве катализаторов применяют модифицированные цеолиты (морденит, эрионит и др.) со специфическим молекулярно-ситовым действием: поры цеолитов доступны только для молекул нормальных парафинов. Дегидро-гидрирующие функции в таких катализаторах выполняют те же металлы и соединения, что и в процессах гидроочистки.

8.5.2. Основные параметры процессов гидрокрекинга

Температура. Оптимальный интервал температур для процессов гидрокрекинга составляет 360...440 °С с постепенным их повышением от нижней границы к верхней по мере падения активности катализатора. При более низкой температуре реакции крекинга протекают с малой скоростью, но при этом более благоприятен химический состав продуктов: большее содержание нафтенов и соотношение изопарафин : *н*-парафин. Чрезмерное повышение температуры ограничивается термодинамическими факторами (реакций гидрирования полициклических ароматических соединений) и усилением роли реакций газо- и коксообразования.

Тепловой эффект гидрокрекинга определяется соотношением реакций гидрирования и расщепления. Обычно отрицательный тепловой эффект расщепления перекрывается положительным тепловым эффектом гидрирования. Естественно, экзотермический тепловой эффект суммарного процесса тем больше, чем выше глубина гидрокрекинга (табл. 8.16). Поэтому при его аппаратурном оформлении обычно предусматривается возможность отвода избыточного тепла из зоны реакции,

чтобы не допустить перегрева реакционной смеси. При использовании реакторов со стационарным катализатором последний насыпают несколькими слоями так, чтобы между ними можно было осуществить охлаждение потока (обычно частью холодного ВСГ).

Таблица 8.16 — **Теплота гидрокрекинга фракции 350..500 °С сернистой парафинистой нефти при разной глубине превращения ***

Выход продуктов, % мас. на сырье				Теплота реакции	
Газ	Бензин	Дизельное топливо	Остаток > 350 °С	кДж/кг	ккал/кг
17,1	51,0	25,4	8,3	369,0	94,6
10,0	15,4	66,9	7,9	297,0	71,1
—	4,0	16,0	80,0	45,0	10,7

* Данные Ю. М. Жорова.

Давление. Установлено, что лимитирующей стадией суммарного процесса гидрокрекинга является гидрирование ненасыщенных соединений сырья, особенно полициклических ароматических углеводородов. Поэтому катализаторы глубокого гидрокрекинга должны обладать кроме высокой кислотной активности и достаточной гидрирующей активностью.

На скорость реакций гидрирования существенное влияние оказывает фазовое состояние (Г + Ж + Т) реакционной смеси, которое является функцией от давления, температуры, концентрации водорода, глубины конверсии и фракционного состава исходного сырья. В целом на катализаторах гидрирующего типа с повышением давления возрастают как скорость реакций, так и глубина гидрокрекинга. Минимально приемлемое давление тем выше, чем менее активен катализатор и чем тяжелее сырье гидрокрекинга.

На катализаторах с высокой кислотной и низкой гидрирующей активностью скорость гидрокрекинга сырья зависит от давления более сложно. При невысоких давлениях концентрация водорода на поверхности катализатора мала и часть кислотных его центров не участвует в ионном цикле в результате дезактивации коксом.

С другой стороны, при чрезмерном повышении давления возрастает концентрация водорода не только на металлических (гидрирующих), но и кислотных центрах катализатора вследствие спилловера водорода, в результате тормозится стадия инициирования карбкатионного цикла

через образование олефинов. Наложение этих двух факторов может привести к наличию максимума скорости реакций как функции давления.

Большинство промышленных установок гидрокрекинга работает под давлением 15...17 МПа. Для гидрокрекинга нефтяных остатков с использованием относительно дорогостоящих катализаторов применяют давление 20 МПа. Гидрокрекинг прямогонных легких газойлей с низким содержанием азота можно проводить при относительно низком давлении — около 7 МПа.

Объемная скорость подачи сырья при гидрокрекинге вследствие предпочтительности проведения процесса при минимальной температуре обычно низка (0,2...0,5 $ч^{-1}$). При ведении процесса в режиме мягкого гидрокрекинга она выше и достигает до 1 $ч^{-1}$. Для повышения конверсии сырья используют рециркуляцию фракций, выкипающих выше целевого продукта.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа по отношению к перерабатываемому сырью колеблется в зависимости от назначения процесса в пределах 800...2000 $м^3/м^3$.

Расход водорода зависит от назначения процесса, используемого сырья, катализатора, режима процесса, глубины гидрокрекинга и других факторов. Чем легче продукты гидрокрекинга и тяжелее гидрокрекируемое сырье, тем больше расход водорода и тем выше должно быть соотношение водород : сырье.

8.5.3. Гидрокрекинг бензиновых фракций

Целевое назначение гидрокрекинга бензиновых фракций — получение изопарафиновых углеводородов C_5–C_6, ценного сырья для производства синтетических каучуков. В мировой нефтепереработке этот процесс не получил широкого распространения (используется около 10 установок), но имеет перспективу промышленного развития из-за необходимости переработки низкооктановых рафинатов процессов каталитического риформинга нефтехимического профиля и бензиновых фракций газоконденсатов. Его значение должно возрасти при принятии ограничений на содержание ароматических углеводородов в автобензинах.

Из многочисленных катализаторов, предложенных для этого процесса, промышленное применение получили цеолитсодержащие биметаллические катализаторы, стойкие к каталитическим ядам. В процессе гидрокрекинга бензиновых фракций 85...180 °С, проводимого при температуре 350 °С, давлении 4 МПа и объемной скорости сырья

0,5...1,5 $ч^{-1}$ с рециркуляцией остатка, можно получить 31 % изобутана, 16 изопентанов и 10 изогексанов при незначительном выходе сухого газа (C_1–C_2).

Для комплексной переработки низкооктановых бензинов разработан (во ВНИИНП) комбинированный процесс ***изориформинга*** представляющий собой комбинацию гидрокрекинга (в начале процесса) и каталитического риформинга продукта гидрокрекинга после отделения изокомпонентов (фракции н.к. – 85 °С). Промышленный катализатор для стадии гидрокрекинга ГКБ-ЗМ получают введением в суспензию гидроксида алюминия соединений молибдена, затем никеля и цеолита РЗЭУ с содержанием натрия менее 0,1 %. Материальный баланс комбинированного процесса изориформинга, проведенного на реконструированной промышленной установке Л-35-11/300, приведен в табл. 8.17.

Таблица 8.17 — **Материальный баланс процесса изориформинга**

Показатель	Стадия	
	Гидроочистка и гидрокрекинг	**Риформинг**
Катализатор	ГКБ-ЗМ	КР-104
Температура, °С	330...355	480...508
Выход, % мас.:		
топливный газ (фракция C_1–C_2)	4,2	
пропан	7,3	
изобутан	10,2	
н-бутан	5,2	
бензин АИ-93,	72,6	
в т.ч.: риформат	18,3	
изокомпонент (C_5–C_6)	54,3	

Недостатком процесса является короткий цикл (3...4 мес.) работы секции гидрокрекинга (в то время как межрегенерационный пробег второй ступени составляет около 1 года) и большой выход газа — соотношение изокомпонент : газ примерно равно 1 : 1.

8.5.4. Новые технологические процессы производства автобензинов с ограниченным содержанием бензола и олефинов

В связи с непрерывным ужесточением экологических требований нефтепереработке России предстоит в ближайшие годы освоить техно-

логии производства экологичного, так называемого реформулированного, автобензина с ограниченным содержанием бензола (менее 1 %), суммы аренов (25...30 %) и суммы алкенов (менее 6 %).

Алкилирование бензолсодержащих фракций риформатов является наиболее эффективным процессом, повышающим экологические характеристики автобензинов. В разработанном во ВНИИНП процессе алкилированию подвергается головная фракция (н. к. – 90 °С) риформата, содержащая около 25 % бензола, а алкилирующим агентом служит этилен-пропилен-бутиленовая фракция термодеструктивных процессов или каталитического крекинга. Процесс проводится в присутствии цеолитсодержащего катализатора при температуре 300...450 °С и давлении 5 МПа. В результате алкилирования образуются этилизопропилбутил-бензолы, что позволяет не только снизить содержание бензола, но и повысить на 2...8 пунктов октановое число продукта.

За рубежом разработаны и освоены аналогичные процессы: «Катстилл» фирмы «Луммус» и «Алкимакс» фирмы ЮОПИ.

Гидрирование бензолсодержащих фракций риформатов осуществляют на платиновых катализаторах с образованием циклогексана, имеющего октановое число смешения ПО по ИМ, т. е. несколько выше по сравнению с бензолом (90 пунктов). При гидрировании фракций н. к. – 90 °С риформата при температуре 200...350 °С, при давлении 3 МПа, объемной скорости 1,5 $ч^{-1}$ и соотношении H_2/сырье 1000 нл/л достигают глубокого гидрирования до остаточного содержания бензола менее 0,1 % мас. без изомеризации циклогексана в метилциклогексан.

Смешение гидрированной фракции н. к. – 90 °С с тяжелым компонентом риформата (90...180 °С) позволяет получить бензин без потери октанового числа с минимальным содержанием бензола. Аналогичный процесс гидрирования бензолсодержащих фракций разработан фирмой «Луммус» («Синсат»).

Этерификацию головной фракции бензинов (н. к. – 120 °С) каталитического крекинга метанолом осуществляют с целью снижения содержания алкенов в товарных автобензинах. Процесс проводят с использованием в качестве катализатора катионообменной смолы КИ-23 (как и в процессе производства метил-трет-бутилового эфира) при температуре 70 °С, давлении 0,2 МПа, объемной скорости 1,0 $ч^{-1}$ и соотношении бензин : метанол 80 : 20. При этом октановое число продукта возрастает на 7...8 пунктов, выход бензина на – 7 % мас. Несколько аналогичных процессов разработано за рубежом, в частности «Этерол» фирмой «Бритиш Петролеум».

8.5.5. Процессы селективного гидрокрекинга

Предназначены для улучшения эксплуатационных, прежде всего низкотемпературных свойств моторных топлив и масел. Снижение температуры их застывания достигается селективным расщеплением нормальных парафинов, содержащихся в перерабатываемом сырье.

Селективности каталитического действия в процессах селективного гидрокрекинга (СГК) достигают применением специальных катализаторов на основе модифицированных высококремнеземных цеолитов, обладающих молекулярно-ситовым свойством. Катализаторы СГК имеют трубчатую пористую структуру с размерами входных окон 0,5...0,55 нм, доступными для проникновения и реагирования там только молекулам парафинов нормального строения. Для гидрирования образующихся продуктов крекинга в цеолит вводят обычные гидрирующие компоненты (металлы VIII и VI групп).

Селективный гидрокрекинг, называемый и гидродепарафинизацией, проводят на почти аналогичных по аппаратурному оформлению и технологическим режимам процессам гидроочистки установках.

В табл. 8.18 приведены результаты гидродепарафинизации на катализаторе СГК-1 керосиновых и дизельных фракций. Видно, что катализатор характеризуется высокой селективностью и активностью в расщеплении *н*-алканов.

Таблица 8.18 — **Характеристики процесса гидродепарафинизации различных фракций на катализаторе СГК-1**

Показатель	Легкий газойль каталитического крекинга		Легкий газойль каталитического крекинга		Прямогонная фракция дизельного топлива	
	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье
Температура процесса, °С	—	315	—	320	—	320
Пределы выкипания, °С	166...282	165...284	160...323	160...314	195...359	166...348
Содержание *н*-алканов, %	21	0	8,1	1,1	1,7	3
Выход, % мас:						
газ	—	1,2	—	4,2	—	9,4
целевая фракция	—	74,2	—	86,5	—	83,8
Температура, °С:						
начала кристаллизации	–36	–60	–3	–60	—	—
застывания	—	—	—	—	–12	–50

Во ВНИИ НП разработан также бифункциональный катализатор БФК, обеспечивающий одновременную гидроочистку и гидродепарафинизацию парафинистых и сернистых топливных дистиллятов и получение в одну стадию реактивных и дизельных топлив с требуемой температурой застывания и серы. В процессе одновременной гидродепарафинизации и гидроочистки дизельных фракций западно-сибирских нефтей на катализаторе БФК можно получать арктические или зимние сорта дизельного топлива с выходом 74...85 %.

На установке Л-24-7 ОАО «Уфанефтехим» внедрен процесс каталитической гидродепарафинизации прямогонной дизельной фракции товарной западно-сибирской нефти на смеси катализаторов: гидроочистки Г9-168Ш (ОАО «Омскнефтеоргсинтез») и гидродепарафинизации ГКД-5н (Новокуйбышевской катализаторной фабрики), предварительно обработанных дисульфидами и анилином. При температуре 350...360 °С, давлении 3,5 МПа, объемной скорости 2,25...2,5 $ч^{-1}$ и кратности циркуляции ВСГ 800 $нм^3/м^3$ из сырья с содержанием серы 0,7...0,9 % мас. и температурой застывания от –17 до –20 °С получен стабильный гидрогенизат с температурой застывания –35 °С.

Гидродепарафинизацию используют и для производства низкозастывающих масел из масляных фракций и их рафинатов. Процесс проводят при температуре 300...430 °С, давлении 2...10 МПа, объемной скорости сырья 0,5...2 $ч^{-1}$ Выход масел составляет 80...87 %. По качеству гидродепарафинизат близок к маслам, получаемым низкотемпературной депарафинизацией растворителями. Температура застывания масел может быть понижена с +6 °С до (40...50) °С.

Во ВНИИНефтехиме разработан эффективный комбинированный процесс каталитического риформинга и селективного гидрокрекинга, получивший название селектоформинг. Процесс заключается в гидродепарафинизации риформата или его рафината на катализаторе селективного гидрокрекинга при следующих условиях: температура около 360 °С, давление 3 МПа, объемная скорость 1,0 $ч^{-1}$ и кратность циркуляции ВСГ 1000 $м^3/м^3$. В результате селективного гидрокрекинга *н*-алканов C_7–C_9 октановое число бензина возрастает на 10...15 пунктов.

8.5.6. Гидрогенизация керосиновых фракций

Гидродеароматизация — каталитический процесс обратного действия по отношению к каталитическому риформингу, который предназначен для получения из керосиновых фракций (преимущественно прямогонных) высококачественных реактивных топлив с ограниченным содержанием ароматических углеводородов (например, менее 10 % у Т-6).

Содержание последних в прямогонных керосиновых фракциях в зависимости от происхождения нефти составляет 14...35 %, а в легком газойле каталитического крекинга — до 70 %. Гидродеароматизация сырья достигается каталитическим гидрированием ароматических углеводородов в соответствующие нафтены. При этом у реактивных топлив улучшаются такие показатели, как высота некоптящего пламени, люминометрическое число, склонность к нагарообразованию и др.

Для реакций гидрирования термодинамически более благоприятны повышенное давление и низкая температура. Большинство промышленных процессов гидродеароматизации реактивных топлив осуществляют в сравнительно мягких условиях: при температуре 200...350 °С и давлении 5...10 МПа. В зависимости от содержания гетеропримесей в сырье и стойкости катализатора к ядам процессы проводят в одну или две ступени.

В двухступенчатых установках на первой ступени осуществляют глубокий гидрогенолиз сернистых и азотистых соединений сырья на типичных катализаторах гидроочистки, а на второй ступени — гидрирование аренов на активных гидрирующих катализаторах, например на платиноцеолитсодержащем. Последний позволяет перерабатывать без предварительной гидроочистки сырье с содержанием серы < 0,2 % и азота < 0,001 %. Технологическое оформление одноступенчатого варианта близко к типовым процессам гидроочистки реактивных топлив (типа Л-24-9РТ и секций ГО РТ комбинированных установок ЛК-6у). В двухступенчатом процессе предусмотрена стадия предварительной гидроочистки с промежуточной очисткой ВСГ от сероводорода и аммиака.

В табл. 8.19 приведены основные показатели отечественных процессов гидродеароматизации реактивных топлив.

Таблица 8.19 — **Показатели отечественных процессов гидродеароматизации реактивных топлив**

Показатель	Одноступенчатый процесс				Двухступенчатый процесс	
	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт*
Характеристика сырья и продуктов						
Плотность, кг/м³	784	784	818	815	855,4	840,7
Пределы выкипания, °С:						
н. к.	135	139	161	165	187	195
к. к.	228	224	273	271	313	309

Показатель	Одноступенчатый процесс				Двухступенчатый процесс	
	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт	Сырье	Продукт*
Содержание, %:						
ароматических углеводородов	22,5	14,0	16,0	6,7	20,5	9,0
серы	0,07	0,001	0,045	0,001	0,09	0,001
Высота некоптящего пламени, мм	24	29	22	27	29	25
Показатели процесса						
Общее давление, МПа	4,0		4,0		5,0/5,0	
Температура, °С:						
в начале цикла	280		280		260/300	
в конце цикла	340		340		300/360	
Кратность циркуляции, $м^3/м^3$	500...800		750...800		500/1000	
Объемная скорость подачи сырья, $ч^{-1}$	4		2...3		2...3	
Материальный баланс						
Поступило, %: сырья	100,0		100,0		100,0	
водорода	0,55		0,60		0,95	
Итого	100,55		100,60		100,95	
Получено, %:						
стабильного топлива	95,00		94,00		93,20	
бензина	3,05		4,35		4,20	
углеводородного газа	1,20		1,15		1,49	
сероводорода	0,30		0,10		0,06	
Итого:	100,55		100,60		100,95	

*В числителе даны показатели I ступени, в знаменателе — II ступени.

8.5.7. Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля

В связи с устойчивой тенденцией опережающего роста потребности в дизельном топливе по сравнению с автобензином за рубежом с 1980 г. была начата промышленная реализация установок легкого гидрокрекинга (ЛГК) вакуумных дистиллятов, позволяющих получать одновременно с малосернистым сырьем для каталитического крекинга значительные количества дизельного топлива. Внедрение процессов ЛГК вначале осуществлялось реконструкцией эксплуатируемых ранее установок гидрообессеривания сырья каталитического крекинга, затем строительством специально запроектированных новых установок.

Отечественная технология процесса ЛГК была разработана во ВНИИ НП еще в начале 1970-х гг., однако до сих пор не получила промышленного внедрения.

Преимущества процесса ЛГК над гидрообессериванием:

— высокая технологическая гибкость, позволяющая в зависимости от конъюнктуры спроса на моторные топлива легко изменять (регулировать) соотношение дизтопливо : бензин в режиме максимального превращения в дизельное топливо или глубокого обессеривания для получения максимального количества сырья каталитического крекинга;
— за счет получения дизельного топлива при ЛГК соответственно разгружается мощность установки каталитического крекинга, что позволяет вовлечь в переработку другие источники сырья.

Отечественный одностадийный процесс ЛГК вакуумного газойля 350...500 °С проводят на катализаторе АНМЦ при давлении 8 МПа, температуре 420...450 °С, объемной скорости сырья 1,0...1,5 $ч^{-1}$ и кратности циркуляции ВСГ около 1200 $м^3/м^3$.

При переработке сырья с повышенным содержанием металлов процесс ЛГК проводят в одну или две ступени в многослойном реакторе с использованием трех типов катализаторов: широкопористого для гидродеметаллизации (Т-13), с высокой гидрообессеривающей активностью (ГО-116) и цеолитсодержащего для гидрокрекинга (ГК-35). В процессе ЛГК вакуумного газойля можно получить до 60 % летнего дизельного топлива с содержанием серы 0,1 % и температурой застывания — 15 °С (табл. 8.20).

Таблица 8.20 — **Показатели процессов легкого гидрокрекинга**

Показатель	ВНИИ НП		UOP
	Одностадийный	Двухстадийный	
Давление, МПа	5	5	До 7
Температура, °С:			
I стадия	420...450	350...380	441...468
II стадия	—	380...420	—
Поступило, %:			
сырье	100	100	—
водород	0,9	1,1	—
Всего	100,9	101,1	—
Получено,%:			
сероводород+аммиак	1,6	1,6	—
углеводородные газы	2,5	2,4	—
бензин	1,8	1,5	2
легкое дизельное топливо	34,2	43,4	24,7*
сырье для каталитического крекинга	59,8	51,2	69,2
потери	1,0	1,0	—
Всего	100,9	101,1	—

* Фракция 166...343 °С.

Недостатком одностадийного процесса ЛГК является короткий цикл работы (3...4 мес.). Разработанный во ВНИИ НП следующий вариант процесса — двухступенчатый ЛГК с межрегенерационным циклом 11 мес. — рекомендован для комбинирования с установкой каталитического крекинга типа Г-43-107у.

8.5.8. Гидрокрекинг вакуумного дистиллята при 15 МПа

Гидрокрекинг является эффективным и исключительно гибким каталитическим процессом, позволяющим комплексно решить проблему глубокой переработки вакуумных дистиллятов (ГКВД) с получением широкого ассортимента моторных топлив в соответствии с современными требованиями и потребностями в тех или иных топливах.

За рубежом (особенно на НПЗ США, Западной Европы и Японии) получили широкое развитие процессы ГКВД при давлении 15...17 МПа, направленные на получение бензина (разработанные следующими четырьмя фирмами: ЮОП, ФИН, «Шелл» и «Юнион Ойл»). Оценка экономической эффективности процесса ГКВД в нашей стране свидетельствует о целесообразности реализации этого процесса с получением преимущественно дизельных топлив при давлении 10...12 МПа и реактивных топлив при давлении 15 МПа. Технология двух отечественных модификаций – одно- и двухступенчатых процессов ГКВД (соответственно процессы 68-2к и 68-3к) – разработана во ВНИИ НП. Одноступенчатый процесс ГКВД реализован на нескольких НПЗ России применительно к переработке вакуумных газойлей 350...500 °С с содержанием металлов не более 2 млн$^{-1}$.

Одноступенчатый процесс гидрокрекинга вакуумных дистиллятов проводят в многослойном (до пяти слоев) реакторе с несколькими типами катализаторов. Для того чтобы градиент температур в каждом слое не превышал 25 °С, между отдельными слоями катализатора предусмотрен ввод охлаждающего ВСГ (квенчинг) и установлены контактно-распределительные устройства, обеспечивающие тепло- и массообмен между газом и реагирующим потоком и равномерное распределение газожидкостного потока над слоем катализатора. Верхняя часть реактора оборудована гасителями кинетической энергии потока, сетчатыми коробками и фильтрами для улавливания продуктов коррозии.

На рис. 8.15 приведена принципиальная технологическая схема одной из двух параллельно работающих секций установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного дистиллята 68-2к (производительностью 1 млн т/год по дизельному варианту или 0,63 млн т/год при получении реактивного топлива).

