

# ***КОНСПЕКТ ЛЕКЦИЙ***

## ***СОДЕРЖАНИЕ***

Лекция №1. ВВЕДЕНИЕ В СПЕЦКУРС. ЗАДАЧИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В МИРЕ

Лекция №2. ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА, СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ГАЗОКОНДЕНСАТА

Лекция №3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА НЕФТИ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Лекция №4. КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Лекция №5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОВАРНЫХ ТОПЛИВ

Лекция №6. ОБЕЗВОЖИВАНИЕ И ОБЕССОЛИВАНИЕ НЕФТЕЙ

Лекция №7. БОРЬБА С ПОТЕРЯМИ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕФТЕЙ

Лекция №8. ПРОИЗВОДСТВЕННО-ПРИЕМНАЯ ОЦЕНКА НЕФТЕЙ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Лекция №9. ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Лекция №10. ПЕРЕГОНКА НЕФТИ В ВАКУУМЕ. АЗЕОТРОПНАЯ И ЭКСТРАКТИВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Лекция №11. КЛАССИФИКАЦИЯ ТРУБЧАТЫХ УСТАНОВОК

Лекция №12. КОМБИНИРОВАННЫЕ УСТАНОВКИ

Лекция №13. УСТАНОВКИ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ, ЧЕТКОЙ, АЗЕОТРОПНОЙ И ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ

Лекция №14. АППАРАТУРНОЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

Лекция №15. ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

## **ЛЕКЦИЯ №1.**

### **ВВЕДЕНИЕ В СПЕЦКУРС.**

#### **ЗАДАЧИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В МИРЕ**

*Курс посвящен физико-химическим свойствам и классификации нефти и нефтепродуктов, процессам подготовки нефти к переработке и технологии ее первичной переработки. Курс базируется на знаниях студентов в области общей и неорганической химии, коллоидной химии, аналитической химии, физической химии, органической химии, процессов и аппаратов химической технологии, общей химической технологии, химии нефти и газа, а также ряда других фундаментальных, общепромышленных и социально-экономических дисциплин. В данном курсе изучается история развития нефтепереработки, основные районы добычи и переработки нефти в республике и за рубежом, роль нефти и газа в структуре топливно-энергетического баланса в республике и за рубежом, химическая природа и состав нефти и нефтяных газов, свойства нефти и нефтепродуктов (химические, физические, физико-химические и социальные показатели), классификация и товарные характеристики нефти и нефтепродуктов производственно-проектная оценка нефтей и направление их переработки.*

Использование нефтепродуктов с необоснованным запасом качества приводит к большим нерациональным расходам в нефтеперерабатывающей промышленности, а применение нефтепродуктов, не отвечающих требованиям эксплуатации - к снижению надежности и долговечности техники. Для улучшения эксплуатационных свойств товарных нефтепродуктов все более широко применяют разнообразные процессы очистки и разделения. Важнейшим условием при выборе процессов очистки нефтяного сырья становится обеспечение высокого качества получаемых продуктов.

Теория и практика рационального использования нефтепродуктов оформилась в самостоятельную отрасль знаний, названную химмотологией (химия+мотор+наука). В ее задачи входят оптимизация качества нефтепродуктов, их унификация, разработка и обоснование норм расхода топлив и смазочных материалов, совершенствование систем и методов оценки качества нефтепродуктов. Основные проблемы химмотологии тесно связаны с задачами нефтеперерабатывающей промышленности, и решение их существенно влияет на заключительные стадии приготовления товарных нефтепродуктов.