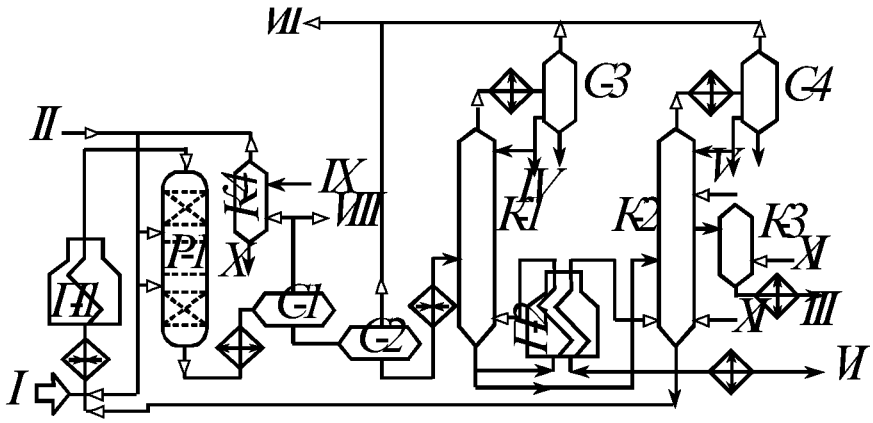


Рис. 8.15. Принципиальная технологическая схема установки одноступенчатого гидрокрекинга вакуумного газойля:
I — сырье; II— ВСГ; III — дизельное топливо; IV — легкий бензин; V — тяжелый бензин; VI — тяжелый газойль; VII — углеводородные газы на ГФУ; VIII — газы отдува; IX — регенерированный раствор МЭА; X — раствор МЭА на регенерацию; XI — водяной пар

Сырье (350...500 °С) и рециркулируемый гидрокрекинг-остаток смешивают с ВСГ, нагревают сначала в теплообменниках, затем в печи *П-1* до температуры реакции и подают в реакторы *Р-1* (*Р-2* и т. д.). Реакционную смесь охлаждают в сырьевых теплообменниках, далее в воздушных холодильниках и с температурой 45...55 °С направляют в сепаратор высокого давления *С-1*, где происходит разделение на ВСГ и нестабильный гидрогенизат. ВСГ после очистки от H_2S в абсорбере *К-4* компрессором подают на циркуляцию.

Нестабильный гидрогенизат через редукционный клапан направляют в сепаратор низкого давления *С-2*, где выделяют часть углеводородных газов, а жидкий поток подают через теплообменники в стабилизационную колонну *К-1* для отгонки углеводородных газов и легкого бензина.

Стабильный гидрогенизат далее разделяют в атмосферной колонне *К-2* на тяжелый бензин, дизельное топливо (через отпарную колонну *К-3*) и фракцию >360 °С, часть которой может служить как рециркулят, а балансовое количество — как сырье для пиролиза, основа смазочных масел и т. д.

В табл. 8.21 представлен материальный баланс одно- и двухступенчатого ГКВД с рециркуляцией гидрокрекинг-остатка (режим процесса: давление 15 МПа, температура 405...410 °С, объемная скорость сырья 0,7 $ч^{-1}$, кратность циркуляции ВСГ 1500 $м^3/м^3$).

Таблица 8.21 — **Характеристики процессов получения средних дистиллятов при одно- и двухступенчатом вариантах процесса ГКВД**

Показатель	Вид топлива	
	Дизельное	Реактивное
Сырье:		
плотность, г/см^3	0,905/0,909*	0,894/0,909*
н.к. — к. к.	282...494/350...500	250...463/350...550
Содержание:		
сера, % мас.	2,75/2,55*	1,8/2,55*
азот, ppm	940/695*	1000/695
Выход, % на сырье:		
H_2S	3,03/2,20	2,03/2,20
C_1+C_2	0,40/0,58	1,47/0,60
C_3+C_4	0,79/3,40	4,10/3,77
легкий бензин	1,28/7,48	9,10/14,09
тяжелый бензин	8,53**/12,44	13,50/16,92
реактивное топливо	—	73,33/60,52
дизельное топливо	88,03/75,36	—
Итого	102,06/101,46	103,53/103,10
Расход водорода, м^3/т	231/282	211/341
Реактивное топливо:		
плотность, г/см^3	—	0,788/0,795
температура застывания, °С	—	–55/–60
высота некоптящего пламени, мм	—	27/25
Дизельное топливо:		
плотность, г/см^3	0,842/0,820	—
цетановое число	54/58	—
температура застывания, °С	–18/–30	—
содержание серы, ppm	100/10	—

* Данные для газойля с температурой выкипания 10 % — 403 °С. ** Широкая бензиновая фракция.

Сравнительные показатели по выходу продуктов на отечественных и зарубежных установках ГКВД приведены в табл. 8.22.

Недостатками процессов гидрокрекинга являются их большая металлоемкость, большие капитальные и эксплуатационные затраты, высокая стоимость водородной установки и самого водорода.

Таблица 8.22 — **Показатели процессов гидрокрекинга вакуумного газойля на отечественных и зарубежных установках**

Показатель	Юнибон (UOP)	68-2К (ВНИИ НП, ВНИПИнефть)	Юникрекинг (Union Oil)	68-3К (ВНИИ НП, ВНИПИнефть)
Число стадий	1	1	2	2
Давление, МПа	17	15	17	15
Температура, °С	410...440	400...440	360...420	360...420
Выход, %:				
реактивного топлива				
типа 1 (165...270 °С)	57,9...61,9	62,0	63,7	68,0
типа 2 (135...270 °С)	72,8...72,9	—	—	70,0
дизельного топлива (ДЗ)	72,9...73,1	71,0	—	72,2

8.5.9. Гидрокрекинг высоковязкого масляного сырья

В последние годы все большее применение находят процессы гидрокрекинга высоковязких масляных дистиллятов и деасфальтизатов с целью получения высокоиндексных базовых масел. Глубокое гидрирование масляного сырья позволяет повысить индекс вязкости от 50...75 до 95...130 пунктов, снизить содержание серы с ≈2,0 до 0,1 % и ниже, почти на порядок уменьшить коксуемость и снизить температуру застывания. Подбирая технологический режим и катализатор гидрокрекинга, можно получать масла с высоким индексом вязкости практически из любых нефтей.

Масла гидрокрекинга представляют собой высококачественную основу товарных многофункциональных (всесезонных) моторных масел, а также ряда энергетических (например, турбинных) и индустриальных (например, трансмиссионных) масел. В маслах гидрокрекинга нет естественных ингибиторов окисления, поскольку в жестких условиях процесса они подвергаются химическим превращениям. Поэтому в масла гидрокрекинга вводят антиокислительные присадки. Выход

и качество масел зависят от условий гидрокрекинга, типа катализатора и природы сырья. Выход гидрокрекированного масла обычно не превышает 70 % мас., а масла с индексом вязкости выше 110 составляет 40...60 % мас.

Для увеличения выхода целевых продуктов гидрокрекинг часто осуществляют в две стадии. На первой стадии (при температуре 420...440 °С и давлении 20...25 МПа) на АНМ катализаторе проводят гидрообессеривание и гидрирование полициклических соединений. Во второй стадии (при температуре 320...350 °С и давлении 7...10 МПа) на бифункциональных катализаторах осуществляют гидроизомеризацию *н*-алканов. Так как изопарафины застывают при значительно более низкой температуре, чем парафины нормального строения, при гидроизомеризации понижается температура застывания масляных фракций и исключается операция депарафинизации растворителями.

8.5.10. Гидрокрекинг остаточного сырья

Тяжелая высокомолекулярная часть нефти, составляющая 25...30 % нефтяного остатка, является основным резервом для эффективного решения проблемы углубления ее переработки. До настоящего времени значительная доля нефтяных остатков (гудронов, асфальтов) использовалась часто без гидрооблагораживания в качестве котельных топлив, сжигаемых в топках тепловых электростанций, котельных и бойлерных установках.

Все возрастающие требования к защите окружающей среды от загрязнения при сжигании сернистых котельных топлив явились веской причиной развертывания широких научно-исследовательских работ по разработке процессов получения малосернистых котельных топлив.

В 1960-е гг. появились процессы по получению котельных топлив с пониженным содержанием серы путем гидрообессеривания вакуумных дистиллятов и последующим смешением их с гудроном.

В последующем, когда нормы на содержание серы ужесточились, такая технология уже не могла обеспечить получения котельных топлив с содержанием серы менее 1 %. Появилась необходимость в глубоком облагораживании непосредственно тяжелых нефтяных остатков.

Как было отмечено ранее (п. 8.4.6), при разработке гидрокаталитических процессов облагораживания и последующей глубокой переработке нефтяных остатков возникли исключительные трудности, связанные с проблемой необратимого отравления катализаторов процессов металлами, содержащимися в сырье. Появилось множество вариантов технологии промышленных процессов гидрооблагораживания нефтяных

остатков в зависимости от содержания в них металлов, прежде всего ванадия и никеля: одно- и многоступенчатые в реакторах со стационарным или движущимся слоем катализатора, с предварительной деметаллизацией различными способами или без специальной подготовки. Наиболее перспективными для промышленной реализации считались процессы гидрообессеривания и гидрокрекинга остаточного сырья с псевдоожиженным слоем катализатора. Тем не менее в нефтепереработке ряда стран внедрение получили преимущественно процессы гидрообессеривания и гидрокрекинга со стационарным слоем катализатора, как сравнительно простые в аппаратурном оформлении, технологически гибкие и менее капиталоемкие.

Надо отметить, что последующая глубокая переработка гидрооблагороженных нефтяных остатков не является уже серьезной технологической проблемой. Так, когда они не используются как малосернистое котельное топливо, их можно перерабатывать или гидрокрекингом, или на установках каталитического крекинга.

8.5.11. Некаталитические гидротермические процессы переработки тяжелых нефтяных остатков (гидровисбрекинг, гидропиролиз, дина-крекинг, донорно-сольвентный крекинг)

Как основное достоинство термических процессов переработки ТНО следует отметить меньшие, по сравнению с каталитическими процессами, капитальные вложения и эксплуатационные затраты. Главный недостаток, существенно ограничивающий масштабы их использования в нефтепереработке, — ограниченная глубина превращения ТНО и низкие качества дистиллятных продуктов. Значительно более высокие выходы и качество дистиллятных продуктов и газов характерны для процессов каталитического крекинга. Однако им присущи значительные как капитальные, так и эксплуатационные затраты, связанные с большим расходом катализаторов. Кроме того, процессы каталитического крекинга приспособлены к переработке лишь сравнительно благоприятного сырья — газойлей и остатков с содержанием тяжелых металлов до 30 мг/кг и коксуемостью ниже 10 % мас. В отношении глубины переработки ТНО и качества получающихся продуктов более универсальны гидрогенизационные процессы, особенно гидрокрекинг. Но гидрокрекинг требует проведения процесса при чрезмерно высоком давлении и повышенной температуре и, следовательно, наибольших капитальных и эксплуатационных затратах. Поэтому в последние годы наблюдается тенденция к разработке процессов промежуточного типа

между термическим крекингом и каталитическим гидрокрекингом, так называемых гидротермических процессов. Их проводят в среде водорода, но без применения катализаторов гидрокрекинга. Очевидно, что гидротермические процессы будут несколько ограничены глубиной гидропереработки, но лишены ограничений в отношении содержания металлов в ТНО. Для них характерны средние между термическим крекингом и гидрокрекингом показатели качества продуктов и капитальных и эксплуатационных затрат. Аналоги современных гидротермических процессов использовались еще перед Второй мировой войной для ожижения углей, при этом содержащиеся в них металлы частично выполняли роль катализаторов гидрокрекинга. К гидротермическим процессам можно отнести гидровисбрекинг, гидропиролиз, дина-крекинг и донорно-сольвентный крекинг.

Гидровисбрекинг имеет сходство как с висбрекингом, так и с каталитическим гидрокрекингом, о чем свидетельствует название процесса. Процесс осуществляют без катализатора с рециркуляцией водорода при примерно тех же температуре и времени контакта, что и гидрокрекинг. Процесс проводят без значительного коксообразования только при высоком давлении, поскольку при этом увеличивается растворимость водорода в нефтяных остатках и скорость реакций гидровисбрекинга. Так, процесс гидровисбрекинга фирмы «Лурги» осуществляется при температуре 380...420 °С и давлении 12...15 МПа. Степень превращения гудрона составляет 60...66 % мас. Процесс испытан в масштабе пилотной установки. Данных по их материальному балансу и качеству продуктов не сообщается.

В настоящее время в БашНИИ НП разработан отечественный вариант гидровисбрекинга. В результате проведенных на пилотной установке исследований на гудроне западно-сибирской нефти установлено, что процесс целесообразно проводить при следующих оптимальных значениях технологических параметров: температура — 500 °С, давление — 5 МПа, кратность циркуляции водорода — 750 нм^3/нм^3 сырья и объемная скорость сырья — 0,3 ч$^{-1}$. Получен следующий материальный баланс процесса, % мас.: газ — 11,0; бензин — 6,3; легкий газойль (160...340 °С) — 25,2 и остаток > 340 °С — 53,5. Потребление водорода составляет около 1 % мас. Остаток гидровисбрекинга (> 340 °С) содержит 1,2 % мас. серы (в исходном гудроне 2,3 % мас.) и может использоваться как котельное топливо М100 ($ВУ_{80\,°C}$ = 16).

Гидропиролиз проводят, как и термический пиролиз, при повышенных температуре (> 500 °С) и давлении (> 10 МПа) и времени контакта от нескольких секунд до одной минуты, но в среде водорода. Одной

из модификаций гидропиролиза является процесс дина-крекинг, разработанный фирмой «Хайдрокарбон Рисерч».

Дина-крекинг позволяет перерабатывать разнообразное остаточное сырье с высокой коксуемостью и большим содержанием металлов, азота и серы. Процесс проводят в трехсекционном реакторе с псевдоожиженным слоем и внутренней рециркуляцией инертного микросферического адсорбента. В верхней секции реактора при температуре примерно 540 °С и давлении около 2,8 МПа осуществляют собственно гидропиролиз тяжелого сырья. Носитель с осажденным коксом через зону отпаривания подают в нижнюю секцию реактора, где проводят газификацию кокса парокислородной смесью при температуре около 1000 °С с образованием водородсодержащего газа (смесь CO и H_2). Последний через отпарную секцию поступает в верхний слой теплоносителя, обеспечивая необходимую для протекания реакций гидропиролиза (гидрокрекинга) концентрацию водорода. Таким образом, в данном процессе гидротермолиз сырья осуществляют без подачи водорода извне. Регенерированный теплоноситель-адсорбент далее пневмотранспортом подают в верхнюю секцию реактора.

Процесс дина-крекинга характеризуется высоким выходом газов с малым содержанием олефинов и бензина, заметным гидрообессериванием дистиллятов и гидрированием диенов. Примерный материальный баланс процесса при переработке гудрона калифорнийской нефти по варианту с рециркуляцией средних дистиллятов (в % мас.) следующий: топливный газ — 32,5 , нафта (C_5–204 °С) — 43,3; средние дистилляты (204...371 °С) — 4,4, тяжелые дистилляты (> 371 °С) — 24,3. Действует демонстрационная установка мощностью около 250 тыс. т/год. Предполагается строительство промышленной установки мощностью около 2,6 млн т/год.

Донорно-сольвентные процессы основаны на использовании технологии, применявшейся ранее для ожижения углей, а в 1950-х гг. — в процессе «Варга» (BHP). Это — гидрокрекинг средних дистиллятов в присутствии донора водорода и катализатора одноразового пользования. В настоящее время различными фирмами США и Канады разработано несколько вариантов донорно-сольвентных процессов под разными названиями: донорно-сольвентный висбрекинг («Лурги»), донорная переработка битуминозных углей («Галф Канада»), донорно-сольвентный крекинг («Петро-Канада»), донорный висбрекинг («Эксон») и др. В этих процессах ТНО смешивают с растворителем (сольвентом) — донором водорода, в качестве которого чаще используют фракции нафтеновых углеводородов, реже — чистые нафтены (например, тетралин),

которые обладают способностью легко подвергаться каталитическому гидрированию. Таким образом, смешиваемый компонент выполняет одновременно две функции: хорошего растворителя тяжелых нефтяных остатков и донора водорода.

В донорно-сольвентном процессе фирмы «Галф Канада» гудрон (>500 °С) тяжелой или битуминозной нефти смешивают с донором водорода при давлении 3,5...5,6 МПа и подают в трубчатую печь, где нагревают до температуры 410...460 °С, и далее — в выносной реактор (кокинг-камера), где выдерживают в течение определенного времени. Продукты донорно-сольвентного крекинга затем подвергают фракционированию в сепараторе и атмосферной колонне на газ, нафту и средние дистилляты. Последние после гидрирования в специальном блоке по обычной технологии в присутствии стандартных катализаторов подают на рециркуляцию в качестве донора водорода. Остаток атмосферной колонны направляют на вакуумную перегонку с получением вакуумного газойля и остатка. На пилотной установке донорно-сольвентного крекинга гудрона получен следующий выход продуктов, % мас: газ — 5,2; нафта — 23,7; атмосферный газойль — 7,7; вакуумный газойль — 30; вакуумный остаток — 33,1.

8.5.12. Краткие сведения об экстракционных процессах облагораживания моторных топлив

Наряду с гидрокаталитическими процессами в нефтепереработке достаточно широкое применение нашли экстракционные процессы с целевым назначением деформатизации топливных фракций, а также извлечение из них сероорганических соединений, прежде всего сульфидов. Сероорганические соединения, содержащиеся в нефтях, в гидрокаталитических процессах превращаются в сероводород и углеводороды и преимущественно сжигаются как составная часть топлив, загрязняя атмосферу. Более эффективно их извлечение и использование для производства концентратов сульфидов, сульфоксидов и сульфонов, которые могут применяться во многих областях промышленности, и прежде всего в гидрометаллургии при обогащении многих редких и благородных металлов.

В связи с ужесточением экологических требований к моторным топливам по содержанию в них ароматических углеводородов практический интерес представляет применение экстракционных процессов с целью деароматизации бензолсодержащих фракций катализаторов риформинга, гидроочищенных реактивных и дизельных топлив. Экономической эффективности комбинированных гидрокаталитических и экстракционных процессов облагораживания топливных фракций

будет благоприятствовать использование выделенных ароматических концентратов как ценного нефтехимического сырья.

Экстракционная деароматизация головной фракции катализата риформинга. Процесс разработан и внедрен в ПО «Киришнефтеоргсинтез». В качестве экстрагента используется смесь ТЭГ и 15% сульфолана. Массовое соотношение экстрагент : сырье (6,5...8) : 1. Экстракция осуществляется при комнатной температуре. Степень извлечения аренов составляет 96...98%, в т.ч. бензола — более 99%.

Экстракционная деароматизация реактивного топлива. Как наиболее эффективный экстрагент в этом процессе используется смесь ацетонитрила и *н*-пентана. Массовое соотношение растворитель ацетонитрил : сырье — 3 : 1, пентан : сырье — 1 : 1. Содержание аренов в сырье 20%, в рафинате ≈10%. Выход рафината — 87%. Ароматический концентрат процесса рекомендован для использования в качестве растворителя типа «Нефрас». Высота некоптящего пламени рафината повысилась с 19 до 30 мм. Как достоинство процесса можно отметить одновременную десульфиризацию реактивного топлива, прежде всего удаление бензотиофенов, трудноудаляемых при гидроочистке.

Экстракционное облагораживание дизельной фракции. В качестве наиболее эффективного экстрагента рекомендована смесь полярного расворителя метилцеллозольфа (2-метоксиэтанол) и неполярного — пентана. Температура экстракции — 30 °С. Массовое соотношенеи экстрагента — метилцеллозольф:сырье — 5:1, пропан:сырье — 1:1.

Содержание агентов снижается от 25% в сырье до ≈10% в рафинате. Степень извлечения сернистых соединений составляетс 50%. Легче всего экстрагируются трудноудаляемые в процессах гидроочистки гомологи тиофена.

8.6. Особенности конструкций технологического оборудования гидрокаталитических процессов

Наиболее сложным оборудованием и аппаратурой гидрокаталитических процессов оснащены реакторные блоки гидроочистки и риформинга. Наиболее важными аппаратами являются реакторы, а также многокамерные печи. Остальное оборудование (теплообменники, кипятильники, конденсаторы-холодильники и др.) аналогично применяемому в нефтепереработке. Особенностью работы оборудования и аппаратуры реакторных блоков являются высокие температура и давление, а также присутствие водорода при жестком режиме.

Реакторы установок гидроочистки и каталитического риформинга работают в условиях химической и электрохимической коррозии,

а также механического износа металла аппаратов катализатором. Химическая коррозия реакторов обусловлена содержанием в высокотемпературных газовых потоках сероводорода и водорода, а электрохимическая коррозия — содержанием в циркулирующих дымовых газах регенерации паров воды и двуокиси серы.

Сероводородная коррозия металла аппаратов реакторного блока установок тем сильнее, чем больше концентрация серы в сырье и чем выше содержание сероводорода в циркулирующем газе.

Водород, циркулирующий в системе реакторного блока, вызывает межкристаллитную коррозию металла, сопровождающуюся снижением его прочности и увеличением хрупкости. Межкристаллитное растрескивание, образование раковин и вздутий в металле оборудования под действием водорода усиливаются при повышении температуры и давления в системе.

Сульфидная коррозия практически протекает очень медленно, однако продукты коррозии засоряют катализатор, забивают поры между таблетками, а также трубы теплообменников, что нарушает технологический режим процесса гидроочистки, ухудшает теплопередачу и приводит к недопустимому возрастанию гидравлического сопротивления. По возникновению большого перепада давления между входом в реактор и выходом из него часто судят о степени сульфидной коррозии.

Реактор и катализатор засоряются также из-за присутствия в газовых потоках кислорода, хлоридов и азотсодержащих соединений. Кислород способствует окислению сернистых соединений, поэтому его концентрация в циркулирующем газе должна быть ограничена (0,0002...0,0006 %). Хлориды и азотсодержащие соединения при взаимодействии с водородом образуют соответственно хлористый водород и аммиак, которые, связываясь, превращаются в хлористый аммоний, выпадающий в виде осадка. Осадок удаляют периодической промывкой, для чего в процессе эксплуатации установки по ходу продуктов реакции от реактора до сепаратора в систему впрыскивают воду. Промывку продолжают до тех пор, пока перепад давления не уменьшится до значения, определенного технологической картой.

8.6.1. Реакторы гидроочистки дизельных топлив

Каталитическую гидроочистку дизельных топлив применяют для уменьшения содержания в них серы до 0,2 % мас. и ниже, для повышения их термической стабильности и улучшения других свойств. Процесс гидроочистки сопровождается реакциями насыщения олефиновых углеводородов и деструктивной гидрогенизации сернистых, кислород-

ных и азотных соединений с образованием парафиновых углеводородов, сероводорода, воды и аммиака.

Гидроочистка осуществляется в присутствии водородсодержащего газа при температуре 360...425 °С и давлении 2...5 МПа: Степень обессеривания и глубина гидрирования непредельных соединений повышаются с ростом температуры и давления процесса, а также с увеличением кратности циркуляции водородсодержащего газа. Для ускорения процесса применяют различные катализаторы, однако особенно часто — алюмокобальтомолибденовый таблетированный катализатор.

Реакции гидрирования протекают с выделением тепла, избыток которого отводят с помощью хладоагентов (холодного циркуляционного газа, сырья или гидрогенизата).

На отечественных заводах гидроочистку дизельных топлив сернистых нефтей осуществляют на двухблочных установках, реакторные блоки которых работают следующим образом. Сырье после смешения с очищенным циркуляционным газом и свежим техническим водородом нагревают сначала в теплообменниках, затем в трубчатой печи (до 360...380 °С) и направляют в реакторы. По мере снижения активности катализатора температуру подогрева сырья повышают. При этом необходимо следить за тем, чтобы максимальная температура в зоне реакции не превышала 435 °С. В противном случае ускоряется закоксовывание поверхности катализатора и повышается газообразование, являющееся результатом термического крекинга сырья.

Газопродуктовый поток, представляющий собой смесь паров гидрогенизата, газов реакции, сероводорода и циркуляционного газа, поступает из реакторов в сепаратор после предварительного охлаждения в теплообменниках и секционных холодильниках до 50 °С. В сепараторе смесь газов и паров при давлении 4,5 МПа, разделяется на гидрогенизат и циркуляционный газ, которые далее перерабатывают в соответствующих аппаратах.

Отработанный катализатор в конце реакции содержит 10...13 % (мас.) кокса и до 7 % мас. серы. Активность катализатора восстанавливают путем окислительной газовоздушной регенерации. Перед регенерацией систему продувают под давлением 0,8 МПа инертным газом, который затем удаляют из аппарата через вытяжную трубу. Газы регенерации содержат до 0,2 % об. двуокиси серы. Процесс восстановления катализатора начинают с выжигания кокса газами при температуре 420...430 °С и давлении 4 МПа и заканчивают прокаливанием катализатора в течение четырех часов при температуре 520...550 °С и давлении 2 МПа. Чтобы сохранить прочность металла коммуникационных труб при

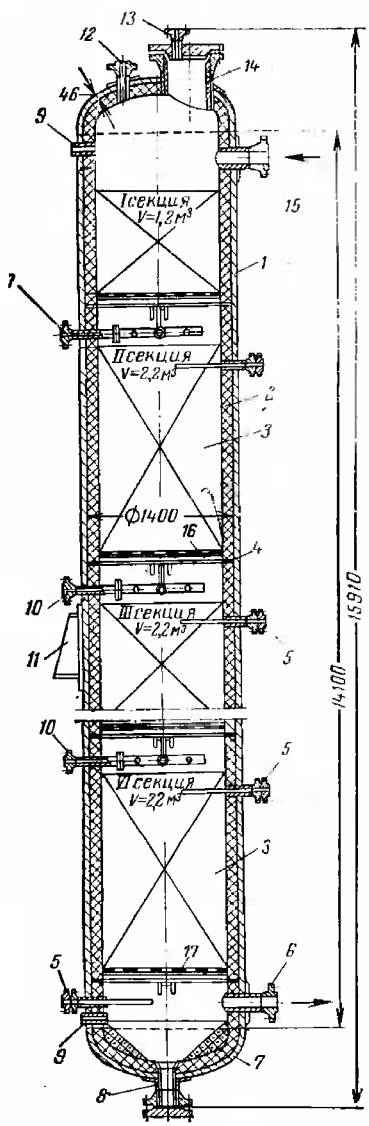


Рис.8.16. Политропический реактор установки гидроочистки дизельных топлив: 1 — корпус; 2 — футеровка; 3 —катализатор; 4 — опорное кольцо; 5 – штуцеры для термопары; 6 — вывод газосырьевой смеси; 7 — днище; 8 — нижний штуцер; 9 — муфта для манометра; 10 — ввод охлаждающего газа; 11 — опора; 12 — штуцер для предохранительного клапана; 13 — воздушник; 14 — люк; 15 — штуцер ввода газосырьевой смеси; 16 — съемная колосниковая решетка; 17 — опорный перфорированный лист

высокой температуре, давление в процессе прокаливания постепенно снижают. Продолжительность выжигания составляет 48...60 ч в зависимости от количества кокса и серы.

Общая продолжительность цикла регенерации катализатора равна 100...150 ч, поэтому данную операцию совмещают во времени с планово-предупредительными ремонтами. Периодичность регенерации определяется качеством сырья и глубиной очистки топлива и составляет от трех месяцев до двух лет.

Реакторы устанавливают на железобетонных постаментах таким образом, чтобы обеспечить выгрузку катализатора самотеком через соответствующие люки.

На рис. 8.16 показан политропический (многослойный, многосекционный) реактор установки гидроочистки дизельных топлив. Он представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 1400 мм и высотой 14 000 мм с эллиптическими днищами. Корпус реактора изготовлен из двухслойной стали 12ХМ + ОХ18Н10Т толщиной 40 мм, штуцеры — из стали Х5М. Изнутри корпус футеруют жаропрочным торкрет-бетоном толщиной обычно 125...200 мм. Футеровка должна быть монолитной и состоять из двух слоев: термоизоляционного — непосредственно у корпуса и эрозионностойкого — внутреннего.

Состояние футеровки проверяют путем измерения температуры стенок корпуса аппарата поверхностными термопарами.

Превышение допустимой температуры (200 °С) свидетельствует о нарушении герметичности футеровки на данном участке.

Внутри аппарата имеется шесть съемных колосниковых решеток, на которые насыпан таблетированый алюмокобальтомолибденовый катализатор. Колосники устанавливают на кольцевые опоры, приваренные к корпусу реактора. Все внутренние устройства аппарата выполнены из стали ОХ18Н10Т.

Над каждым слоем катализатора расположен маточник из хромоникелевых труб для подачи охлаждающего циркуляционного газа. Это позволяет поддерживать в каждой секции необходимую температуру с постепенным повышением ее по ходу парогазовой смеси. Таким образом, в любой секции протекает адиабатический процесс, а в реакторе в целом — политропический.

Таблетированный катализатор в количестве 12 м^3 загружают в аппарат через верхний люк диаметром 450 мм, на крышке которого имеется воздушник для отвода продувочных газов. Над блоком реакторов сооружают специальные площадки. С них катализатор по гибкому рукаву засыпают в соответствующую секцию (снизу вверх), где рабочий, находящийся внутри аппарата, соблюдая требования техники безопасности для работы в закрытых сосудах выравнивает вручную слой катализатора. Газо-сырьевая смесь поступает в верхнюю секцию по штуцеру в верхней части аппарата, последовательно проходит через слой катализатора во всех секциях и по штуцеру под нижней секцией выводится из реактора.

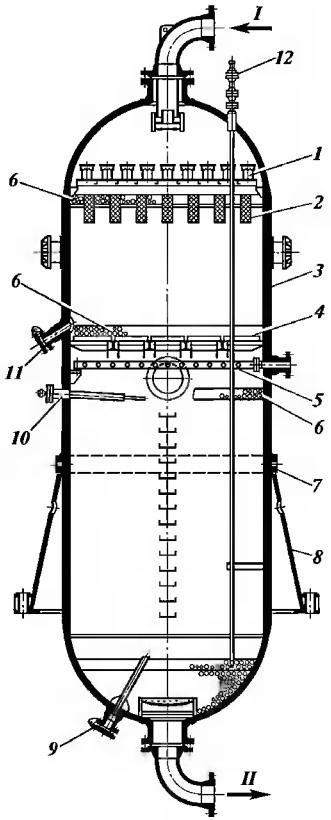


Рис. 8.17. Реактор гидроочистки дизельного топлива с аксиальным движением сырья:
1 — распределительная тарелка; 2 — фильтрующее устройство; 3 — корпус; 4 — решетка колосниковая; 5 — коллектор для ввода пара; 6 — фарфоровые шары; 7 —опорное кольцо; 8 — опора; 9, 11 — штуцер для выгрузки катализатора; 10, 12 — термопары. Потоки: I — сырье; II —продукты реакции

Другим типом реактора для гидроочистки дизельного топлива является ***реактор с аксиальным движением сырья***.

Реактор гидроочистки дизельного топлива с аксиальным движением сырья (рис. 8.17) имеет корпус *3*, изолированный снаружи. В реакторе размещены два

слоя катализатора, через которые сверху вниз проходит сырье. Каждый слой катализатора защищен от динамического воздействия потока среды слоем фарфоровых шаров *6*.

В верхней части реактора установлена распределительная тарелка *1* с патрубками, под которой размещено фильтрующее устройство *2*, состоящее из цилиндрических корзин, погруженных в слой катализатора. Корзины сварены из прутка и обтянуты сбоку и снизу сеткой. Сверху корзины открыты. В корзинах и верхней части слоя катализатора задерживаются продукты коррозии и механические примеси.

Верхний слой катализатора поддерживается колосниковой решеткой *4*, на которой уложены два слоя сетки и слой фарфоровых шаров. В пространстве между верхним и нижним слоями катализатора находится коллектор *5* для ввода пара. В нижней части реактора размещен слой фарфоровых шаров, служащих опорой для нижнего слоя катализатора и обеспечивающий равномерный вывод продуктов реакции из аппарата. В верхнем днище имеются три штуцера для установки многозонных термопар *12*, контролирующих температурное поле в слое катализатора, кроме того, предусмотрена термопара в средней части реактора. Катализатор выгружается из верхнего слоя через штуцер *11* в стенке аппарата, из нижнего слоя через дренажную трубу и штуцер в нижнем днище *9*. В стенке реактора между верхним и нижним слоями катализатора установлен люк. В нижней части имеются скобы для удобства обслуживания и ремонта.

8.6.2. Реакторы каталитического риформинга

Реактор (рис. 8.18) представляет собой цилиндрический вертикальный сосуд с шаровыми днищами. При 525 °С и 2...4 МПа водород способствует развитию водородной коррозии металла, вызывающей его трещины и вздутия. Поэтому и для теплоизоляции изнутри металлическую стенку реактора защищают футеровкой из торкрет-бетона.

Кроме того, внутри реактора устанавливают стальной перфорированный стакан, между стенкой которого и стенкой аппарата имеется газовый слой. Нарушение футеровки приводит к перегреву и разрушению стенки реактора. Поэтому необходимо постоянно контролировать температуру внешней поверхности металла при помощи наружных термопар (не выше 150 °С). Для изготовления корпуса и днища реактора применяют сталь марки 09Г2ДТ со специальной закалкой поверхности аппарата или сталь 12ХМ. Внутренняя арматура реактора и присоединительные фасонные патрубки изготовлены из легированных сталей.

На первых установках каталитического риформинга применяли реакторы с аксиальным (вдоль оси аппарата) движением газо-сырьевого

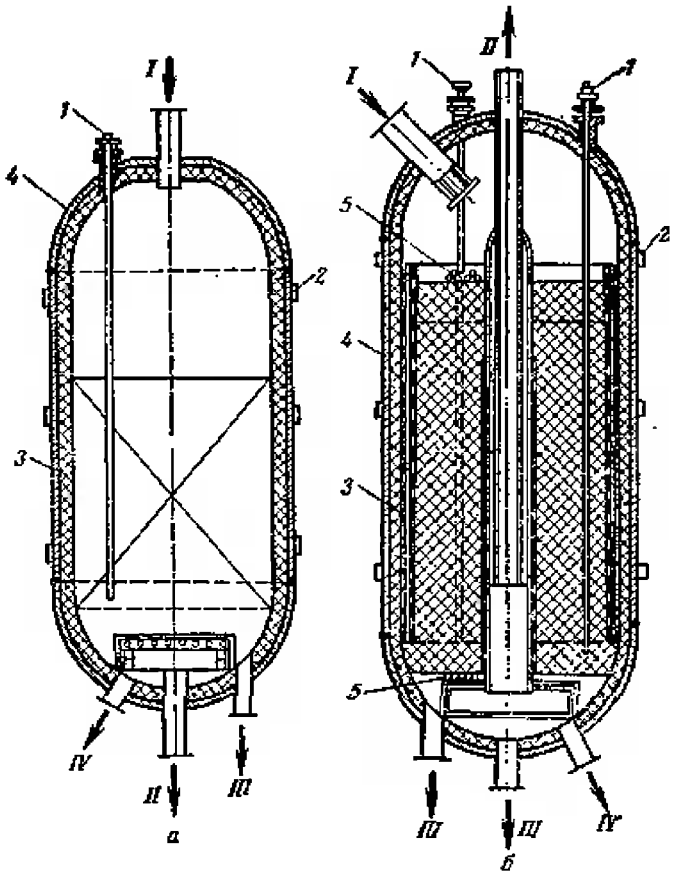


Рис. 8.18. Схема реакторов установки с аксиальным вводом сырья:
а — для гидроочистки сырья; б — для риформинга; 1 — зональная термопара; 2 — наружная термопара; 3 — футеровка; 4 — корпус; 5 — фарфоровые шары. Линии: I — сырье; II — продукты реакции; III - выгрузка катализатора: IV — вывод продуктов при эжектировании системы во время регенерации катализатора

потока. Реакторы блока гидроочистки и риформинга (рис. 8.18*а*) имеют верхний штуцер для ввода и нижний — для вывода продуктов. В остальных реакторах риформинга штуцеры для ввода сырья и вывода продукта находятся вверху аппарата (рис. 8.18*б*). Катализатор загружают в аппараты через верхний штуцер и выгружают через нижний. Каждый аппарат оборудован штуцерами для выхода паров при эжектировании системы во время регенерации катализатора. Из-за большого перепада давления (1,3...1,5 МПа) в реакторах с аксиальным движением потока, в последнее время стали применять реакторы с радиальным движением газо-сырьевого потока (реакционная смесь движется в реакторе через слой катализато-

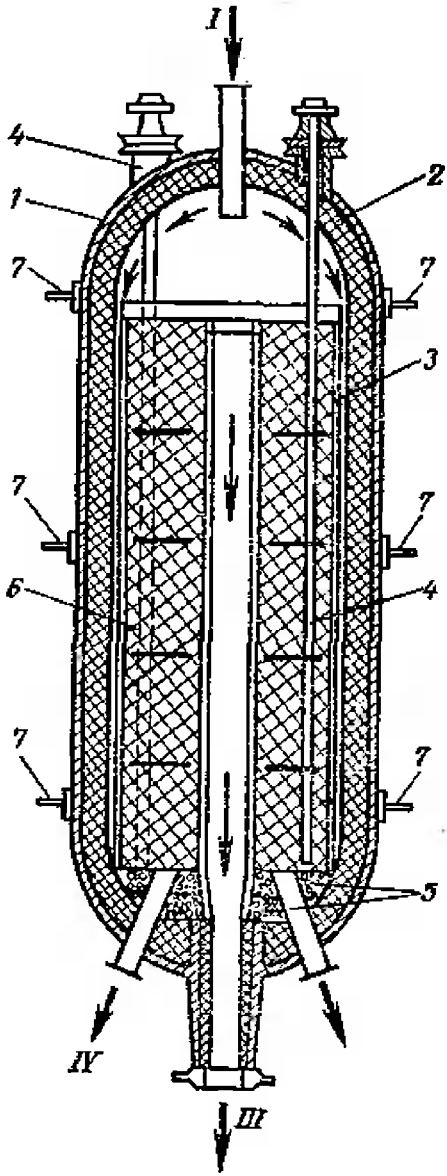


Рис. 8.19. Схема реактора каталитического риформинга с радиальным вводомгазо-сырьевой смеси: 1 — корпус; 2 — футеровка; 3 — кожух; 4 — многозонная термопара; 5 — фарфоровые шары; 6 — катализатор; 7 — поверхностная термопара. Линии: I — газо-сырьевая смесь; II — продукты реакции; III — выгрузка катализатора; IV — вывод продуктов при эжектировании системы во время регенерации катализатора

ра в радиальном направлении, а катализатор — вертикально) (рис. 8.19). Реакторы такого типа характеризуются малым гидравлическим сопротивлением (<0,8 МПа). Даже при большом отношении высоты к диаметру можно обеспечить равномерное распределение катализатора при минимуме внутренних устройств, так что истирание катализатора очень мало. Поэтому старые реакторы каталитического риформинга переоборудуют с аксиального ввода на радиальный, а новые изготавливают только с радиальным вводом. На вновь проектируемых и строящихся установках корпус днища реакторов выполняют из двухслойной стали (12ХМ+0Х18Н10Т), поэтому они не нуждаются в защитной футеровке. На установках каталитического риформинга широко применяется теплообменная и холодильная аппаратура; теплообменники в горизонтальном и вертикальном исполнении, с плавающими головками и U-образными трубками; конденсаторы-холодильники — воздушные. Кроме этого, установки оснащаются вертикальными многокамерными печами, центробежными компрессорами и другой современной аппаратурой.

Глава 9

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

9.1. Краткая характеристика и классификация НПЗ

НПЗ представляет собой совокупность основных нефтетехнологических процессов (установок, цехов, блоков), а также вспомогательных и обслуживающих служб, обеспечивающих нормальное функционирование промышленного предприятия (товарно-сырьевые, ремонтно-механические цеха, цеха КИПиА, паро-, водо- и электроснабжения, цеховые и заводские лаборатории, транспортные, пожаро- и газоспасательные подразделения, медпункты, столовые, диспетчерская, дирекция, отделы кадров, финансов, снабжения, бухгалтерия и т. д.). Целевое назначение НПЗ — производство в требуемых объеме и ассортименте высококачественных нефтепродуктов и сырья для нефтехимии (в последние годы — и товаров народного потребления).

Современные нефтеперерабатывающие предприятия характеризуются большой мощностью как НПЗ (исчисляемой миллионами тонн в год), так и составляющих их технологических процессов. В этой связи на НПЗ исключительно высоки требования к уровню автоматизации технологических процессов, надежности и безопасности оборудования и технологии, квалификации обслуживающего персонала.

Мощность НПЗ зависит от многих факторов, прежде всего от потребности в тех или иных нефтепродуктах экономического района их потребления, наличия ресурсов сырья и энергии, дальности транспортных перевозок и близости соседних аналогичных предприятий.

Общеизвестно, что крупные предприятия экономически эффективнее, чем мелкие. На крупных НПЗ имеются благоприятные предпосылки для сооружения мощных высокоавтоматизированных технологических установок и комбинированных производств на базе крупнотоннажных аппаратов и оборудования для более эффективного использования сырьевых, водных и земельных ресурсов и значительного снижения удельных капитальных и эксплуатационных расходов. Но при чрезмерной концентрации нефтеперерабатывающих (и нефтехимических) предприятий пропорционально росту мощности возрастает радиус перевозок, увеличивается продолжительность строительства и, что особенно недопустимо, ухудшается экологическая ситуация внутри и вокруг НПЗ.

Отличительной особенностью НПЗ является получение разнообразной продукции из одного исходного нефтяного сырья. Ассортимент нефтепродуктов НПЗ исчисляется обычно сотнями наименований. Характерно, что в большинстве технологических процессов производят преимущественно только компоненты или полупродукты. Конечные товарные нефтепродукты получают, как правило, путем компаундирования нескольких компонентов, производимых на данном НПЗ, а также добавок и присадок. Это обусловливает необходимость иметь в составе НПЗ разнообразный набор технологических процессов с исключительно сложной взаимосвязью по сырьевым, продуктовым и энергетическим потокам.

По ассортименту выпускаемых нефтепродуктов нефтеперерабатывающие предприятия принято классифицировать на следующие группы (профили):

1) НПЗ топливного профиля;
2) НПЗ топливно-масляного профиля;
3) НПЗ топливно-нефтехимического профиля (нефтехимкомбинаты);
4) НПЗ (нефтехимкомбинаты) топливно-масляно-нефтехимического профиля.

Среди перечисленных выше нефтеперерабатывающих предприятий наибольшее распространение имеют НПЗ топливного профиля, поскольку по объемам потребления и производства моторные топлива значительно превосходят как смазочные масла, так и продукцию нефтехимического синтеза. Естественно, комплексная переработка нефтяного сырья (т. е. топливно-масляно-нефтехимическая) экономически более эффективна по сравнению с узкоспециализированной переработкой, например чисто топливной.

Наряду с мощностью и ассортиментом нефтепродуктов, важным показателем НПЗ является глубина переработки нефти.

Глубина переработки нефти (ГПН) — показатель, характеризующий эффективность использования сырья. По величине ГПН можно косвенно судить о насыщенности НПЗ вторичными процессами и структуре выпуска нефтепродуктов. Разумеется, что НПЗ с высокой долей вторичных процессов располагает большей возможностью для производства из каждой тонны сырья большего количества более ценных, чем нефтяной остаток, нефтепродуктов и, следовательно, для более углубленной переработки нефти.

В мировой нефтепереработке до сих пор нет общепринятого и однозначного определения этого показателя. В отечественной нефтепереработке под глубиной переработки нефти подразумевается суммарный

выход в процентах на нефть всех нефтепродуктов, кроме непревращенного остатка, используемого в качестве котельного топлива (*КТ*):

$$ГПН = 100 - КТ - (Т + П),$$

где *Г* и *П* — соответственно удельные затраты топлива на переработку и потери нефти на НПЗ в процентах на сырье.

За рубежом глубину переработки нефти определяют преимущественно как суммарный выход светлых нефтепродуктов от нефти, т. е. имеется в виду глубина топливной переработки нефти.

Понятие глубины переработки нефти, выраженное в виде вышеприведенного уравнения, несколько условно, так как выход непревращенного остатка, в том числе котельного топлива, зависит не только от технологии нефтепереработки, но и, с одной стороны, от качества нефти и, с другой — как будет использоваться нефтяной остаток: как котельное топливо или как сырье для производства битума, как нефтяной пек, судовое или газотурбинное топлива и т. д. Так, даже при неглубокой переработке путем только атмосферной перегонки легкой марковской нефти, содержащей 95,7 % суммы светлых, ГПН составит более 90 %, в то время как при углубленной переработке до гудрона арланской нефти с содержанием суммы светлых 43 % этот показатель составит менее 70 %.

Исходя из этих соображений были предложения характеризовать ГПН по величине отбора светлых нефтепродуктов только вторичными процессами (гидрокрекингом, каталитическим крекингом и т. д.) из фракций нефти, выкипающих при температуре выше 350 °С (т. е. из мазута).

В соответствии с этой методикой переработка нефти атмосферной перегонкой будет соответствовать нулевой глубине переработки.

В современной нефтепереработке принято НПЗ подразделять (без указания разграничивающих пределов ГПН) на два типа: с неглубокой и глубокой переработкой нефти. Такая классификация недостаточно информативна, особенно относительно НПЗ типа глубокой переработки нефти: неясно, какие именно вторичные процессы могут входить в его состав.

По способу углубления переработки нефти нефтеперерабатывающему заводу можно дать следующее определение: НПЗ — совокупность технологических процессов, в которых осуществляется последовательное (ступенчатое) извлечение, облагораживание и физико-химическая переработка дистиллятных фракций нефти и, соответственно, концентрирование остатков (до мазута, гудрона, тяжелого гудрона глубокова-

куумной перегонки, асфальта, кокса и т. д.). По этому признаку удобно классифицировать НПЗ на следующие четыре типа:

1) НПЗ неглубокой переработки (НГП);
2) НПЗ углубленной переработки (УПН);
3) НПЗ глубокой переработки (ГПН);
4) НПЗ безостаточной переработки (БОП).

Об эффективности использования перерабатываемой нефти на НПЗ различных типов можно судить по данным, приведенным в табл. 9.1.

Таблица 9.1 — **Связь между типом НПЗ и эффективностью использования нефти**

Показатель нефтепереработки	Тип НПЗ			
	НГП	УПН	ГПН	БОП
Тип остатка	Мазут	Гудрон	Тяжелый гудрон	Нет остатка
Выход остатка, % на нефть средней сортности	40...55	20...30	10...15	0
Глубина переработки нефти, % мас. (без учета *Т* и *П*)	45...60	70...80	85...90	100
Эффективность использования нефти, баллы	2	3	4	5

Качество перерабатываемого нефтяного сырья оказывает существенное влияние на технологическую структуру и технико-экономические показатели НПЗ. Легче и выгоднее перерабатывать малосернистые и легкие нефти с высоким потенциальным содержанием светлых, чем сернистые и высокосернистые, особенно с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, переработка которых требует большей насыщенности НПЗ процессами облагораживания. Завышенные затраты на переработку низкосортных нефтей должны компенсироваться заниженными ценами на них.

Одним из важных показателей НПЗ является также соотношение дизельное топливо : бензины (ДТ : Б). На НПЗ неглубокой переработки это соотношение не поддается регулированию и обусловливается потенциальным содержанием таких фракций в перерабатываемой нефти. На НПЗ углубленной или глубокой переработки нефти потребное соотношение ДТ : Б регулируется включением в состав завода вторичных процессов, обеспечивающих выпуск компонентов автобензинов и дизельных топлив в соответствующих пропорциях. Так, НПЗ преимущественно бензинопроизводящего профиля комплектуется, как правило,

процессами каталитического крекинга и алкилирования. Для преобладающего выпуска дизельных топлив в состав НПЗ обычно включают процесс гидрокрекинга.

9.2. Основные принципы проектирования НПЗ

Современные и перспективные НПЗ должны:

1) обладать оптимальной мощностью, достаточной для обеспечения потребности экономического района в товарных нефтепродуктах;
2) обеспечивать требуемое государственными стандартами качество выпускаемых нефтепродуктов;
3) осуществлять комплексную и глубокую переработку выпускаемых нефтепродуктов;
4) быть высокоэффективным, конкурентноспособным, технически и экологически безопасным предприятием.

Ни один НПЗ не может вырабатывать все виды нефтепродуктов, в которых нуждаются потребители, и одинаково эффективно перерабатывать все типы добываемых в стране нефтей, весьма существенно различающихся между собой по качеству. Следовательно, не может быть единого стандартного (типового) НПЗ, который можно строить в любом районе страны и в любой исторический период. Для каждого нового НПЗ требуется индивидуальное проектирование с учетом качества перерабатываемой нефти, экономической целесообразности, а также природных, геологических, гидрогеологических, климатических и других условий района его строительства. При этом следует максимально использовать многолетний (более ста лет) практический опыт эксплуатации нефтеперерабатывающих заводов и новейшие достижения в технике и технологии нефтепереработки, достигнутые в стране и мире к моменту начала проектирования.

При проектировании НПЗ могут быть использованы типовые проекты отдельных технологических процессов и комбинированных установок, разработанных применительно к переработке трех сортов нефтей:

1) высокосортных, к которым можно отнести малосернистые с высоким или повышенным содержанием светлых типа бакинских, грозненских нефтей;
2) среднесортных, к которым следует отнести сернистые с умеренным содержанием светлых типа смесей западно-сибирских нефтей;
3) низкосортных высокосернистых с низким содержанием светлых типа нефтей «Большого Арлана».

Место строительства, профиль, мощность НПЗ, тип нефти, ассортимент выпускаемых нефтепродуктов и другие исходные данные опреде-

ляются заданием на его проектирование, которое выдается генеральным заказчиком специализированной проектной организации. Проектный институт, открыв заказ на проектирование, выполняет на первом этапе технико-экономическое обоснование (ТЭО) строительства нового НПЗ, используя для этой цели типовые проекты отдельных процессов и технологические регламенты новых производств, разработанные отраслевыми или академическими НИИ.

На основании ТЭО уточняются месторасположение и размеры площадки строительства, определяются основные технико-экономические показатели (капитальные вложения, себестоимость, рентабельность, производительность труда, прибыль, фондоотдача, расходы воды, пара, топлива, электроэнергии и др.).

Следующим, наиболее сложным и ответственным, этапом проектирования является разработка оптимальной технологической схемы (структуры) НПЗ. Оптимизация технологической структуры заключается в расчетном выборе наиболее экономически целесообразного варианта набора технологических установок. Выбранный набор технологических процессов должен обеспечить оптимальную глубину переработки данной нефти и выпуск заводом заданного ассортимента нефтепродуктов высокого качества с минимальными капитальными и эксплуатационными затратами. Каждый из выбранных технологических процессов, их оборудование, уровень автоматизации и экологической безопасности должны соответствовать новейшим достижениям науки и техники. При минимизации капитальных и эксплуатационных затрат наиболее значительный эффект достигается, когда в проекте предусматривается строительство НПЗ на базе крупнотоннажных технологических процессов и комбинированных установок. При комбинировании нескольких технологических процессов в единую централизованно управляемую установку в сочетании с укрупнением достигают:

— экономии капитальных вложений в результате сокращения резервуарных парков, трубопроводов, технологических коммуникаций и инженерных сетей, более компактного расположения оборудования и аппаратов, объединения насосных, компрессорных, операторных, киповских и других помещений и тем самым увеличения плотности застройки;
— экономии эксплуатационных затрат в результате снижения удельных расходов энергии, пара, топлива и охлаждающей воды за счет объединения стадий фракционирования, теплообмена, исключения повторных операций нагрева и охлаждения, увеличения степени утилизации тепла отходящих потоков и др., а также в результате

сокращения численности обслуживающего персонала (т. е. повышения производительности труда) за счет централизации управления, более высокого уровня автоматизации и механизации и т. д.;
— снижения потерь нефтепродуктов и количества стоков и, следовательно, количества вредных выбросов в окружающую среду.

Считается, что на НПЗ средней мощности (5...7 млн т/год) каждый процесс должен быть представлен одной технологической установкой. Однако при такой технологической структуре НПЗ связи между процессами становятся весьма жесткими, резко повышаются требования к надежности оборудования, системе контроля и автоматизации, сроку службы катализаторов. В современной практике проектирования и строительства НПЗ большой мощности (10...15 млн т/год) предпочтение отдают двухпоточной схеме переработки нефти, когда каждый процесс представлен двумя одноименными технологическими установками. При этом процесс, для которого ресурсы сырья ограничены при данной мощности НПЗ, может быть представлен одной технологической установкой (алкилирование, коксование, висбрекинг, производство серы и др.).

Технологическая структура маслоблоков НПЗ топливно-масляного профиля, в отличие от топливных производств, характеризуется небольшим разнообразием, но многочисленностью. Наиболее распространенная схема масляной переработки нефти состоит из следующей последовательности процессов:
— атмосферно-вакуумной перегонки маслянистой нефти (АВТМ) с отбором обычно двух-трех узких дистиллятных фракций и гудрона;
— деасфальтизации гудрона;
— селективной очистки масляных фракций и деасфальтизата;
— депарафинизации рафинатов;
— гидроочистки (или контактной очистки) депарафинированных рафинатов.

Поскольку процедуре очистки подвергается раздельно каждая из отбираемых на АВТМ узких масляных фракций, проектировщики маслоблоков располагают ограниченной возможностью как для укрупнения единичной мощности технологических процессов, так и для их комбинирования.

Исходя из принятой оптимальной мощности НПЗ топливного профиля, равной 12 млн т/год, на основании технико-экономических расчетов и опыта эксплуатации современных отечественных и зарубежных заводов принята оптимальной мощность головной установки АВТ, равная 6 млн т/год.

Наиболее часто комбинируют следующие процессы: ЭЛОУ-АВТ (АТ), гидроочистка бензина — каталитический риформинг, гидроочистка вакуумного газойля — каталитический крекинг — газоразделение, сероочистка газов — производство серы; вакуумная перегонка — гидроочистка — каталитический крекинг — газофракционирование; деасфальтизация — селективная очистка, депарафинизация — обезмасливание и др.

В отечественной нефтепереработке разработаны следующие модели комбинированных установок (табл. 9.2):

1) неглубокой переработки нефти ЛК-6у — производительностью 6 млн т/год;
2) углубленной переработки нефти ГК-3 — производительностью 3 млн т/год;
3) переработки вакуумного газойля Г-43-107 — производительностью 2 млн т/год;
4) переработки мазута КТ-1, включающая в свой состав комбинированную установку Г-43-107 и секции вакуумной перегонки мазута и висбрекинга гудрона;
5) переработки мазута КТ-1у, отличающаяся от КТ-1 использованием процесса легкого гидрокрекинга вместо гидроочистки вакуумного газойля;
6) переработки мазута КТ-2, которая отличается от КТ-1у использованием вместо обычной вакуумной перегонки глубоковакуумной перегонки с отбором фракции 350...540 °С (и отсутствием процесса висбрекинга).

Модели 1–4 внедрены на ряде НПЗ страны и показали высокую эффективность. Так, по сравнению с набором отдельно стоящих установок, на комбинированной установке КТ-1 капитальные и эксплуатационные затраты ниже соответственно на 36 и 40 %, площадь застройки меньше в 3 раза, а производительность труда выше в 2,5 раза.

С использованием высокопроизводительных комбинированных установок, а именно ЛК-6у и КТ-1, были в последние годы сооружены и пущены в эксплуатацию высокоэффективные НПЗ нового поколения в г. Павлодаре, Чимкенте и Чарджоу, на которых осуществляется углубленная переработка нефти. В их состав, кроме ЛК-6у и КТ-1, дополнительно входят такие процессы, как алкилирование, коксование, производство водорода, серы, битума и т.д. Тенденция к укрупнению единичной мощности и комбинированию нескольких процессов характерна не только для нефтеперерабатывающей промышленности. Она является генеральной линией развития и других отраслей промышленности, таких как нефтехимическая, химическая, металлургия и др.

Таблица 9.2 — **Набор технологических процессов, входящих в состав отечественных комбинированных установок**

Технологический процесс	ЛК-6у	ГК-3	Г-43-107	КТ-1	КТ-1у	КТ-2
ЭЛОУ-АТ	+	—	—	—	—	—
ЭЛОУ-АВТ	—	+	—	—	—	—
Вакуумная перегонка мазута	—	—	—	+	+	—
Глубоковакуумная перегонка мазута	—	—	—	—	—	+
Вторичная перегонка бензина	—	+	—	—	—	—
Гидроочистка бензина	+	+	—	—	—	—
Гидроочистка керосина	+	—	—	—	—	—
Гидроочистка дизельного топлива	+	—	—	—	—	—
Гидроочистка вакуумного газойля	—	—	+	+	—	—
Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля	—	—	—	—	+	+
Каталитический риформинг бензина	+	—	—	—	—	—
Каталитический крекинг вакуумного газойля	—	+	+	+	+	+
Газофракционирование	+	+	+	+	+	+
Висбрекинг гудрона	—	+	—	+	+	—

9.3. Современные проблемы технологии переработки нефтяных остатков в моторные топлива

В наступившем XXI в. актуальнейшей проблемой мировой экономики будет исчерпание запасов нефти. Извлекаемых ее запасов в мире (~140 млрд т) при сохранении нынешнего уровня добычи (~3,2 млрд т) хватит примерно на 40 лет. А запасов нефти в России (< 7 млрд т) при нынешнем уровне добычи ~500 млн т/год) хватит лишь на 14...15 лет. Запасы ее в последнее десятилетие практически не восполнялись новыми геологическими открытиями месторождений типа Самотлора, и к тому же они истощались в результате неэффективной разработки и неглубокой переработки. Так, за период с 1991 по 1999 гг. темпы прироста извлекаемых запасов нефти по отношению к объему ее добычи уменьшились с 1,81 до 0,42. К тому же в ближайшие два-три десятилетия мы обречены работать с трудноизвлекаемыми низкорентабельными за-

пасами, малодебитными месторождениями с высокой степенью выработанности начальных запасов нефти. Так, степень выработанности начальных запасов нефти по разрабатываемым месторождениям Западной Сибири составляет ныне 38,7 %, по Волго-Уральскому региону — 68,8, Северному Кавказу — 82. Выработанность наиболее крупных месторождений превысила: Самотлорского — 68, Федоровского — 63, Мамонтовского — 74, Ромашкинского — 86 и Арланского — 84 %. С ростом выработанности естественно растет обводненность добываемой нефти, снижаются дебиты скважин и темпы отбора запасов. Обводненность извлекаемой нефти в среднем по России в настоящее время 82 %. Дебиты добывающих нефтяных скважин снизились за последние 20 лет более чем в 5 раз, при этом в некоторых регионах (Татнефть, Башнефть, Пермьнефть) их уровень составляет около 5 т/сут.

Таким образом, проблема дефицита дешевой нефти для России становится исключительно актуальной. Но тем не менее Россия, как и в годы «нефтяного бума», продолжает экспортировать нефть в больших объемах (более половины добычи). Не исключено, что если своевременно не покончить с ошибочными представлениями о «неиссякаемости, неисчерпаемости и дешевизне нашей нефти», то через несколько десятилетий придется внести ее в «Красную книгу» природных ресурсов и последующее поколение россиян будет вынуждено синтезировать ее из твердых горючих ископаемых.

Эффективность переработки добываемой нефти в России, США и Западной Европе в 1999 г. показана в табл. 9.3. Из нее следует, что нефтепереработка России существенно отстает как по объему и глубине переработки нефти, так и по превращению ее в моторные виды топлива.

Таблица 9.3 — **Показатели нефтеперерабатывающего комплекса мира, США, Западной Европы и России (за 1999 г.)**

Показатель	США	Западная Европа	Россия	Мир
Добыто нефти, млн т	284	298	304	3228
Переработка, млн т	787	686	168	3228
Глубина переработки нефти, % мас.	93,0	87	64,7	80
Произведено моторных топлив, млн т/год (%):	569 (72,3)	294,5 (42,9)	74 (44,1)	—
в т. ч. бензинов	330 (42,0)	130 (19)	24 (14,3)	—
дизельных топлив	168 (21,9)	132 (19,2)	43 (25,6)	—
реактивных топлив	71 (9,0)	32,5 (4,7)	7 (4,2)	—

В условиях реально наступающего дефицита нефти и возрастающих сложностей по ее извлечению из недр земли, а также при наличии в достаточных количествах газового и угольного топлива для сжигания в топках котлов существующая практика нерационального расходования нефтяных ресурсов не может быть оправдана. Нефть должна полностью и без остатка перерабатываться с получением только высококачественных и экологически чистых продуктов, прежде всего моторных топлив, высокоиндексных смазочных масел и сырья для нефтехимического синтеза. Стратегическим направлением развития нефтепереработки следует считать (узаконить) глубокую и безостаточную переработку нефти и значительное сокращение объемов экспорта. При этом тепло- и электроэнергетику России, обладающей большими запасами газа (более трети мировых) целесообразно перевести на более экологически чистые и ресурсообеспеченные «голубое» и ядерное топлива.

Глубина отечественной переработки нефти за последние 30 лет, несмотря на многократное принятие государственных программ по этой проблеме, практически не повышалась и «застыла» на уровне 64...65 %. Остальную ее треть в виде сернистого и высокосернистого котельных топлив сжигали и продолжают сжигать на тепло- и электростанциях, выбрасывая в воздушный бассейн огромные количества токсичных оксидов серы и азота. В настоящее время и в перспективе нет альтернативы рациональному и комплексному использованию нефти и глубокой «безостаточной» ее переработке.

При нынешнем состоянии техники и технологии нефтепереработки отечественные НПЗ способны превратить в моторное топливо лишь дистиллятные фракции нефти, выкипающие до 500 °С (~2/3 ее части). Остальная треть нефти в виде гудрона традиционно используется как котельное топливо, битум, нефтяные пеки, сырье коксования и т. д.

Непреодолимым до сих пор техническим барьером для глубокой и безостаточной ее переработки являлись проблемы, связанные, во-первых, с избытком углерода и, во-вторых, с повышенным содержанием в нефтяных остатках металлов, являющихся необратимыми ядами для катализаторов.

Известно, что нефть, особенно тяжелая типа арланской, содержит меньше водорода (и больше углерода), чем моторные топлива. Усредненная нефть (как товарная западно-сибирская) содержит 86 % углерода, 12,7 водорода и 1,3 гетероатомов (преимущественно серы). Содержание водорода в бензине (с суммарным содержанием ароматики 25 %) и дизельном топливе составляет соответственно 14 и 13,3 % мас. При соотношении бензин : дизельное топливо 1 : 1,5 (характерном

для России) содержание H_2 в усредненном моторном топливе составит 13,6 %. Следовательно, для превращения нефти в моторные топлива и удаления гетероатомов теоретически потребуется введение H_2 извне в количестве 1 % мас. на исходную нефть. При этом теоретический выход моторных топлив можно довести до 98...99 %. Однако гидрирование высокомолекулярных составляющих нефти (типа мазутов и гудронов) с низким содержанием водорода (в гудроне его ~ 10...11 %) потребует проведения гидрокаталитических процессов при температурах ~450 °С, чрезвычайно высоких давлениях (20...30 МПа) и с исключительно большими расходами дорогих катализаторов из-за быстрого их отравления металлами, сконцентрированными в нефтяных остатках. Следовательно, гидрокаталитические варианты глубокой переработки нефтяных остатков экономически и технически бесперспективны для отечественной нефтепереработки. Гидрокаталитические процессы (например, гидрокрекинг) могут быть использованы лишь для углубленной переработки деасфальтизированных и деметаллизированных нефтяных остатков или высококипящих дистиллятных фракций нефти типа вакуумных и глубоковакуумных газойлей.

В мировой нефтепереработке преобладают технологические процессы, основанные на удалении из нефтяных остатков избытка углерода и перераспределении содержащегося в исходной нефти водорода. Расчеты по балансам водорода показывают, что для производства моторных топлив теоретически потребуется удалить из усредненной нефти 5,3 % стопроцентного углерода или 5,5 % углерода в виде нефтяного кокса, кокса на катализаторе, адсорбенте или контакте. Таким образом, предельный выход моторных топлив из усредненной нефти составит ~ 93 %.

Фактический выход моторных топлив будет обусловливаться качеством перерабатываемой нефти, прежде всего элементным, фракционным и химическим ее составом. Разумеется, при переработке легких нефтей или газоконденсатов этот показатель будет выше 93 %, а из тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей (типа арланской) выход моторных топлив составит не более 90 %.

Наибольшую трудность в нефтепереработке представляет квалифицированная переработка гудронов (остатков вакуумной, а в последние годы — глубоковакуумной перегонки) с высоким содержанием асфальто-смолистых веществ, металлов и гетеросоединений, требующая значительных капитальных и эксплуатационных затрат. В этой связи на ряде НПЗ страны и за рубежом часто ограничиваются неглубокой переработкой гудронов с получением таких нетопливных нефтепродуктов, как битум, нефтяной пек и котельное топливо.

Из процессов глубокой химической переработки гудронов, основанных на удалении избытка углерода, в мировой практике наибольшее распространение получили следующие:

1) замедленное коксование (ЗК), предназначенное для производства кускового нефтяного кокса, используемого как углеродистое сырье для последующего изготовления анодов, графитированных электродов для черной и цветной металлургии, а также низкокачественных дистиллятных фракций моторных топлив и углеводородных газов;
2) термоконтактное коксование (ТКК), так называемый непрерывный процесс коксования в кипящем слое (за рубежом — флюид-крекинг, целевым назначением которого является получение дистиллятных фракций, газов и побочного порошкообразного кокса, используемого как малоценное энергетическое топливо;
3) комбинированный процесс ТКК с последующей парокислородной (воздушной) газификацией порошкообразного кокса (процесс «Флексикокинг» с получением кроме дистиллятов синтез-газов;
4) процессы каталитического крекинга или гидрокрекинга нефтяных остатков после их предварительной деасфальтизации и деметаллизации (ДА и ДМ) посредством следующих некаталитических процессов:
   — сольвентной ДА и ДМ (процесс «Демекс» фирмы ЮОП, «Розе» фирмы «Керр-Макги» и др.) с получением деасфальтизатов с низкой коксуемостью и пониженным содержанием металлов и трудноутилизируемого остатка — асфальтита; они характеризуются высокой энергоемкостью, повышенными капитальными и эксплуатационными затратами;
   — процессы термоадсорбционной ДА и ДМ (процессы АРТ в США, в Японии НОТ и ККИ, АКО, ЗД и др.) с получением облагороженного сырья для последующей каталитической переработки;
   — высокотемпературные процессы парокислородной газификации тяжелых нефтяных остатков с получением энергетических или технологических газов, пригодных для синтеза моторных топлив, производства водорода, аммиака, метанола и др. Эти процессы характеризуются исключительно высокими капитальными и эксплуатационными затратами.

Перечисленные выше процессы, за исключением замедленного коксования, не предусматриваются в государственных программах строительства и развития нефтепереработки России на ближайшую перспективу. В то же время на многих НПЗ страны осуществляется строительство бесперспективного процесса висбрекинг. Надо отметить, что

в этом процессе не происходит удаление избыточного углерода гудрона, осуществляется лишь незначительное снижение вязкости остатка, что позволяет несколько уменьшить расход дистиллятного разбавителя при получении котельного топлива.

Для безостаточной переработки тяжелых нефтяных остатков в моторные топлива наиболее приемлемы, по мнению авторов книги, термоконтактные процессы, осуществляемые при повышенных температурах крекинга и малом времени контакта на поверхности дешевого природного адсорбента в реакторах нового поколения и регенераторах-котлах с получением дистиллятных полупродуктов, направляемых на облагораживание и каталитическую переработку.

С. А. Ахметовым и профессором Ж. Ф. Галимовым разрабатываются технологические и конструктивные основы перспективного термоадсорбционного процесса безостаточной переработки ТНО под названием экспресс-термоконтактный крекинг (ЭТКК) [1]. Сущность этого технически легко реализуемого процесса состоит в его высокой интенсивности, достигаемой в условиях кратковременности (доли секунды) контакта тонкодиспергированного нефтяного сырья с дешевым природным адсорбентом при температуре 510...530 °С в реакторе циклонного типа с последующей окислительной регенерацией закоксованного адсорбента.

В реакторе осуществляется легкая (экспресс) конверсия, деметаллизация и частичная декарбонизация без чрезмерного крекирования сырья с образованием преимущественно газойлевого дистиллята, направляемого для последующей каталитической переработки в моторные топлива (процессами каталитического крекинга или гидрокрекинга).

Предлагаемый процесс позволяет осуществлять безостаточную экобезопасную переработку любого тяжелого нефтяного остатка или битуминозных нефтей без ограничения требований к их качеству по коксуемости, сернистости и металлосодержанию.

В качестве контактного адсорбента, на котором сорбируются металлы ТНО (никель, ванадий и др.), применяются пылевидные и порошкообразные природные рудные и нерудные материалы и отходы их переработки (железорудный концентрат, огарок обжига колчедана, горелая порода, каолин), а также отработанный катализатор крекинга. Часть отработанного контакта непрерывно выводится из системы его циркуляции между реактором и регенератором.

---

[1] Известия вузов. Нефть и газ. — 2003.— № 3.— С. 129.

Технологический режим процесса ЭТКК мазута следующий:

В реакторе:	
температура	510...520 °С;
время контакта	0,05...0,1 с;
кратность циркуляции адсорбента	7...15 кг/кг;
В регенераторе:	
температура	650...750 °С

Примерный материальный баланс ЭТКК при переработке 47 % мазута западно-сибирской нефти (в % мас.):

Сухой газ + H_2S	1,5
Газ C_3–C_4	4
Бензин (н. к. – 195 °С)	6,5
Легкий газойль (195...350 °С)	12
Тяжелый газойль (>350 °С)	67,5
Кокс	8
Потери	0,5

9.4. Основные принципы углубления переработки нефти и поточные схемы нефтеперерабатываюших заводов топливного профиля

Нефтеперерабатывающие заводы неглубокой переработки нефти (НПЗ НГП) характеризуются наиболее простой технологической структурой, низкими капитальными и эксплуатационными затратами по сравнению с НПЗ углубленной или глубокой нефтепереработки. Основной недостаток НПЗ НГП — большой удельный расход ценного и дефицитного нефтяного сырья и ограниченный ассортимент нефтепродуктов. Наиболее типичный нефтепродукт такого типа НПЗ — котельное топливо, дизельное топливо, автобензин (при необходимости печное топливо), сухой и сжиженные газы. Глубина отбора моторных топлив ограничивается потенциальным содержанием их в исходной нефти. Строительство НПЗ НГП могут позволить лишь страны, располагающие неограниченными ресурсами нефти, такие как Саудовская Аравия, Иран, Ирак или Кувейт. Очевидно, нефтепереработка России, обладающая скромными запасами нефти (менее 5 % от мировых), должна ориентироваться только на глубокую или безостаточную переработку нефти.

Типовая блок-схема [2] НПЗ неглубокой переработки сернистой нефти представлена на рис. 9.1.

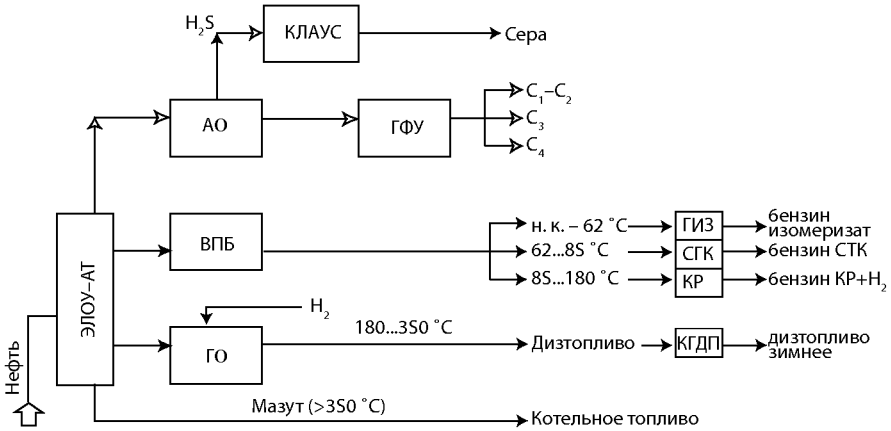


Рис. 9.1. Блок-схема НПЗ неглубокой переработки сернистой нефти (комбинированной центровки ЛК-6у):
ВПБ – вторичная перегонка бензина, АО – аминная очистка, ГФУ – газофракционная установка, ГО – гидроочистка, КР – каталитический риформинг, СГК – селективный гидрокрекинг, КГДМ – каталитическая гидродепарафинизация

Как видно из рис. 9.1, технологическая структура НПЗ НГП представляет собой по существу тот же набор технологических процессов, которые входят в состав комбинированной установки ЛК-6у (см. табл. 9.2).

Осуществление технологии следующей ступени нефтепереработки — углубленной переработки нефти с получением моторных топлив в количествах, превышающих потенциальное их содержание в исходном сырье, связано с физико-химической переработкой остатка от атмосферной перегонки — мазута.

В мировой практике при углубленной и глубокой переработке нефти исключительно широкое распространение получили схемы переработки мазута посредством вакуумной или глубоковакуумной перегонки с последующей каталитической переработкой вакуумного (или глубоковакуумного) газойля в компоненты моторных топлив.

Количество труднопереробатываемого тяжелого нефтяного остатка — гудрона — при этом примерно вдвое меньше по сравнению с мазутом. Технология химической переработки вакуумного газойля в нефтепереработке давно освоена и не представляет значительных технических трудностей.

---

[2] Под термином блок-схема понимают определенную последовательность технологических процессов НПЗ.

Рациональная переработка топливного направления вакуумных (350...500 °С) или глубоковакуумных (350...(500...620) °С) газойлей может быть осуществлена посредством следующих технологических процессов (рис. 9.2):

а) гидрообессеривания (ГО) при давлении 5...6 МПа и каталитического крекинга (КК) гидрогенизата с получением высокооктанового компонента автобензина, средних дистиллятов и газов КК — сырья процессов алкилирования и для получения метил-трет-бутилового эфира;

б) легкого гидрокрекинга (ЛГК) при давлении 4...5 МПа с получением фракции дизельного топлива и каталитического крекинга газойля ЛГК с получением компонентов высокооктановых бензинов, средних дистиллятов и газов КК;

в) гидрокрекинга (ГК) при давлении 15 МПа и более на стационарном слое катализатора с получением автобензина, реактивного топлива для сверхзвуковой авиации и зимних или арктических сортов дизельных топлив;

г) гидрообессеривания при 5...6 МПа, термического крекинга (ТК ДС) гидрогенизата и замедленного коксования (ЗК) малосернистого дистиллятного крекинг-остатка с получением высококачественного малозольного электродного кокса (игольчатой структуры) и дистиллятных фракций, требующих последующего облагораживания.

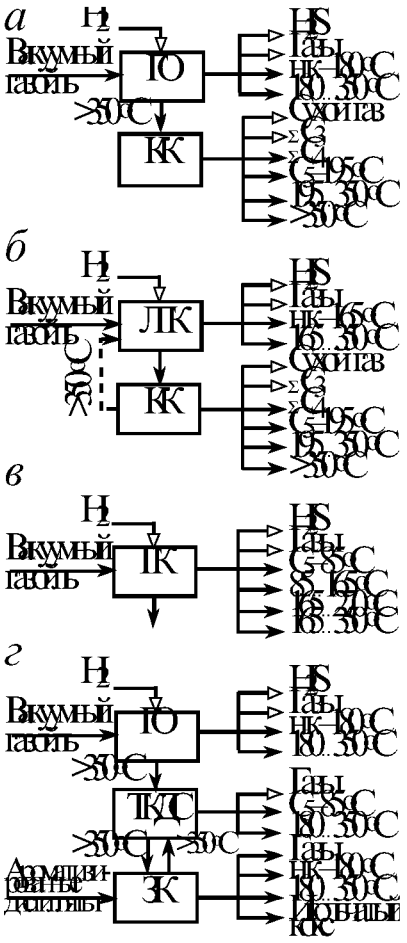


Рис. 9.2. Схема химической переработки и вакуумного (глубоковакуумного) газойля 350...(500..620) °С сернистой нефти

В отечественной и зарубежной нефтепереработке наиболее распространен вариант переработки вакуумного газойля по схеме рис. 9.2*а*, позволяющий получить из сырья значительно больше высокооктановых компонентов автобензинов по сравнению с остальными вариантами. Принятый за основу в модели

КТ-1у и КТ-2 вариант по схеме рис. 9.2*б*, где гидроочистка вакуумного газойля заменена на легкий гидрокрекинг, позволяет увеличить выход дизельного топлива (примерно на 25...30 %) и уменьшить нагрузку на каталитический крекинг. Переработка вакуумного газойля с применением гидрокрекинга (по схеме рис. 9.2*в*) требует повышенных капитальных затрат, но обладает таким важным достоинством, как высокая технологическая гибкость в отношении регулирования соотношения дизельное топливо : бензин : реактивное топливо. Дизельное и реактивное топлива при гидрокрекинге получаются более высокого качества, особенно по низкотемпературным свойствам, что позволяет использовать их для производства зимних и арктических сортов этих топлив. Вариант 9.2*г* находит применение и на НПЗ, когда требуется обеспечить возрастающие потребности электродной промышленности и электрометаллургии в высококачественных малозольных игольчатых коксах, хотя газы и жидкие дистилляты термодеструктивных процессов значительно уступают по качеству аналогичным продуктам каталитических процессов.

Наибольшую трудность в нефтепереработке представляет квалифицированная переработка гудронов (особенно глубоковакуумной перегонки) с высоким содержанием асфальто-смолистых веществ, металлов и других гетеросоединений, требующая значительных капитальных и эксплуатационных затрат. В этой связи на ряде НПЗ ограничиваются переработкой гудронов с получением таких нетопливных нефтепродуктов, как котельное топливо, битум, нефтяной пек, нефтяной кокс и т. д. (рис. 9.3).

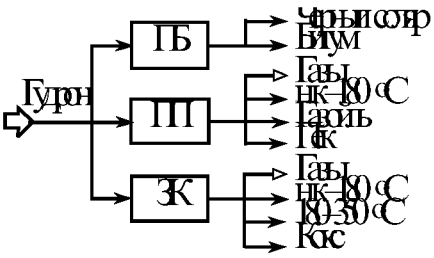


Рис. 9.3. Схемы переработки гудрона с получением нетопливных нефтепродуктов: ПБ — производство битума; ПП — производство пека; ЗК — замедленное коксование

На рис. 9.4 приведена блок-схема НПЗ, наиболее широко применяемая при углубленной переработке сернистых нефтей.

Глубокая переработка гудронов с максимальным получением компонентов моторных топлив может быть осуществлена посредством тех же промышленных технологических процессов, которые применяются при переработке вакуумных (глубоковакуумных) газойлей, но с предварительной деасфальтизацией и деметаллизацией сырья (рис. 9.5), где одновременно достигается деметаллизация и снижение коксуемости нефтяного остатка. Для этой цели более предпочтительна энергосберегающая технология процесса термоадсорбционной деасфальтизации и деметаллизации типа АРТ, ЗД, АКО и ЭТКК (см. пп. 6.4.3 и 9.3).

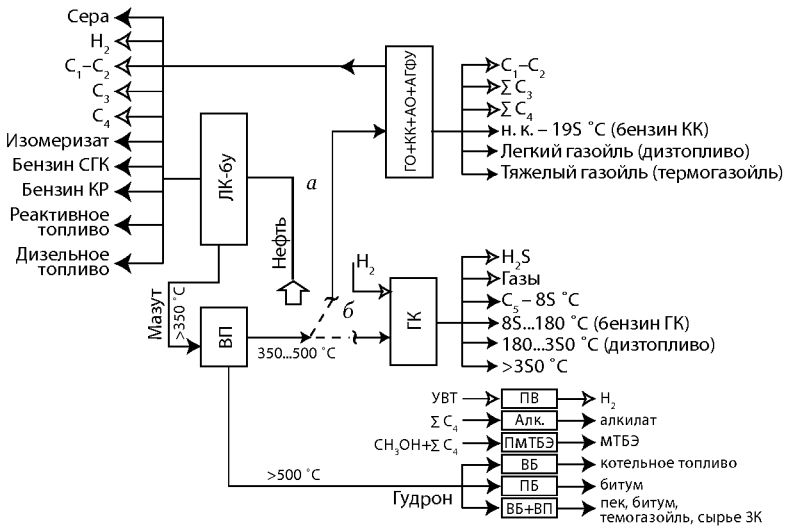


Рис. 9.4. Блок-схема НПЗ углубленной переработки сернистой нефти в комплексе комбинированной установки ЛК-6у:
а — КТ-1, б — гидрокрекинга (ГК), КК — каталитический крекинг, ВБ — висбрекинг, Алк — алкирование, ПБ — производства битума, ВП — выкуумная перегонка, ПВ — производство водорода, ПМТБЭ — производства МТБЭ

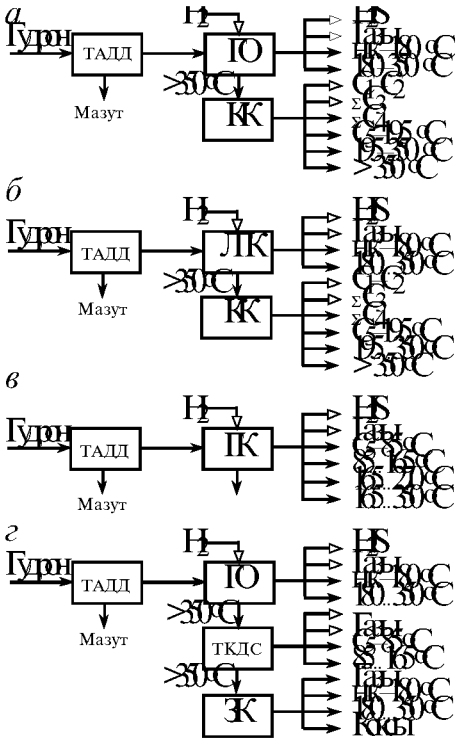


Рис. 9.5. Схемы химической переработки мазута или гудрона сернистой нефти

Для глубокой и безостаточной переработки нефти применимы разные комбинации представленных на рис. 9.2, 9.3 и 9.5 схем переработки вакуумных газойлей, мазута и гудрона.

На рис. 9.6–9.10 представлены варианты блок-схем перспективных НПЗ глубокой и безостаточной переработки сернистых нефтей.

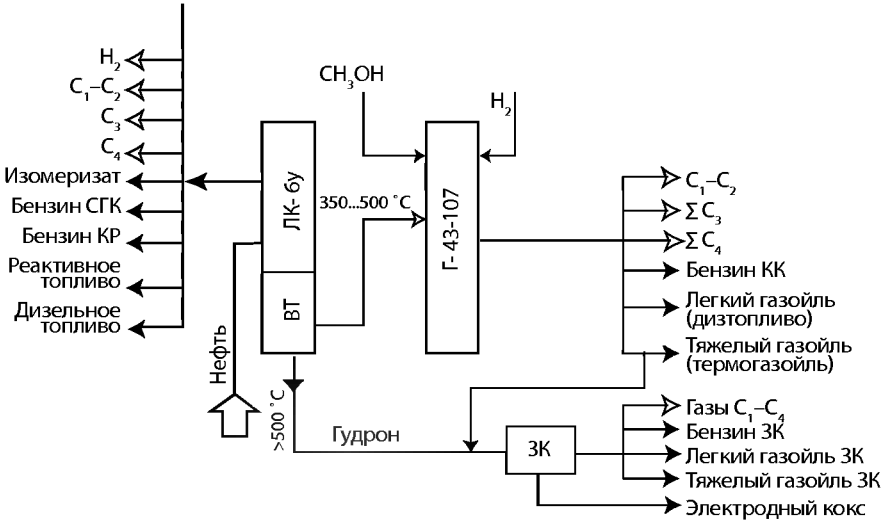


Рис. 9.6. Блок-схема глубокой переработки сернистой нефти с выработкой нефтяного кокса: Г-43-107 — комбинированная установка, ЗК — замедленное коксование

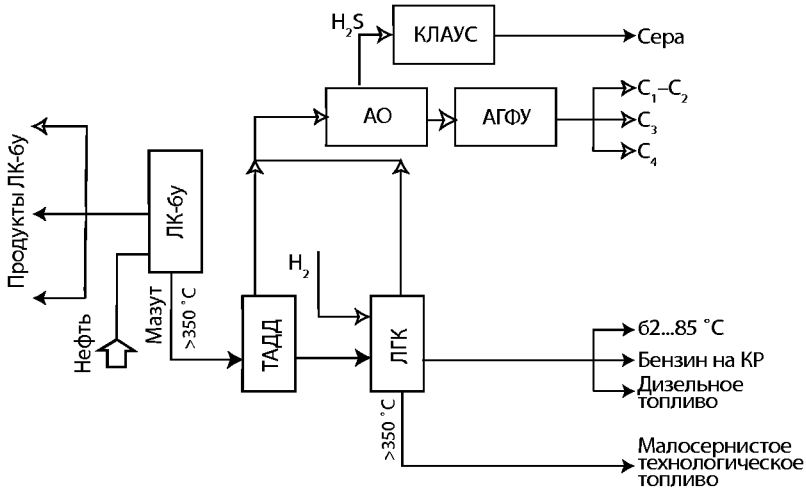


Рис. 9.7. Блок-схема перспективного НПЗ глубокой переработки сернистой нефти: ТАДД — процесс термоабсорбционной деасфальтизации и деметаллизации; ЛГК — легкий гидрокрекинг

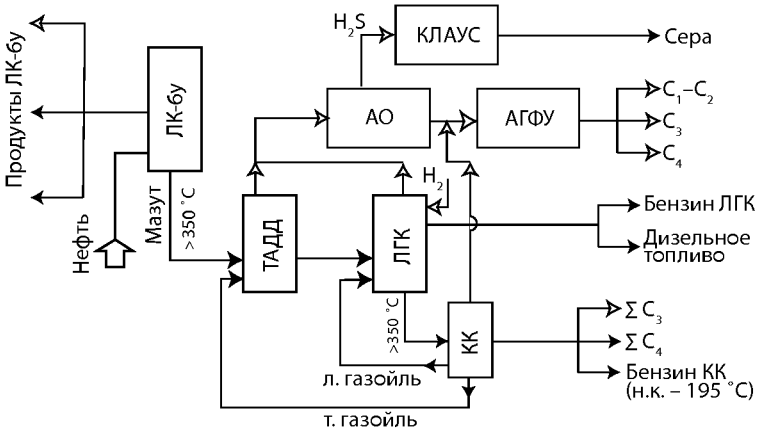


Рис. 9.8. Блок-схема перспективного НПЗ безостаточной переработки сернистой нефти с выработкой максимума автобензина

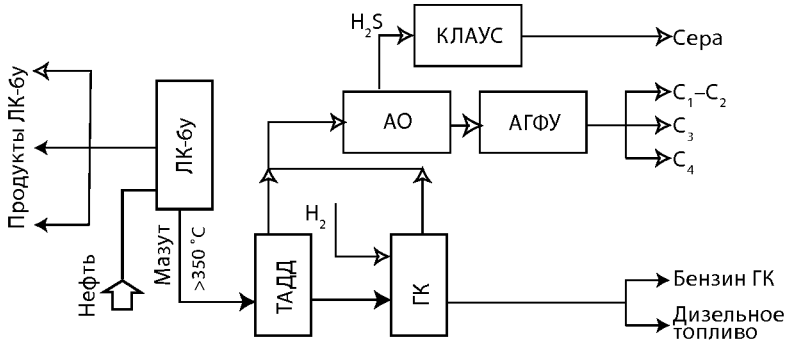


Рис. 9.9. Блок-схема перспективного НПЗ безостаточной переработки сернистой нефти с выработкой максимума дизельного топлива

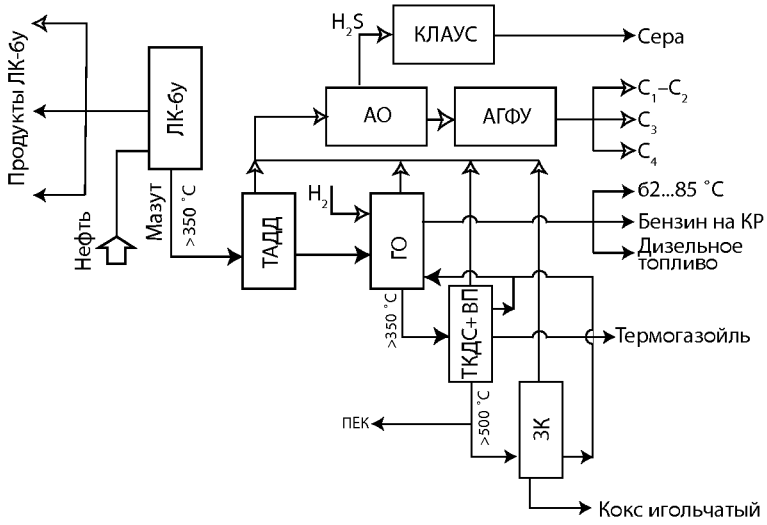


Рис. 9.10. Блок-схема перспективного НПЗ глубокой переработки сернистой нефти с получением моторных топлив и игольчатого кокса

В состав перспективных НПЗ рекомендованы освоенные в промышленном или опытно-промышленном масштабе такие процессы нового поколения, как термоадсорбционная деасфальтизация и деметаллизация (ТАДД типа ЗД или АРТ) мазута или гудрона; легкий гидрокрекинг (ЛКГ) и гидрокрекинг (ГК) деметаллизованного газойля, бензина процесса ТАДД и легкого газойля каталитического крекинга; каталитический крекинг типа ККМС газойля и нестабильного бензина процесса ЛКГ, а также сопутствующие ККМС процессы производства высококачественных бензинов — алкилирования (Алк.) и производство метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ).

Эти схемы перспективных НПЗ позволяют получить высокооктановые компоненты автобензина, такие как изомеризат, риформат, алкилат, МТБЭ, бензины каталитического и гидрокрекинга и селективного гидрокрекинга, сжиженные газы C_3 и C_4, столь необходимые для производства неэтилированных высокооктановых автобензинов с ограниченным содержанием ароматических углеводородов, а также малосернистые дизельные и реактивные топлива летних и зимних сортов.

Глубина переработки нефти на таком НПЗ составит около 90%.

В табл. 9.3 дана сравнительная оценка наиболее значимых достоинств и недостатков блок-схем по таким показателям, как выход и качество моторных топлив, соотношение дизельное топливо : бензин, расход водорода, капитальные и эксплуатационные затраты. Следует однако

отметить, что такой сопоставительный анализ без подробного технико-экономического обоснования и без учета потребности экономического района в тех или иных нефтепродуктах не является достаточно объективным, тем не менее он позволяет выбрать наиболее предпочтительные и технически легче реализуемые варианты.

Таблица 9.3 — **Сравнительные характеристики блок-схем НПЗ при переработке сернистой нефти**

Блок-схемы	Достоинства	Недостатки
Рис. 9.1	Низкие капитальные и эксплуатационные затраты	Низкие ГПН * (~50%) и выход МТ (~50%); максимальный выход низкокачественного котельного топлива
Рис. 9.4*а*	Повышенный выход и высокое качество автобензина. ГПН составляет ~75%; умеренные капитальные затраты	Низкий выход и качество дизтоплива
Рис. 9.4*б*	Повышенный выход и высокое качество дизтоплива; высокое соотношение ДТ : Б	Повышенный расход H_2; большие капитальные и эксплуатационные затраты
Рис. 9.6	Высокий выход МТ **; умеренные капитальные затраты	Низкое качество кокса; дистилляты ЗК требуют гидрооблагораживания
Рис. 9.7	Высокое качество моторных топлив и экологичность технологического топлива, используемого как котельное, печное, газотурбинное и судовые топлива	Умеренный выход МТ
Рис. 9.8	Высокий выход МТ с максимумом выработки высококачественного автобензина	Повышенные капитальные затраты
Рис. 9.9	Максимум выхода МТ с качеством, удовлетворяющим требованиям Е. Р.; высокое соотношение ДТ : Б	Большой расход H_2; высокие капитальные и эксплуатационные затраты.
Рис. 9.10	Высокий выход МТ; производство электродного кокса игольчатой структуры;	Умеренные капитальные затраты

* ГПН —глубина переработки нефти, %
** МТ — моторные топлива

При переработке газоконденсатного сырья с исключительно низким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ и металлов на перспективном НПЗ представляется возможность обходиться без использования процессов вакуумной перегонки и деасфальтизации, направляя остаток атмосферной перегонки — мазут — непосредственно на установку либо гидро-, либо каталитического крекинга.

На рис. 9.11 приведена блок-схема маслоблока НПЗ топливно-масляного профиля, являющаяся наиболее распространенной при получении высококачественных смазочных масел.

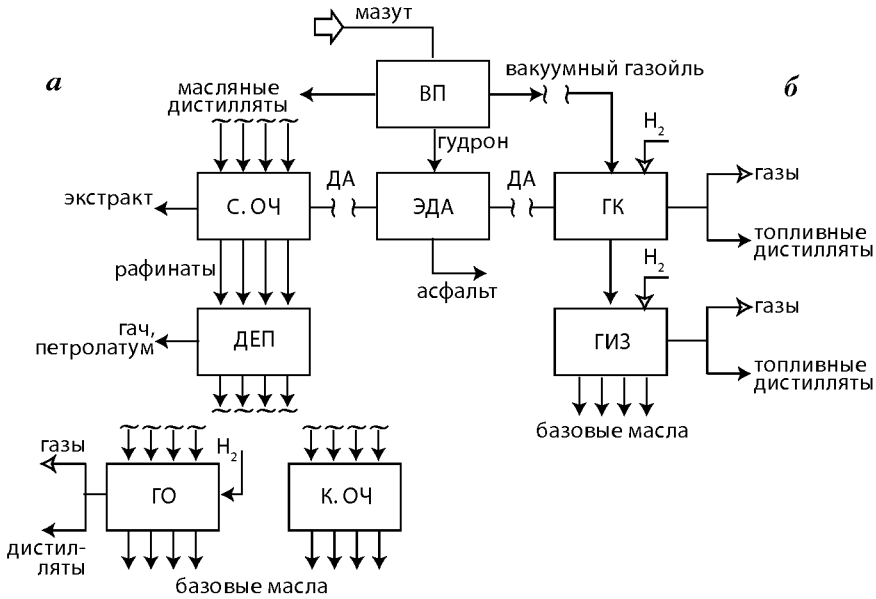


Рис. 9.11. Блок-схема масляного производства:
а — экстракционная технология, б — гидрокаталитическая технология; ЭДА — экстракционная деасфальтизация; С. ОЧ — селективная очистка; К. ОЧ — контактная очистка; ДЕП —депарафинизация; ДА — деасфальтизат.

На современных НПЗ масляного профиля в настоящее время применяются как экстракционные (см. гл. 4), так и гидрокаталитические (гл. 8) процессы подготовки масляного сырья.

Головным процессом в производстве смазочных масел вляется вакуумная перегонка (ВП), где получают 3—4 (на западных НПЗ — до 6) масляных дистиллята и гудрон. Масляные дистилляты по экстракционной технологии (9.11*а*) подвергают селективной очистке (С. ОЧ) от смол и полициклической ароматики. Целевой продукт этого процесса — рафинат – затем подвергают депарафинизации (ДЕП) с целью получения масел с низкой температурой застывания. Депарафинированное масло далее доочищают на установках контактной очистки или (на современных НПЗ) подвергают гидроочистке. Вакуумный остаток — гудрон — является сырьем для получения высоковязких остаточных масел. Из гудрона на установке экстракционной деасфальтизации (ЭДА) удаляют смолисто-асфальтеновые вещества. Деасфальтизат далее подвергается переработке аналогично масляным дистиллятам.

Масляные дистилляты и деасфальтизат по гидрокаталитической технологии (9.11*б*) последовательно подвергаются химической переработке в процессах гидрокрекинга, гидроизомеризации и при необходимости гидродепарафинизации, иногда гидрирования.

Особенность гидрокаталитических процессов – улучшение качества базовых масел не за счет удаления вредных компонентов, а путем преобразования их в высокоиндексные низкозастывающие углеводороды. Важное преимущество гидрокаталитической технологии перед экстракционной — экологическая чистота как самих технологических процессов (без применения токсичных растворителей), так и получающихся базовых масел (высокоиндексных малосернистых) с повышенным выходом масел, а также отсутствие побочных продуктов типа экстрактов, петролатума и гача.

Концентрированные (твердые) нефтяные остатки глубокой переработки нефти (асфальты или тяжелые гудроны глубоковакуумной перегонки) — труднопереработываемая и наименее ценная составляющая нефти. Из-за высокой их коксуемости и значительного содержания металлов они практически не могут непосредственно перерабатываться каталитическими процессами. Только часть из них может использоваться как сырье для получения (или как компонент) битумов, пеков, связующих материалов, поскольку потребность в таких нетопливных нефтепродуктах значительно меньше по сравнению с объемом нефтяных остатков, образующихся при глубокой переработке нефти. Следовательно, нетопливное направление использования и переработки тяжелых нефтяных остатков может позволить лишь частично, а не полностью решить проблему безостаточной переработки нефти.

Включение в состав НПЗ одновременно процессов каталитического крекинга (ККМС) и гидрокрекинга (ГК) позволит гибко регулировать потребное соотношение бензин : дизтопливо и производить дизельное топливо со сверхнизким содержанием серы.

Из рассмотрения технологической структуры НПЗ различных типов (табл. 9.5) следует, что для глубокой и безостаточной переработки нефти требуется более высокая степень насыщенности вторичными процессами как углубления нефтепереработки, так и облагораживания нефтяных фракций. Разумеется, что по мере увеличения ГПН будут возрастать удельные капитальные и эксплуатационные затраты. Однако завышенные затраты на глубокую или безостаточную переработку нефтяного сырья должны окупиться за счет выпуска дополнительного количества более ценных, чем нефтяной остаток, нефтепродуктов, прежде всего моторных топлив.

Таблица 9.5 — **Технологическая структура НПЗ разных типов**

Процессы, которые входят (+) или могут входить (V) в состав НПЗ	Тип НПЗ			
	НГП	УПН	ГПН	БОП
Электрообезвоживание и обессоливание	+	+	+	+
Атмосферная перегонка	+	+	+	+
Гидроизомеризация фр. н. к. – 62 °С	V	V	V	V
Селективный гидрокрекинг фр. 62...85 °С	V	V	V	V
Каталитический риформинг фр. 85...180 °С	+	+	+	+
Гидроочистка керосиновой фракции	V	V	V	V
Гидроочистка дизельной фракции	+	+	+	+
Аминная очистка газов от сероводорода	+	+	+	+
Газофракционирующая установка	+	+	+	+
Производство серы	+	+	+	+
Вакуумная перегонка	—	+	V	V
Гидроочистка вакуумного газойля 350...(500...600) °С	—	+	V	V
Легкий гидрокрекинг	—	V	V	V
Каталитический крекинг	—	+	+	+
Гидрокрекинг	—	V	V	V
Алкилирование	—	+	+	+
Производство метил-*трет*-бутилового эфира	—	V	V	V
Висбрекинг гудрона	—	V	—	—
Глубоковакуумная перегонка	—	—	V	V
Сольвентная деасфальтизация	—	—	V	V
Замедленное коксование	—	—	V	V
Битумная установка	—	—	V	V
Термокрекинг дистиллятного сырья	—	—	V	V
Термоадсорбционная деасфальтизация и деметаллизация	—	—	V	V

9.5. Проблемы экологизации технологии в нефтепереработке

Промышленные предприятия топливно-энергетического комплекса, в том числе химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а также автомобильный транспорт в настоящее время являются одним из наиболее крупных источников загрязнения природы: атмосферы, почвы, водоемов и морей.

По характеру влияния на природу все загрязнители можно разделить на химические, механические, тепловые, биологические, акустичес-

кие (шумовые), электромагнитные и радиоактивные; по физическому состоянию — на газообразные, жидкие, твердые; по происхождению — на естественные (природные) и антропогенные.

Загрязнение атмосферы. По своим источникам антропогенные атмосферные загрязнители разделяют на несколько групп:

Транспортные, связанные прежде всего с выхлопными газами автомобилей. Они содержат оксиды углерода, серы, азота, углеводороды, канцерогенные полициклические углеводороды и наиболее активный из них 3,4-бензпирен, сажу, а также сильно токсичные продукты, содержащие свинец, хлор, бром. Оксиды углерода, серы и азота, в свою очередь, в результате взаимодействия с влагой воздуха образуют вторичные загрязнения, так называемые «кислотные дожди». Сажевые частицы канцерогенны по той причине, что являются хорошим адсорбентом для бензпирена. Вредное воздействие выхлопных газов усиливается в связи с тем, что, поступая в приземные слои атмосферы, оседая на почве и концентрируясь на растениях (например, свинец в количестве 50 мг на 1 кг сухой биомассы), они затем попадают в организм животных, человека и становятся возбудителями канцерогенных заболеваний. Количество выделяемых в атмосферу транспортных загрязнителей зависит от численности и структуры автомобильного парка, технического состояния автомобиля и двигателя, типа двигателя и вида применяемого топлива, а также условий его эксплуатации.

Ниже приведены показатели для различных типов двигателей по относительным удельным выбросам основных токсичных компонентов:

Двигатель	CO	[CH]	NO	Сажа	Бензпирен
Карбюраторный	15	6	2	1	2
Дизельный	1	2	1	20	1
Газотурбинный	1	1	6	1	20

Мировой автомобильный парк в настоящее время составил около 700 млн единиц. Если учесть, что один грузовой автомобиль в среднем выбрасывает в год около 3 т вредных веществ, то нетрудно подсчитать, что ежегодные выбросы транспортных загрязнителей в атмосферу составят более 2,5 млрд т и что роль автомобильного транспорта как главного источника загрязнения природы непрерывно возрастает.

В настоящее время доля автомобильного транспорта в загрязнении окружающей среды в ряде городов составляет 30...40 %, в крупных — до 60 %, а в крупнейших городах мира по оксиду углерода превышает 90 %.

Газовые выбросы ТЭС и котельных. Они содержат примерно те же примеси, что и транспортные загрязнители, а также частички угля, золы и т. д. Природа этих загрязнений изменяется в зависимости от вида топлива, типа сжигания, режима работы и регулировки горелок. Из всех атмосферных загрязнителей ТЭС наиболее опасны оксиды серы и азота, наносящие сильный вред растительности и вызывающие коррозию оборудования и зданий. При одинаковой мощности ТЭС количество выбрасываемого сернистого газа при работе на газе, мазуте и угле находится в соотношениях 1 : 4,5 : 11,5. Наиболее экологически чистым топливом для ТЭС является природный газ.

Не менее опасное воздействие на природу, чем оксиды углерода, азота и серы, оказывают выбросы ТЭС в виде диоксида углерода, вызывая так называемый парниковый эффект. В настоящее время в результате сжигания органических горючих ископаемых на ТЭС в атмосферу Земли ежегодно поступает около 20 млрд т углекислого газа. Содержание его в атмосфере уже сегодня превышает уровень 1940-х гг. на 15...20 %. В результате усиливается процесс поглощения биосферой инфракрасного излучения Солнца и тем самым потепления климата Земли. Парниковый эффект может привести к значительному изменению атмосферной циркуляции, таянию льдов, затоплению материков и другим глобальным социальным и экономическим потрясениям.

Газовые выбросы промышленных предприятий. Больше всего загрязняют окружающую среду металлургическая, топливно-энергетическая, нефтехимическая и химическая промышленности. Эти загрязнения весьма разнообразны, и их состав зависит от качества сырья и технологии переработки.

Загрязнители в атмосфере (как и в гидро- и литосфере) распределяются неравномерно и имеют локальный характер. Загрязнения в воздушной среде распределены: над промышленными комплексами — 80 %, над городами — 12,9 и над сельской местностью — 1. Характер распределения выбросов обусловлен излишней концентрацией производственных объектов в некоторых городах, плохой техникой и технологией. В качестве примера приведены данные о количестве выбросов вредных газов в атмосферу (в тыс. т в год) в некоторых городах в 1988 г.:

Город	SO_2	NO	CO	Всего
Магнитогорск	84	34	548	849
Новокузнецк	90	34	502	833
Мариуполь	54	30	573	773
Уфа	72	25	36	304
Баку	18	16	49	421

В местах сильного очагового загрязнения атмосферы при неблагоприятных погодных условиях в результате взаимодействия загрязнений и кислорода воздуха под действием ультрафиолетовых лучей может образоваться токсичный туман — «фотохимический смог». При этом наблюдается синергетический эффект — два загрязняющих компонента в результате реакции образуют более ядовитые вещества, например:

$$\text{Оксиды азота} + \text{углеводороды} \xrightarrow{h\nu} \text{пероксиацетилнитрат} + \text{озон}$$

Оба полученных вещества (озон — сильный окислитель) вызывают слезотечение и затруднение дыхания у человека, крайне ядовиты для растений и приводят к их гибели. Так, в декабре 1952 г. за 5 дней лондонского смога погибло более 4000 человек. В августе 1989 г. над Омском создалось газовое облако толщиной до 1 км из-за неблагоприятных погодных условий (+ 30 °С, безветрие).

Загрязнение гидросферы. Исключительно сильное отрицательное влияние на природу оказывают также жидкие или растворимые в воде загрязнители, попадающие в виде промышленных, коммунальных и дождевых стоков в реки, моря и океаны. Объем сточных вод, сбрасываемых в водоемы мира, ежегодно составляет ~ 1500 км^3. Как правило, для нейтрализации стоков требуется их 5...12-кратное разбавление пресной водой. Следовательно, при современных темпах развития производства и непрерывно растущем водопотреблении (5...6 % в год) в самом ближайшем будущем человечество полностью исчерпает запасы пресных вод на Земле. К наиболее крупным источникам загрязнения водоемов относят химическую, нефтехимическую, нефтеперерабатывающую, нефтяную, целлюлозно-бумажную, металлургическую и некоторые другие отрасли промышленности, а также сельское хозяйство (например, для целей орошения). Со сточными водами НПЗ в водоемы попадают соленая вода ЭЛОУ, ловушечная нефть, нефтешламы, нефтепродукты, химические реагенты, кислые гудроны, отработанные щелочные растворы и т.д. С талыми и дождевыми стоками в водоемы сбрасывается в огромных количествах практически вся гамма производимых в мире неорганических и органических веществ: нефть и нефтепродукты, минеральные удобрения, ядохимикаты, тяжелые металлы, радиоактивные, биологически активные и другие загрязнители. В мировой океан ежегодно попадает в том числе более 15 млн т нефти и нефтепродуктов, 200 тыс. т свинца, 5 тыс. т ртути; 1 т нефти образует на поверхности воды пленку диаметром около 12 км. Нефтяная пленка существенно ухудшает газообмен и испарение на границе атмосфера-гидросфера,

в результате гибнут планктон, водная флора, рыбы, морские животные и т. д. В последние годы участились аварии морских транспортных судов, газовых и нефтяных скважин, нефте-, газо- и продуктопроводов, железнодорожных поездов, на промышленных предприятиях. Состояние гидросферы катастрофически ухудшается. Обостряется проблема водоснабжения населенных пунктов и городов (например, фенольное загрязнение питьевой воды в количествах, в десятки и сотни раз превышающих предельно допустимые концентрации, и массовое отравление миллионного населения г. Уфы в марте-апреле 1990 г.). Загрязнение многих рек и водоемов достигает опасного критического состояния. Ухудшению экологического состояния рек способствует также строительство ГЭС на равнинных реках.

Загрязнение литосферы. В результате хозяйственной деятельности человека происходит непрерывное сокращение площадей земель, пригодных для сельскохозяйственного использования, а также их загрязнение промышленными и бытовыми отходами. Годовой объем таких отходов в мире составляет ≈3,5 млрд т, из них 2 млрд т — в сельском хозяйстве, 1 млрд т — в промышленности и 0,5 млрд т — коммунальный мусор. Из извлекаемых ежегодно из недр около 100 млрд т горных пород 98 % составляют отходы (в виде отвалов, терриконов), занимающие огромные площади плодородных земель. Вблизи городов образуются свалки бытовых и промышленных отходов, содержащие весьма токсичные загрязнители (соли тяжелых металлов, ртуть, лаки, краски, полимеры, резинотехнические отходы, отработанные масла и катализаторы и т. д.), которые, разлагаясь, отравляют воздух и подземные воды. В нашей стране такие отходы практически не утилизируются, сжигается лишь около 3 % (в Японии — 70 %).

В районах интенсивной добычи нефти в ряде случаев наблюдаются существенное оседание поверхности земли (например, в Мексике на 7 м), засоление почвенных вод и другие вредные воздействия. В значительном сокращении земельных ресурсов повинны также индустриально-городское и транспортное (автомобильное, железнодорожное, трубопроводное) строительство, а также строительство водохранилищ, эрозия, засоление, заболачивание, опустынивание и другие негативные результаты хозяйственной деятельности человека.

Из вышеприведенного краткого обзора следует вывод о том, что уже сегодня, а не в далекой перспективе, возникла и продолжает усиливаться глобальная экологическая опасность перед всем человечеством. Это обстоятельство — следствие нашей безответственности, бесхозяйственности, некомпетентности и низкой экологической культуры. Беспечное

отношение к окружающей среде приводит к увеличению заболеваемости, генетическим отклонениям, климатическим изменениям, ухудшению плодородия почвы, исчезновению запасов питьевой воды, гибели животных и материальных ценностей и др.

Экологизация химической технологии. Наиболее традиционно применяемый сегодня подход при организации борьбы против загрязнения окружающей среды — строительство очистных сооружений. Однако это целесообразно лишь для приспособления существующих производств к новым требованиям экологии, поскольку приводит к значительному увеличению капитальных и эксплуатационных затрат и мало снижает реальные отходы. Главным направлением решения проблемы экологической безопасности следует считать экологизацию химических производств, т.е. создание экологически чистых, безотходных, точнее, малоотходных технологических производств, в которых наиболее рационально и комплексно используются все компоненты сырья и энергии и не нарушаются нормальное функционирование окружающей среды и природное равновесие.

Можно выделить следующие основные направления в осуществлении экологически чистых технологических процессов, в том числе нефтехимических:

1. Комплексное использование и глубокая переработка сырья. Производство должно быть как можно менее ресурсоемким (ресурсосберегающие технологии), осуществляться с минимумом затрат сырья и реагентов на единицу продукции. Образующиеся полуфабрикаты должны передаваться в качестве сырья другим производствам и полностью перерабатываться. Пример такого подхода — технология глубокой переработки нефти.
2. Оптимальное использование энергии и топлива. Производство должно осуществляться при минимальных затратах энергии и топливана единицу продукции (энергосберегающие технологии) и, следовательно, тепловые загрязнения окружающей среды также минимальны. Энергосбережению способствуют укрупнение и энерготехнологическое комбинирование процессов; переход на непрерывные технологии; совершенствование процессов разделения; применение активных и селективных катализаторов, позволяющих проводить процессы при пониженных температуре и давлении; рациональная организация и оптимизация тепловых схем и схем рекуперации энергетического потенциала отходящих потоков; снижение гидравлического сопротивления в системах и потерь тепла в окружающую среду и т.д. Нефтеперерабатывающие и нефтехими-

ческие предприятия являются крупными потребителями топлива и энергии. В их энергетическом балансе на долю прямого топлива приходится 43...45 %, тепловой энергии — 40...42 % и электрической — 13...15 %. Полезное использование энергетических ресурсов не превышает 40...42 %, что приводит к перерасходу топлива и образованию тепловых выбросов в окружающую среду.

3. Создание принципиально новых малоотходных технологических процессов. Этого можно добиться совершенствованием катализаторов, техники и технологии производств. Малоотходные процессы более эффективны, чем процессы с дорогостоящими очистными сооружениями. Экономичнее получать небольшое количество сильно концентрированных отходов, которые можно перерабатывать или ликвидировать по специальной технологии, чем большой объем сильно разбавленных отходов, сбрасываемых в биосферу.
4. Создание и внедрение замкнутых систем водопользования, включающих (или сводящих к минимуму) потребление свежей воды и сброс сточных вод в водоемы.
5. Обеспечение высокой эксплуатационной надежности, герметичности и долговечности функционирования оборудования и всех систем производств. Сведение к минимуму или исключение вероятности аварий, взрывов, пожаров и выбросов отравляющих веществ в окружающую среду. Разработка автоматизированных систем обеспечения экологической безопасности производств и комплексов.
6. Обеспечение высокого качества целевых продуктов, используемых в народном хозяйстве. Экологически чистыми должны быть не только сами технологические процессы, но и выпускаемые в них товарные продукты. Так, моторные топлива должны удовлетворять возросшим экологическим требованиям по содержанию сернистых соединений, ароматических углеводородов, вредных присадок, например этиловой жидкости и т. д.
7. Использование новых экологически чистых продуктов из альтернативных источников сырья, например нефтяного и природных газов, кислородсодержащих углеводородов (спиртов, эфиров) и водорода в автомобильном транспорте. Перевод части автотранспорта на альтернативные топлива рассматривается во многих странах мира как радикальная мера снижения вредных выбросов автомобиля, оздоровления воздушного бассейна больших городов, позволяющая одновременно значительно расширить ресурсы моторных топлив. Мировой парк автомобилей, работающих в настоящее время только на газовом топливе, превысил 4,5 млн единиц и растет исключительно быстрыми темпами.

Кроме того, оздоровлению окружающей среды способствуют также конструктивное совершенствование и экологизация мобильной техники. Так, применительно к автотранспорту это означает:

— дизелизацию, т. е. преимущественное использование дизелей, по сравнению с бензиновыми автомобилями;
— усовершенствование электромобилей;
— повышение топливной экономичности транспортных средств за счет снижения их тоннажности (преимущественный выпуск автомобилей малого и особо малого классов, мини-тракторов), применения легких синтетических материалов взамен стали, кузовов с малым аэродинамическим сопротивлением и т. д;
— снижение токсичности транспортных средств за счет совершенствования конструкции двигателей и улучшения процесса сгорания (двигатели с турбонаддувом, форкамерные, малотоксичный двигательСтирлинга, двигатели с отключением части цилиндров при малых нагрузках, двухтопливные двигатели, установка каталитических зажигателей или нейтрализаторов выхлопных газов, электронных зажигателей, использование компьютеров и т. д.).

9.6. Основные тенденции и современные проблемы производства высококачественных моторных топлив

В настоящее время возможности нефтепереработки многих стран мира для удовлетворения растущих потребностей в моторных топливах за счет увеличения объемов добычи нефти практически исчерпаны. Для решения этой актуальнейшей проблемы представляют интерес следующие направления сбалансированного развития нефтепереработки, двигателестроения и потребления моторных топлив:

1) углубление и химизация переработки нефти;
2) оптимизация качества моторных топлив с целью расширения ресурсов и снижения фактического их расхода при эксплуатации ДВС;
3) совершенствование конструкции двигателей;
4) дизелизация автомобильного парка;
5) применение альтернативных топлив — газообразных, кислородсодержащих и топлив из твердых горючих ископаемых.

Первое из перечисленных выше направлений является генеральной линией развития современной мировой нефтепереработки и связано с разработкой и внедрением гибких технологических схем и совершенных высокоинтенсивных экологически безвредных термокаталитических и гидрогенизационных процессов глубокой переработки нефтяных остатков с получением высококачественных моторных топлив и других нефтепродуктов.

Второе направление обусловлено необходимостью разработки экономически и технически обоснованных требований потребителей моторных топлив к уровням качества, обеспечивающим минимальные народно-хозяйственные затраты на их производство и применение. При этом учитывается и экологическая эффективность применения топлив, актуальность которой возрастает в связи с непрерывным ужесточением требований по охране окружающей среды. Так, за последние годы во многих странах мира, особенно экономически развитых, принят ряд законодательных решений, направленных на снижение содержания свинца в автобензине и переход на производство и применение неэтилированных бензинов. Отказ от этилирования, с точки зрения нефтепереработчиков являющегося наиболее дешевым и энергетически эффективным способом повышения октановых чисел автобензинов, ставит нелегкую задачу увеличения октановых чисел суммарного бензинового фонда. При отказе от этилирования необходимое приращение октановых чисел должно быть обеспечено за счет развития и совершенствования технологических процессов производства высокооктановых компонентов и применения альтернативных высокооктановых добавок, что потребует значительных капитальных вложений. Следовательно, производство высокооктановых неэтилированных карбюраторных топлив может сопровождаться некоторым снижением октановых чисел товарных бензинов и, как следствие, снижением требований к топливной экономичности автомобилей.

Трудности возникают и при оптимизации качества средних дистиллятов — реактивного и дизельного топлив. Топлива для реактивных двигателей получают преимущественно из прямогонных фракций нефти. Увеличение ресурсов их производства связано с оптимизацией (расширением) фракционного состава, температуры начала кристаллизации и содержания ароматических углеводородов, вязкости и других показателей качества.

Значительным резервом экономии моторного топлива является дизелизация автомобильного транспорта, позволяющая снизить удельный расход топлива на 25...30 %. Следует, однако, отметить, что проведенные в последние годы усовершенствования бензиновых двигателей свели эту разницу к 15...20 %, что обусловило некоторое снижение темпов дизелизации транспорта. Тем не менее мировое производство дизелей за последние два десятилетия непрерывно возрастало в среднем примерно на 8 млн шт. в год. Так, его потребление в мобильной энергетике США возросло за период с 1980 по 1990 гг. с 72 до 100 млн т, а в Западной Европе — с 60 до 80 млн т.

Основные тенденции производства автобензинов. Мировое производство автобензина по состоянию на 2000 г. составило 953 млн т/год. Предполагается, что несмотря на высокие темпы роста автомобильного парка в мире (ежегодно на 10 млн шт.), потребление автобензина в ближайшие годы сохранится на нынешнем уровне за счет существенного повышения топливной экономичности автомобилей, перевода части автотранспорта на альтернативные источники топлива и ускорения дизелизации. Так, в США средний удельный расход автобензина на личном легковом транспорте уменьшился за период с 1975 по 1985 гг. с 14,9 до 8,65 л/100 км, т.е. на одну треть. Предусматривалось довести этот показатель к 2000 г. до 6 л/100 км. Такое значительное повышение топливной экономичности автотранспорта в США, а также в Японии и странах Западной Европы было достигнуто благодаря снижению собственной массы автомобиля (за счет применения легких конструкционных материалов и преимущественного выпуска легковых автомобилей малого и особо малого классов), повышению эффективного КПД двигателя и трансмиссии, снижению аэродинамического сопротивления кузова, применению электронных систем контроля, улучшению качества автодорог и т. д.

Главенствующей до последнего времени тенденцией в развитии производства автобензинов являлось непрерывное повышение их ДС (в двигателестроении — увеличение степени сжатия), что способствовало существенному улучшению технико-экономических показателей эксплуатации транспортных средств. В то время, когда уровень ОЧ выпускаемых автобензинов был не столь высок, как в настоящее время, повышение ДС достигалось относительно легко за счет использования сравнительно дешевых термодеструктивных процессов и каталитического крекинга. Однако для последующего повышения ДС до современного высокого уровня потребовалось развивать в нефтепереработке более дорогие энергоемкие каталитические процессы, такие как каталитический риформинг, алкилирование, изомеризация и т. д., в которых, кроме того, происходит снижение ресурсов автобензинов. Естественно, затраты на такие процессы в нефтепереработке должны окупаться экономией средств потребителей за счет применения высокооктановых бензинов. Следовательно, оптимальные значения ДС автобензинов будут определяться уровнем химизации и технологии процессов нефтепереработки, а также мировыми ценами на нефть.

Наиболее массовым в России в настоящее время является автобензин А-76. В ближайшие годы выпуск А-72 будет полностью прекращен, и в перспективе будет преимущественно развиваться производство АИ-93 (или АИ-92) и АИ-95.

С целью улучшения транспортной обеспеченности населения страны предусматривается значительное увеличение выпуска автомобилей преимущественно повышенной топливной экономичности: грузовых спецмашин меньшей грузоподъемности, легковых среднего (ВАЗ-21-08, ВАЗ-21-09), малого и особо малого классов («Таврия», «Ока» и др.) и ряд других мероприятий по оптимизации структуры автопарка.

В связи с ужесточением экологических требований во многих странах мира приняты законодательные акты по запрещению применения свинцовых антидетонаторов в автобензинах. Современные автомобили должны удовлетворять жестким экологическим нормам токсичности выхлопных газов (табл. 9.6), а автобензины и дизельные топлива для их ДВС должны выпускаться по нормам Европейского союза и США (табл. 9.7).

Таблица 9.6 – **Нормы предельно-допустимых выбросов в странах ЕС (99 легковых автомобилей весом 1250 кг), г/км**

Нормы	Год введения ЕС (РФ)	Бензиновые двигатели			Дизельные двигатели			
		CO	C_mH_n	NO_x	CO	C_mH_n	NO_x	Твердые частицы
Евро-1	1993 (1999)	2,72	0,97*		2,72	0,97*		0,14
Евро-2	1996 (2006)	2,2	0,5*		1,0	0,67*		0,08
Евро-3	2000 (2008)	1,5	0,17	0,14	0,6	0,06	0,5	0,05
Евро-4	2005 (2010)	0,7	0,08	0,07	0,47	0,05	0,25	0,05

* Сумма C_mH_n и NO

Как видно из табл. 9.7, характерной особенностью перспективных зарубежных бензинов является низкое содержание в них ароматических углеводородов (<30 %, в том числе бензола <1 %), что считается признаком высокого качества по таким показателям, как склонность к нагарообразованию, калильное зажигание, коэффициент равномерного распределения ДС по фракциям, октановое число смешения, и прежде всего по экологичности. Низкое содержание ароматических углеводородов при высокой ДС бензинов достигается значительно большим, чем в бывшем СССР, вовлечением в их компонентный состав алкилата и бензинов каталитического крекинга, характеризующихся значительным содержанием высокооктановых изопарафиновых углеводородов (табл. 9.8).

Таблица 9.7 – **Основные показатели качества автобензинов и дизельных топлив Европейского союза**

Показатели	Евро-2 1996 г.	Евро-3 2000 г.	Евро-4 2005 г.
Автобензины:			
Содержание, не более:			
бензола, % об.	5	1	1
аренов, % об.	–	42	30
серы, % мас. (ppm)	0,05 (500)	0,015 (150)	0,003...0,001 (30...10)
олефинов, % мас.	–	18	14
кислорода, % мас.	–	2,3	2,7
Дизельные топлива:			
Цетановое число, не менее	–	–	51
Содержание, не более:			
ПАУ, %			11
серы, %			0,035

Таблица 9.8 — **Компонентный состав автобензинов России, США и Западной Европы**

Показатель (данные 1999 г.)	Россия	США	Западная Европа
Общий объем бензинового фонда, млн т/год	24	330	130
Компонентный состав, % об.:			
бутаны	5, 7	7	5
риформат	54,1	34	48,2
фракции каталитического крекинга	20	35,5	27
изомеризат	1,5	5	5
алкилат	0,3	11,2	5
оксигенаты	0,2	3,6	2
фракции прямой перегонки и гидрокрекинга	13,3	3,1	7,3
фракции термических процессов	4,97	0,6	0,5
Октановое число: (ОЧИМ + ОЧММ)/2	82	89	88
Содержание:			
свинца, г/л	0,25	00	
серы, % мас.	0,1	0,03	0,02
ароматических углеводородов (общее), % об.	42	31	39

Примечания: 1. В скобках — содержание ароматических и непредельных углеводородов. 2. В России доля компонентов гидрокрекинга и гидроочистки в общем бензиновом фонде незначительна. 3. ОЧИМ и ОЧММ — значения октанового числа по исследовательскому и моторному методам.

В составе отечественных высокооктановых бензинов преобладает риформат, что и обусловливает повышенное содержание в них ароматических углеводородов. Пока в современных ГОСТах нашей страны не предусмотрены ограничения ни по содержанию ароматических углеводородов, ни по требованию равномерности распределения ДС по фракциям бензинов. Установлено, что эксплуатация автобензинов с ограниченным содержанием ароматических углеводородов (менее 30 %) и с равномерным распределением ДС по фракциям позволяет несколько понизить уровень ОЧ и тем самым расширить ресурсы бензинов, а также существенно улучшить их экологическое качество.

Для решения проблемы снижения содержания ароматики, бензола и олефинов в товарных автобензинах до западно-европейских стандартов для нефтеперерабатывающего комплекса России потребуется ускоренное внедрение процессов производства неароматизированных высокооктановых компонентов, прежде всего процессов изомеризации головных фракций бензинов, гидрокрекинга, селективного гидрокрекинга, а также производств оксигенатов.

Некоторые тенденции производства дизельных топлив. Мировое производство дизельных топлив в 2000 г. составило более 1 млрд т/год.

По объему производства дизельных топлив бывший СССР занимал первое место в мире. По качеству отечественные дизельные топлива соответствуют лучшим зарубежным образцам.

Основу отечественных дизельных топлив составляют прямогонные дистилляты, причем около половины из них приходится на долю гидроочищенных фракций. Дистилляты вторичного происхождения используются в незначительных количествах (в частности, около 3 % приходится на долю легкого газойля каталитического крекинга). Необходимо отметить, что производство малосернистых сортов топлив с содержанием серы менее 0,2 % мас. сопряжено с потерями их ресурсов и значительными энергозатратами на глубокую гидроочистку. При гидроочистке одновременно с неуглеводородными гетеросоединениями удаляются из топлива имеющиеся в исходной нефти природные антиокислительные, противоизносные, антикоррозионные и другие присадки. Поэтому при производстве товарных гидроочищенных дизельных топлив возникает необходимость применения большого ассортимента и в достаточно больших количествах синтетических присадок.

В США с 1993 г. введено более жесткое ограничение на содержание серы в дизельных топливах, которое составляет 0,03 вместо 0,25 % по ранее действующим нормативам. Агентством по охране окружающей среды США приняты законодательные акты по существенному снижению содержания в них также ароматических углеводородов (до 10 %).

Введение новых экологических норм ЕС (табл. 9.7) повлечет за собой дальнейшее усложнение технологии и соответственно повышение себестоимости производства дизельного топлива.

Структура производства отдельных марок (в %) дизельных топлив в России в 1999 г. составила: летнее — 86,5, зимнее и арктическое — 13,5.

Как видно из представленных данных, наиболее массовым в стране является летний сорт топлива. Доля зимнего и арктического сортов в общем дизельном фонде составляет всего 13,5 %, что примерно только наполовину удовлетворяет растущие потребности страны в низкозастывающем виде топлива, связанные с необходимостью интенсивного освоения природных богатств Сибири, Дальнего Востока и Крайнего Севера. В настоящее время основным способом получения низкозастывающих дизельных топлив является облегчение их фракционного состава путем снижения температуры конца кипения до 300...320 °С (против 360 °С для летнего сорта), что связано с существенным ограничением их ресурсов. Относительно небольшая часть таких топлив вырабатывается на основе цеолитной и карбамидной депарафинизации. Денормализаты цеолитной депарафинизации имеют хорошие низкотемпературные свойства (температура застывания –45...50 °С, температура помутнения –35...50 °С), поэтому они преимущественно используются в качестве зимних и арктических топлив. При карбамидной депарафинизации не полностью удаляются высокоплавкие парафины, поэтому денормализаты этого процесса имеют при температуре застывания –35 °С и ниже температуру помутнения лишь –11 °С, вместо требуемых –25 или –35 °С. Необходимо обратить внимание на нерациональное вовлечение денормализатов в летнее дизельное топливо, что обусловлено географией размещения установок «Парекс» и отсутствием резервуаров необходимых объемов для хранения и последующего использования денормализатов для производства зимних сортов топлив. Для более полного удовлетворения потребностей в зимних и арктических сортах дизельных топлив и одновременно в жидких парафинах — ценном дефицитном сырье для нефтехимии и микробиологического синтеза — в 1980-е гг. в нашей стране ускоренными темпами строились установки депарафинизации, особенно типа «Парекс». Однако позже, в связи с принятием во многих странах мира, в том числе в бывшем СССР, законодательных актов, запрещающих использование жидких нефтяных парафинов для производства белково-витаминных концентратов (БВК), и переводом установок на растительные виды сырья темпы дальнейшего расширения процессов адсорбционной депарафинизаци типа «Парекс» значительно снизились.

Проблема получения низкозастывающих моторных топлив (а также масел) может быть решена включением в схемы НПЗ нового эффективного и весьма универсального процесса — каталитической гидродепарафинизации (КГД) нефтяных фракций. Процессы КГД находят в последние годы все более широкое применение за рубежом при получении низкозастывающих реактивных и дизельных топлив, смазочных масел и в сочетании с процессом каталитического риформинга (селекто-форминга) — высокооктановых автобензинов. В зависимости от целевого назначения в качестве сырья КГД могут использоваться бензиновые, керосино-газойлевые или масляные фракции прямой перегонки нефти. Процесс КГД основан на удалении из нефтяных фракций *н*-алкановых углеводородов селективным гидрокрекингом в присутствии металлоцеолитных катализаторов на основе некоторых типов узкопористых цеолитов (эрионита, морденита, SZM-5 и др.). Селективность их действия обусловлена специфической пористой структурой: через входные окна могут проникать и контактировать с активными центрами (обладающими бифункциональными свойствами) только молекулы *н*-алкановых углеводородов определенных размеров. В результате проведения процесса КГД (в условиях, сходных с режимами процессов гидрообессеривания газойля) достигается значительное (на 25...60 °С) снижение температуры застывания и температуры помутнения и улучшение фильтруемости денормализатов КГД при выходах 70...90 % и одновременном образовании высокооктановых бензинов. Процесс КГД наиболее эффективен при облагораживании сырья, содержащего относительно невысокое количество *н*-алканов (менее 10 %), переработка которого традиционными процессами депарафинизации по экономическим и технологическим причинам нецелесообразна. Использование процесса КГД позволяет значительно расширить сырьевую базу производств дизельных топлив зимних и арктических сортов.

Наиболее дешевым способом получения зимнего дизельного топлива за рубежом является введение (в сотых долях процента) депрессорных присадок в летнее топливо. Однако подавляющее большинство присадок, достаточно эффективно понижая температуру застывания топлива, практически не влияют на температуру его помутнения, что в значительной степени ограничивает область его применения. Такое топливо возможно применять в районах с температурой воздуха зимой не ниже –15 °С. Такие климатические условия соответствуют большинству стран Западной Европы, Прибалтике, Белоруссии, Молдавии и Украине. Однако промышленное производство отечественных депрессорных присадок до сих пор не организовано.

Дальнейшее увеличение ресурсов дизельных топлив возможно за счет расширения их фракционного состава и использования дистиллятов вторичных процессов. Так, повышением температуры конца кипения на 25...30 °С можно увеличить ресурсы летнего топлива на 3...4 % от общего его производства. Такая температура конца кипения соответствует примерно $t_{90\%}$ = 360 °С. В настоящее время на ряде НПЗ страны начат выпуск по ТУ в достаточно больших масштабах летнего дизельного топлива утяжеленного фракционного состава (с $t_{н.к.}$ = 60...80 °С, $t_{90\%}$ = 360 °С), представляющего собой по существу смесь бензиновой и дизельной фракций. Топлива такого вида [3] уже получают из некоторых газоконденсатов и используют в отдаленных северных и северо-восточных районах страны, куда затруднительна доставка стандартного дизельного топлива.

Производство дизельных топлив можно значительно увеличить за счет использования в их составе вторичных газойлей (каталитического крекинга и коксования), хотя это и приводит к ухудшению химической стабильности топлив. Наибольшее применение за рубежом находит легкий газойль каталитического крекинга с псевдоожиженным слоем. В США, например, доля такого газойля в составе дизельного топлива весьма значительна. Поэтому в нем возросло содержание ароматических углеводородов, а цетановое число уменьшилось в среднем дизельном фонде до 40...42 против 45...50 в Западной Европе и бывшем СССР.

Представляется возможным расширить ресурсы дизельных топлив также за счет высвобождения значительных количеств газойлевых фракций, оставляемых ныне в мазуте или добавляемых в котельное топливо как разбавителя с целью обеспечения требуемой вязкости. По мере уменьшения объемов производства котельных топлив и увеличения мощностей висбрекинга или других процессов глубокой переработки нефтяных остатков количество газойлевых фракций будет непрерывно возрастать, что позволит дополнительно расширить ресурсы дизельных топлив.

Нефтеперерабатывающему комплексу России предстоит в ближайшие годы решить технологически и экономически нелегкие проблемы организации выпуска экологически чистых марок дизельного топлива (см. табл. 9.7) со сверхнизким содержанием серы (менее 0,05 %), что потребует внедрения новых, более активных и селективных, катализаторов глубокой гидроочистки (или строительства дополнительных реакторов), а также увеличения доли зимних и арктических марок путем внедрения эффективного процесса каталитической гидродепарафинизации.

---

[3] Например, газоконденсатное широкофракционное зимнее (ГШЗ).

Альтернативные моторные топлива. Непрерывный рост потребности в жидких моторных топливах и ограниченность ресурсов нефти обусловливают необходимость поисков новых видов топлив, получаемых из ненефтяного сырья. Одним из перспективных направлений является получение моторных топлив из таких альтернативных источников сырья, как уголь, сланец, тяжелые нефти и природные битумы, торф, биомасса и природный газ. С помощью той или иной технологии они могут быть переработаны в синтетические моторные топлива типа бензина, керосина, дизельного топлива или в кислородсодержащие углеводороды — спирты, эфиры, кетоны, альдегиды, которые могут стать заменителем нефтяного топлива или служить в качестве добавок, улучшающих основные эксплуатационные свойства топлив, например антидетонационные. К настоящему времени разработаны (или ведутся интенсивные исследовательские работы) многие технологии производства синтетических моторных топлив. В нашей стране ведутся исследования по получению моторных топлив из угля (прямым его ожижением или путем предварительной газификации в синтез-газ) в рамках специальной комплексной программы.

Исключительно перспективным является прямое использование природного газа в транспортных и энергетических установках. Появляется все больше автомобилей, рассчитанных на использование газового топлива в сжатом или сжиженном состоянии.

Мировой парк автомобилей, эксплуатируемых в настоящее время на газовых топливах, оценивается в ≈5,0 млн шт. На автомобилях сжатый природный газ, состоящий преимущественно из метана, хранят и эксплуатируют в баллонах при давлении до 20 МПа. Природный газ обладает высокими антидетонационными свойствами (ОЧИМ около ПО), что позволяет существенно повысить степень сжатия двигателя и тем самым литровую мощность двигателя, снизить удельный расход топлива.

При работе двигателя на сжатом природном газе (СПГ) межремонтный пробег в 2 раза выше, чем на бензине, и существенно меньше расход масла. Недостатком СПГ является необходимость использования специальных толстостенных баллонов. Сжиженные нефтяные газы (СНГ), содержащие преимущественно пропан и бутан, в качестве автомобильных топлив имеют ряд преимуществ перед сжатыми газами и поэтому в настоящее время находят более широкое применение. СНГ — качественное углеводородное топливо с высокими антидетонационными свойствами (ОЧИМ около ПО), широкими пределами воспламенения, хорошо перемешивается с воздухом и практически полностью сгорает в цилиндрах. В результате автомобиль на СНГ имеет в 4...5 раз меньшую

токсичность в сравнении с бензиновым. При работе на СНГ полностью исключается конденсация паров топлива в цилиндрах двигателя, в результате не происходит сжижения картерной смазки. Образование нагара крайне незначительно. К недостаткам СНГ следует отнести высокую их летучесть и большую взрывоопасность.

В связи с удорожанием нефти и запрещением применения ТЭС в последние годы во многих странах мира наметилась тенденция к возрастающему использованию кислородсодержащих соединений в товарных высокооктановых автобензинах. Среди них достаточно широкое применение находят метиловый (МС), этиловый (ЭС) и трет-бутиловый (ТБС) спирты, и особенно метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), обладающие (табл. 9.9) высокими октановыми числами, низкими температурами кипения, что позволяет повысить ОЧ головных фракций и тем самым улучшить коэффициент распределения ДС, а также достаточно высокой теплотой сгорания. Из спиртов наиболее широкими сырьевыми ресурсами обладает метанол. Его можно производить из газа, угля, древесины, биомассы и различного рода отходов. Безводный метанол хорошо смешивается с бензином в любых соотношениях, однако малейшее попадание воды вызывает расслаивание смеси. У метанола ниже теплота сгорания, чем у бензина, он более токсичен. Тем не менее метанол рассматривают как топливо будущего. Ведутся также исследования по непрямому использованию метанола в качестве моторных топлив. Так, разработаны процессы получения бензина из метанола на цеолитах типа ZSM.

Таблица 9.9 — **Характеристика кислородсодержащих соединений и высокооктановых бензинов**

Показатель	МС	ЭС	ТБС	МТБЭ	Б
ОЧИМ	114	1111	113	120	90...98
ОЧС	130	120	108	115	—
Плотность, кг/м^3	796	784	791	746	720...780
Температура кипения, °С	65	78	83	55	20...200
Теплота сгорания, МДж/кг	19,95	27,72	32,77	35,16	42,7
Теплота испарения, Дж/кг	1156	913	599	322	180
Давление насыщенных паров, кПа	35	16	14	61	75

Среди кислородсодержащих высокооктановых компонентов наиболее перспективными и ныне широко применяемыми оксигенатами в составе зарубежных автобензинов являются эфиры. Обладая вы-

сокими антидетонационными свойствами, они хорошо смешиваются с бензинами, практически не вызывают коррозии и не требуют переделок в системах питания автомобилей. Они имеют меньшую плотность, соизмеримую с углеводородами теплоту испарения, преимущественно повышают детонационную стойкость головных фракций автобензинов.

Среди эфиров по ресурсам производства наиболее перспективным является метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ). На основании положительных государственных испытаний в России разрешено производство и применение автобензинов с содержанием МТБЭ до 11 % мас. Установки по производству МТБЭ построены на ряде НПЗ в составе комбинированных установок Г-43-107 на базе газов каталитического крекинга.

При добавлении МТБЭ в бензины снижается содержание оксида углерода, углеводородов и полициклических ароматических соединений в выхлопных газах автомобилей. Некоторым недостатком МТБЭ является повышенное давление насыщенных паров, что иногда препятствует его применению в летний период в связи с требованиями по испаряемости (табл. 9.10).

Таблица 9.10 — **Характеристика простых эфиров C_5–C_8, пригодных в качестве компонентов бензинов**

Показатель	МТБЭ	ЭТБЭ	ТАМЭ
Плотность при 20 °С, кг/м³	746	746	775
ОЧИМ	120	120	110
ОЧММ	100	104	94
Дорожное октановое число	110	112	102
Температура кипения, °С	55	73	86
Содержание кислорода, % мас.	18,2	15,7	15,7
Давление насыщенных паров, кПа	41,4...61,2	21,7...34,5	6,9...13,8

По антидетонационным свойствам МТБЭ уступает этил-*трет*-бутиловому эфиру (ЭТБЭ), а по экологическому воздействию — ЭТБЭ и *трет*-амилметиловому эфиру (ТАМЭ). Проблема производства ЭТБЭ связана с ресурсами этанола, что дороже метанола.

ТАМЭ можно получать на базе продуктов каталитического крекинга по технологии синтеза МТБЭ. Во фракции C_5 содержится около 20...30 % изоамиленов. Введение ТАМЭ в бензин способствует выполнению требований по испаряемости товарных автобензинов.

Диметиловый эфир (ДМЭ) рассматривается в последние годы как экологически чистое, весьма перспективное газобаллонное дизельное топливо.

Его основные физико-химические свойства:

Цетановое число	55...60
Плотность r_{20}^{4}	0,66
Температура кипения, °С, при давлениях:	
1 атм	–23,7
5 атм	21,5
8 атм	38,3
10 атм	46,4
Критическая температура	127
Критическое давление	52,6 атм
Температура самовоспламенения	235°С

В настоящее время организовано промышленное производство ДМЭ, используемого в качестве наполнителя при получении аэрозолей вместо фреонов. В Дании провели длительные полевые испытания автобусов с его использованием в качестве дизельного топлива. Главными достоинствами ДМЭ являются высокое цетановое число, топливная экономичность, низкая температура кипения, обеспечивающие чистый выхлоп, легкий «холодный» запуск и длительный межремонтный пробег дизеля. Промышленное производство ДМЭ основано на осуществлении каталитической реакции дегидратации метанола, получаемого, как известно, из синтез-газа ($CO + CO_2 + H_2$) — продуктов парокислородной газификации природного газа, твердых топлив или тяжелых нефтяных остатков.

9.7. Современное состояние и тенденции развития нефтеперерабатывающей промышленности мира и России

Общей современной тенденцией в структуре использования нефти в мировой экономике является снижение доли ее потребления в электро- и теплоэнергетике в качестве котельно-печного топлива и увеличение — в качестве транспортного моторного топлива и нефтехимического сырья. Ниже приведена структура использования нефти в мировой экономике, % мас.

Эти изменения в структуре потребления нефти обусловлены опережающим развитием за последние годы транспортных средств с двига-

телями внутреннего сгорания по сравнению с развитием энергетики, т. е. превышением темпов моторизации по сравнению с темпами электрификации.

	1980 г.	2000 г.
Транспорт	38,6	52
в т. ч. автомобильный	27,8	40
Электро- и теплоэнергетика (котельно-печное топливо)	51,5	35
Нефтехимия	5,2	8,0
Неэнергетическое использование (масла, битум, парафины, кокс и др.)	4,7	5,0

В настоящее время на долю нефтехимии приходится относительно небольшое количество — около 8 % мас. потребляемой нефти. В различных странах эта доля колеблется в пределах 2...10 %. Вполне вероятно, что к концу XXI в. нефтехимия станет почти единственным направлением применения нефти.

Объемы переработки нефти в мире за последние годы изменялись почти пропорционально темпам ее добычи. В период «нефтяного бума» (1960–1970 гг.) при наличии дешевой ближневосточной и латиноамериканской нефти число и суммарные мощности НПЗ в мире увеличивались исключительно быстрыми темпами. При этом на НПЗ развитых стран (за исключением США), а также стран Латинской Америки, Ближнего и Среднего Востока и Африки преимущественное распространение получили схемы с неглубокой и умеренной глубиной переработки нефти. В США вследствие традиционно высокого уровня потребления моторных топлив и наличия дешевых ресурсов природного газа и угля осуществлялась глубокая переработка нефти.

Качественный и количественный скачок в тенденциях развития мировой нефтепереработки произошел на рубеже 1970–1980 гг., когда резкое повышение цен на нефть привело к сокращению ее добычи и потребления в качестве котельно-печного топлива и тем самым переориентации на углубленную и глубокую переработку нефти. После 1979 г. объемы переработки нефти, суммарные мощности, а также число НПЗ постепенно уменьшались. При этом преимущественно закрывались маломощные, менее рентабельные НПЗ. Естественно, это привело к некоторому росту удельной мощности НПЗ. Снижение объемов нефтедобычи привело к появлению избытка мощностей НПЗ, преимущественно по процессам прямой перегонки нефти, которые подвергались реконструкции под другие вторичные процессы. Однако вопре-

ки пессимистическим прогнозам объемы добычи и переработки нефти в мире к концу истекшего века вновь несколько увеличились и достигли уровня 1979 г. — 3,2...3,3 млрд т/год.

В табл. 9.11 приведена технологическая структура мощностей мировой нефтепереработки за 2001 г.

Таблица 9.11 — **Технологическая структура мощностей переработки нефти в мире за 2001 г.**

Мощность процесса	Мир в целом	Россия	США	Западная Европа	Япония
Первичной переработки нефти, млн т/год	4059,6	273,1	831,0	739,6	244,8
Углубляющих переработку нефти, % к мощности первичной переработки	40,7	20,1	71,7	42,7	29,3
каталитического крекинга	17,9	5,9	35,9	15,7	17,1
гидрокрекинга	5,6	0,4	9,3	6,3	3,5
термокрекинга+висбрекинга	3,3	5,3	0,4	12,3	—
коксования	5,5	1,9	14,7	2,6	2,1
производства					
битума	2,7	3,7	3,7	3,0	2,9
масел	1,0	1,5	1,1	1,0	0,9
прочих	2,7	1,4	6,6	1,8	2,8
Повышающих качество продукции, % к мощности первичной переработки	45,0	36,36	75,0	60,0	88,6
риформинга	11,8	11,3	18,6	12,6	12,9
гидроочистки бензиновых фракций (без риформинга)	4,4	—	4,6	10,7	3,3
дистиллятов	20,9	24,5	38,5	27,1	48,2
остатков и тяжелого газойля	4,4	0	4,1	5,7	23,1
алкилирования	1,9	0,1	5,8	1,3	0,7
изомеризации	1,3	0,4	2,7	2,2	0,3
производства МТБЭ	0,3	0,06	0,7	0,4	0,1
Всех вторичных ($К_р$), % к мощности первичной переработки	85,7	56,46	146,7	102,74	117,9

По суммарным мощностям НПЗ и объемам переработки нефти (см. табл. 9.5) ведущее место принадлежит США, которые по этим показателям превосходят вместе взятые страны Западной Европы и Японию.

Сверхглубокая степень переработки нефти, ярко выраженный «бензиновый» профиль НПЗ США достигается широким использованием вторичных процессов, таких как каталитический крекинг (≈36%), каталитический риформинг (≈19%), гидроочистка и гидрообессеривание (≈41%), гидрокрекинг (9,3%), коксование, алкилирование, изомеризация и др.

Наиболее массовый продукт НПЗ США — автобензин (42% на нефть). Соотношение бензин : дизельное топливо составляет 2 : 1. Котельное топливо вырабатывается в минимальных количествах — 8% на нефть. Глубокая (≈93%) степень переработки нефти в США обусловлена применением прежде всего каталитического крекинга вакуумного газойля и мазутов, гидрокрекинга и коксования. По мощностям этих процессов США существенно опережают другие страны мира.

Из промышленно развитых стран наиболее крупные мощности НПЗ имеют: в Западной Европе — Италия, Франция, Германия и Великобритания; в Азии — Япония, Китай и Южная Корея. НПЗ развитых стран Западной Европы и Японии характеризуются меньшей, чем у США, глубиной переработки нефти, что обусловливается необходимостью по климатическим условиям производства большого количества печного топлива.

Соотношение бензин : дизельное топливо на НПЗ Западной Европы в пользу дизельного топлива, поскольку в этих странах осуществляется интенсивная дизелизация автомобильного транспорта. По насыщенности НПЗ вторичными процессами, прежде всего углубляющими переработку нефти, западно-европейские страны значительно уступают США. Доля углубляющих нефтепереработку процессов (каталитический крекинг, термический крекинг, гидрокрекинг и алкилирование) на НПЗ США и Западной Европы составляет соответственно 72 и 43%.

Для увеличения выхода моторных топлив в ряде стран мира реализуется программа широкого наращивания мощностей процессов глубокой переработки нефти, прежде всего установок каталитического крекинга. Так, доля КК от мощности первичной переработки нефти на начало XX века достигла (в %):

Колумбия	38,1
США	35,9
Китай	31,4
Австралия	30,0
Аргентина	28,3
Бразилия	27,9
Великобритания	26,3

В странах-экспортерах нефти наиболее крупными мощностями НПЗ обладают Саудовская Аравия, Мексика, Бразилия, Венесуэла и Иран. Характерная особенность нефтепереработки в этих странах — низкая глубина переработки нефти (выход светлых около 50%) и соответ-

ственно малая насыщенность НПЗ вторичными процессами. Однако в последние годы и среди них наметилась тенденция к углублению нефтепереработки. Так, доля каталитического крекинга на НПЗ Бразилии и Венесуэлы к 1994 г. достигла соответственно 27 и 20 %.

НПЗ бывшего СССР, построенные до 1950 г., были ориентированы на достаточно высокую глубину переработки нефти. В 1960–1970 гг. в условиях наращивания добычи относительно дешевой нефти в Урало-Поволжье и Западной Сибири осуществлялось строительство новых НПЗ, преимущественно по схемам неглубокой и частично углубленной переработки нефти, особенно в Европейской части страны. Развитие отечественной нефтепереработки шло как количественно, т. е. путем строительства новых мощностей, так и качественно — за счет строительства преимущественно высокопроизводительных и комбинированных процессов и интенсификации действующих установок. Причем развитие отрасли шло при ухудшающемся качестве нефтей (так, в 1980 г. доля сернистых и высокосернистых нефтей достигла ≈84 %) и неуклонно возрастающих требованиях к качеству выпускаемых нефтепродуктов.

В последние годы перед распадом Советского Союза правительство СССР основное внимание уделяло строительству новых высокоэффективных НПЗ последнего поколения в союзных республиках: Литве (Мажейкяйский, 1984 г. пуска, мощностью 13,3 млн т); Казахстане (Чимкентский, 1984 г. пуска, мощностью 6,6 млн т, Павлодарский, 1978 г. пуска, мощностью 8,3 млн т); Туркмении (Чарджоуский, 1989 г. пуска, мощностью 6,5 млн т) на базе комбинированных установок ЛК-6у, КТ-1 и др. России от бывшего СССР достались 26 морально и физически стареющих НПЗ. Из них восемь было пущено в эксплуатацию до второй мировой войны, пять — построены до 1950 г., еще девять — до 1960 г. Таким образом, 23 из 26 НПЗ эксплуатируются более 40—70 лет и, естественно, требуется обновление оборудования и технологии (табл. 9.12). Разумеется, российским НПЗ необходимы срочная реконструкция, существенное увеличение мощностей каталитических процессов, повышающих глубину переработки нефти и качество выпускаемых нефтепродуктов.

Наиболее массовым нефтепродуктом в стране (табл. 9.13) все еще остается котельное топливо (≈27 %). Вторым по объему выпуска нефтепродуктов является дизельное топливо (28,4 %). Объем производства бензинов (15,6 %) ниже, чем дизельного топлива (соотношение бензин : дизельное топливо составляет — 1 : 1,8). Глубина переработки нефти за последнее десятилетие практически не изменилась и застыла на уровне 65 %.

Таблица 9.12 — **Проектная характеристика НПЗ России**

НПЗ	Наличие (+) вторичных процессов переработки									
	Год выпуска	**Мощность**	**КК**	**ТК**	**ГК**	**ЗК**	**КР**	**ГО**	**БП**	**МП**
Ново-Ярославский	1927	16,1	+	+	—	—	+	+	+	+
Ухтинский	1933	5,8	—	+	—	—	+	—	+	+
Саратовский	1934	10,1	—	+	—	—	+	+	+	—
Орский	1935	7,2	—	—	—	—	+	—	+	+
Хабаровский	1936	4,3	—	+	—	—	+	—	+	—
Московский	1938	12,0	+	—	—	—	+	+	+	—
Уфимский	1938	11,5	+	+	—	—	+	+	+	—
Грозненский	1940	20,2	+	+	—	—	+	+	—	—
Комсомольский	1942	5,5	—	—	—	—	—	—	—	—
Куйбышевский	1943	7,4	+	+	—	—	+	+	—	—
Ново-Куйбышевский	1946	17,0	+	+	—	+	+	+	+	+
Краснодарский	1948	2,7	—	+	—	—	+	—	+	+
Туапсинский	1949	2,2	—	—	—	—	+	—	—	—
Ново-Уфимский	1951	17,4	+	+	—	+	+	+	+	+
Салаватский	1952	11,5	+	+	—	—	+	+	—	—
Омский	1955	26,8	+	+	+	+	+	+	+	+
Ангарский	1955	23,1	+	+	—	+	+	+	+	+
Кстовский	1956	22,0	—	—	—	—	+	+	+	+
Волгоградский	1957	9,0	—	+	—	+	+	+	+	+
Уфанефтехим	1957	12,0	+	+	+	—	+	+	+	+
Пермский	1958	13,5	+	+	—	+	+	+	+	+
Сызранский	1959	10,8	+	+	—	—	+	+	+	+
Рязанский	1960	17,2	+	+	—	—	+	+	+	—
Киришский	1966	20,2	—	—	—	—	+	+	—	—
Нижнекамский	1980	7,8	—	—	—	—	—	—	+	—
Ачинский	1981	7,0	—	—	—	—	—	+	+	—

Примечание. КК — каталитический крекинг; ТК — термический крекинг; ГК — гидрокрекинг; ЗК — замедленное коксование; КР — каталитический риформинг; ГО — гидроочистка; БП и МП — битумные и масляные производства соответственно.

Из анализа приведенных в табл. 9.12 данных можно констатировать, что по оснащенности вторичными процессами, прежде всего углубляющими нефтепереработку, НПЗ страны значительно отстают от развитых

стран мира. Так, суммарная доля углубляющих нефтепереработку процессов коксования, каталитического и гидрокрекинга в нефтепереработке России составляет всего 6,3 %, т. е. на порядок ниже, чем на НПЗ США. Надо еще отметить, что более половины из установок прямой перегонки нефти не оснащены блоком вакуумной перегонки мазута. В составе отечественных НПЗ нет ни одного внедренного процесса по каталитической переработке гудронов в моторные топлива. Эксплуатируемые на НПЗ страны установки гидрокрекинга приспособлены лишь для переработки вакуумных газойлей.

Таблица 9.13 – **Структура производства нефтепродуктов в России в 2004 г.**

Нефтепродукты	млн т	% от нефти
Переработка нефти	195	100
Выпуск нефтепродуктов:		
моторные топлива	93	47,7
в т. ч. бензины	30,4	15,6
дизтоплива	55,4	28,4
реактивные топлива	7,2	3,7
котельные топлива	53,3	27,3
битум	3,8	1,95
кокс	1,1	0,56
масла	2,64	1,36
другие	41,2	21,1

На отечественных НПЗ относительно благополучно положение с оснащенностью процессами облагораживания топливных фракций нефти, такими как каталитический риформинг и гидроочистка, что позволяет обеспечить выпуск удовлетворительно качественных нефтепродуктов. Однако, несмотря на заметное повышение качества наших нефтепродуктов и продукции нефтихимии, они пока уступают лучшим мировым образцам. Мы уступаем и по важнейшим технико-экономическим показателям процессов: металлоемкости, энергозатратам, занимаемой площади, уровню автоматизации производства, численности персонала и др. Даже разработанные и внедренные в последние годы высокопроизводительные процессы и каталитические системы существенно уступают по этим показателям лучшим зарубежным аналогам. Неудовлетворительно обстоит дело на НПЗ и в отношении отбора светлых нефтепродуктов от потенциала, что приводит к значительному не-

добору дизельных фракций на атмосферных колоннах. Отечественные катализаторы значительно уступают зарубежным аналогам по активности, стабильности, селективности и другим показателям.

Одной из острейших на НПЗ России является проблема быстрейшего обновления и модернизации устаревшего оборудования, машин и отдельных процессов с доведением их до современного мирового уровня. Необходимы новые технологии и новая техника, замена физически и морально устаревших технологических процессов на более совершенные в техническом и более чистые в экологическом отношениях безотходные процессы глубокой и комплексной переработки нефтяного сырья.

После распада СССР НПЗ России вошли в состав вертикально интегрированных нефтяных компаний (табл. 9.14).

Таблица 9.14 — **Состав российских нефтяных компаний**

Нефтяные компании	**Нефтеперерабатывающие предприятия**
Лукойл	Пермский НПЗ Волгоградский НПЗ Ухтинский НПЗ Нижегородский НОС
Сургутнефтегаз	Киришский НПЗ
ЮКОС	Куйбышевский НПЗ Ново-Куйбышевский НПЗ Ачинский НПЗ Сызранский НПЗ Ангарский НХК
Тюменская НК	Рязанский НПЗ Орский НПЗ
Сиданко	Хабаровский НПЗ Саратовский НПЗ
Сибнефть	Омский НПЗ
Роснефть	Краснодарский НПЗ Комсомольский НПЗ Туапсинский НПЗ
Славнефть	Ново-Ярославский НПЗ Ярославский НПЗ им. Д. И. Менделеева
Башнефтехим	Уфимский НПЗ Ново-Уфимский НПЗ Уфанефтехим
Татнефть	Нижнекамский НОС
Газпром	Салаватский НОС
г. Москва	Московский НПЗ
г. Грозный	Грозненский НПЗ

Исходя из изложенного выше, с учетом ключевых проблем отечественной нефтепереработки на перспективу можно сформулировать следующие основные задачи:

— существенное углубление переработки нефти на основе внедрения малоотходных технологических процессов производства высококачественных экологически чистых моторных топлив из тяжелых нефтяных остатков как наиболее эффективного средства сокращения ее расхода;
— дальнейшее повышение и оптимизация качества нефтепродуктов;
— дальнейшее повышение эффективности технологических процессов и НПЗ за счет технического перевооружения производств, совершенствования технологических схем, разработки и внедрения высокоинтенсивных ресурсо- и энергосберегающих технологий, активных и селективных катализаторов;
— опережающее развитие производства сырьевой базы и продукции нефтехимии;
— освоение технологии и увеличение объема переработки газовых конденсатов, природных газов и других альтернативных источников углеводородного сырья и моторных топлив.

Развитие отрасли будет реализовываться на основе укрупнения единичных мощностей, энерготехнологического комбинирования процессов и комплексной автоматизации с применением ЭВМ с обеспечением требуемой экологической безопасности производств. Эти направления являются генеральной линией технологической политики нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности в стране.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов. — Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.
2. Технология, экономика и автоматизация процессов переработки нефти и газа / С.А. Ахметов, М.Х. Иштияров, А.П. Веревкин, и др. / М.: Химия, 2005. — 796 с.
3. Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г.А. Ластовкина, Б.Д., Радченко, М.Г. Рудина.— М.: Химия, 1986.— 648 с.
4. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти.— Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1985.— 285 с.
5. Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лашхи В.Л. Химмотология.— М.: Химия, 1986. — 368 с.
6. Данилов А.М. Введение в химмотологию. — М.: Техника, 2003. — 464 с.
7. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа / Под ред. Б.И. Бондаренко.— М.: Химия, 1983. — 128 с.
8. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение / Под ред. В. М. Школьникова.— М.: Техинформ, 1999.— 596 с.
9. Капустин В.М., Кукес С.Г., Бертолусини Р.Г. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. — М.: Химия, 1995.— 304 с.
10. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учебное пособие для вузов. — М.: Химия, 1999. — 568 с.
11. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины. Свойство и применение. — М.: Нефть и газ, 1996.— 444 с.
12. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов.— М.: Химия, 1987.— 256 с.
13. Тронов В.Я. Промысловая подготовка нефти.— М.: Фэн, 2000. — 415 с.
14. Рядов В.Д. Химия нефти и газа.— М.: Нефть и газ, 1998.— 373 с.
15. Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. — М.: Химия, 2002. — 608 с.

16. Каминский Э. Ф., Хавкин В. А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты — М.: Техника, 2001.— 384 с.
17. Технология переработки нефти. Ч. 1. Первичная переработка нефти / Глаголева О. Ф., Капустин В. М. и др. — М.: Химия, 2005. — 400 с.
18. Современные конструкции трубопроводной арматуры для нефти и газа: Справочное пособие / Ю. М. Котелевский, Г. В. Мамонтов и др. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра, 1976. — 496 с.
19. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: Учебник для вузов/А. И. Скобло, Ю. К. Молканов, В. А. Владимиров, В. А. Щелкунов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Недра-Бизнесцентр, 2000. — 677 с.
20. Чернобыльский И. И. Машины и аппараты химических производств. — М.: Машиностроение, 1985. — 456 с.
21. Александров И. А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. — М.: Химия, 1988. — 280 с.
22. Основы расчета и проектирования теплообменников воздушного охлаждения: Справочник / А. Н. Бессонный, Г. А. Дрейцер и др.; Под общ. ред. В. Б. Кунтыша, А. Н. Бессонного. — СПб.: Недра, 1996. — 512 с.
23. Фарамазов С. А. Оборудование нефтеперерабатывающих заводов и его эксплуатация. — М.: Химия, 1978. — 352 с.
24. Справочник механика химических и нефтехимических производств / З. З. Рахмилевич и др. — М.: Химия, 1985. — 592 с.
25. Тимонин А. С. Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования: Справочник: В 3 т. — Калуга: Изд. Н. Бочкаревой, 2002. — Т. 2 — 968 с.
26. Макаров Ю. И., Генкин А. Э. Технологическое оборудование химических и нефтегазоперерабатывающих заводов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Машиностроение, 1976. — 368 с.
27. Машины и аппараты химических производств. Примеры и задачи / И. В. Даманский и др. — Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1982. — 381 с.
28. Судаков Е. Н. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки. — М.: Химия, 1999. — 568 с.
29. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1991. — 783 с.
30. Дытнерский Ю. И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов: В 2 кн. — М.: Химия, 1995.

31. Машины и аппараты химических производств: Учебник для вузов / И. И. Поникаров, О. А. Перелыгин и др. — М.: Машиностроение, 1989. — 368 с.
32. Машины и аппараты химических производств: Учебное пособие для вузов / И. В. Доманский, В. П. Исаков, Г. М. Островский и др.; Под общ. ред. В. Н. Соколова. — 2-е изд., перераб. и доп. — СПб.: Политехника, 1992. — 327 с.
33. Александров И. А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы конструирования. — 3-е изд., перераб. — М.: Химия, 1978. — 280 с.
34. Колонные аппараты. Каталог ВНИИнефтемаш. — М.: Изд-во ЦИНТИхимнефтемаш, 1992. — 26 с.
35. Головачев В. Л., Марголин Г. А., Пугач В. В. Справочник каталог. Промышленная кожухотрубчатая теплообменная аппаратура. — М.: Изд-во. ИНТЭК ЛТД, 1992. — 265 с.
36. Ентус Н. Р., Шарихин В. В. Трубчатые печи в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. — М.: Химия, 1987. — 304 с.
37. Кожухотрубчатые теплообменные аппараты общего и специального назначения. Каталог ВНИИнефтемаш. — М.: Изд-во ЦИНТИхимнефтемаш, 1991. — 106 с.
38. Пластинчатые теплообменные аппараты. Каталог УкрНИИхиммаш. — М.: Изд-во ЦИНТИхимнефтемаш, 1990. — 51 с.
39. Теплообменные аппараты типа «труба в трубе». Каталог ВНИИнефтемаш. — М.: Изд-во ЦИНТИхимнефтемаш, 1992. — 23 с.
40. Трубчатые печи. Каталог ВНИИнефтемаш. — М.: Изд-во ЦИНТИхимнефтемаш, 1998. — 27 с.
41. Владимиров А. И. Каталитический крекинг с кипящим (псевдоожиженным) слоем катализатора. Реакторно-регенераторный блок. — М.: Нефть и газ, 1992. — 47 с.
42. Владимиров А. И. Установки каталитического риформинга. — М.: Нефть и газ, 1993. — 60 с.
43. Электродегидраторы. Трехфазные сепараторы. Электроразделители. Каталог ВНИИнефтемаш. — М.: Изд-во. ЦИНТИхимнефтемаш, 1992. — 7 с.
44. Каталог выпускаемого оборудования ОАО «Уралтехнострой-Туймазыхиммаш». Т. 2. — Уфа, 2005. — 343 с.

45. Левченко Д. Н., Бергштейн Н. В., Николаева Н. М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. — М.: Химия, 1985. — 168 с.
46. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти: В 3 т. — М.: Изд-во ЦИНТИхимнефтемаш, 2000—2003. — Ч. I, 2000. — 224 с.; Ч. II, 2002. — 551 с.; Ч. III, 2003. — 504 с.
47. Лащинский А. А. Конструирование сварных химических аппаратов: Справочник. — Л.: Машиностроение. Ленигр. отд-ние, 1981. — 382 с.
48. Поникаров И.И., Гайнуллин М.Г. Машины и аппараты химических производств и нефтегазопереработки: Учебник. — 2-е изд. перераб. и доп. — М.: Альфа-М, 2006. — 608 с.

Учебное издание

Ахметов Сафа Ахметович
Сериков Тулеуш Пауеденович
Кузеев Искандер Рустемович
Баязитов Марат Ихсанович

ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

Учебное пособие

Под редакцией С. А. Ахметова

Зав. редакцией Т. Е. Бочарова
Редактор О. В. Берелехис
Компьютерная верстка Ю. Р. Гайсина

Техническое редактирование, корректура, верстка
выполнены в редакции научно-технической литературы «Академия»
ООО «ДизайнПолиграфСервис»
450005, г. Уфа, ул. Кирова, 65; тел.: (3472) 52-70-88

Сдано в набор 22.04.06. Подписано в печать 09.06.06. Формат 60×90 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура «PetersburgC». Печать офсетная.
Усл. печ. л. 54,5 . Уч.-изд. л. 58,92 .
Тираж 5000 экз. Заказ 291.

ООО «Недра»
192171, г. Санкт-Петербург, ул. Фарфоровская, 18
Тел. (812) 560-93-04

Отпечатано в ООО «ДизайнПолиграфСервис»
450005, Уфа, Кирова, 65; тел. (3472) 52-40-36
Почта: 450000, Уфа-центр, а/я 1535
E-mail: dizain@ufanet.ru
www.dizain.ufanet.ru