Существенной особенностью нефтеперерабатывающей промышленности явилось изменение топливно-энергетического баланса страны в направлении роста топливно-энергетического потенциала преимущественно за счет гидроэнергии, атомной энергии и дешевых углей. Добываемые нефть и газ все в большей степени используются для производства высококачественных нефтепродуктов и для нужд нефтехимии. В настоящее время нефтеперерабатывающая промышленность существенно влияет на повышение эффективности всего производства, и прежде всего, на развитие топливно-энергетического комплекса страны. Особенно бурно нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность развиваются в Западной и Восточной Сибири. В настоящее время введены в строй новые предприятия: комплексы по глубокой переработке нефти в Москве, Ачинске, Чимкенте, Павлодаре; коксование - в Куйбышеве (Самаре), Баку; по производству ароматических углеводородов - Уфе, Омске; централизованные газофракционирующие установки - Тобольске. Весь прирост объема производства планируется обеспечить за счет повышения производительности труда при снижении численности рабочих, повысить энерговооруженность труда, снизить затраты на 1 руб. товарной продукции и получить прибыль более чем в двое больше, чем стоимость капитальных вложений, выделенных в отрасли. Одним из основных направлений интенсивного развития экономики является более рациональное

использование сырья, т.е. нефти, максимальное повышение глубины ее переработки, вовлечение в переработку мазута и тяжелых остатков нефти, рациональное использование газового конденсата, попутного и природного газа.

В настоящее время глубокая переработка нефти проводится в направлении производства моторных топлив, масел, парафинов, а повышение качества продукции и сырьевой базы нефтехимии происходит за счет гидрокаталитических процессов. Мировые потенциальные запасы нетрадиционных ископаемых оцениваются 682 млрд. т условного топлива (т. у. т.). Из них извлекаемые 128 млрд. т. у. т. Наиболее крупные запасы сосредоточены в СНГ, Бразилии, Китае, Канаде, Мексике. Основными причинами снижения темпов роста и объемов производства нефти является:

1) ограниченность запасов нефти. При современном уровне добычи нефти хватит на несколько десятилетий. Не равномерность распределения запасов нефти. Основные запасы (70%) и добычи нефти приходится на средний и Ближний Восток (Иран, Ирак, Кувейт, Саудовская Аравия и т.д.);

2) удорожание нефти: 1970 - (1т нефти) - 17 долларов; 1990 - 131 долларов;

3) удорожание добычи нефти (цены), связано с тем, что старые месторождения истощаются, а новые все дальше удаляются. Современный коэффициент извлечения нефти в среднем мире составляет 30%. Новые месторождения нефти открывают в труднодоступных районах (Западной и Восточной Сибири, Сахаре), либо на все большей глубине морского дна (Каспийское море, Эквадор и т.д.). Четвертая часть добычи нефти приходится на морское дно. К 2000 году эта доля повысится на 12% (1/3). Удорожание добычи нефти, доля горючих ископаемых возрастает;

4) развитие атомной и гидроэнергетики - использование возобновляемых энергоресурсов - энергии солнца, моря, ветра, растительного сырья и т.д.;

5) увеличение глубины переработки нефти. До настоящего времени нефть (около 90% от общего производства) являлась транспортным и энергетическим топливом. Нефть среди горючих ископаемых является наиболее дешевым, высококачественным видом энергии и практически единственным источником для производства моторных топлив. Общей мировой тенденцией в структуре использования нефти является снижение ее доли потребления в тепло - и электроэнергетике в качестве котельно-печного топлива, а увеличение доли потребления в качестве транспортного моторного топлива и нефтехимического сырья. Наряду с достоинствами топливно-энергетического комплекса (ТЭК) ему также характерны существенные недостатки, показывающие следующие негативные воздействия на природу:

- 1) механические загрязнения воздуха, воды земли твердыми частицами (пыль, зола);
- 2) химические, радиоактивные, ионизационные, тепловые, электромагнитные, шумовые и другие виды загрязнений;
- 3) расход больших количеств воды, земли, воздуха (кислорода);
- 4) глобальный парниковый эффект, постепенное повышение средней температуры биосферы земли и опасность катастрофы на планете.

Нефть. Мировые потенциальные запасы нефти оцениваются в 306 млрд. т (438 млрд. т. у. т.), из которых 95 млрд. т (136 млрд. т. у. т.) считается промышленно извлекаемым. Более половины (54 млрд. т.) из извлекаемых запасов нефти расположены в странах Ближнего и Среднего Востока среди стран этого региона первое место по запасам нефти занимает Саудовская Аравия - 23 млрд. т. из разведанных запасов; огромными запасами обладает Кувейт - 12 млрд. т.

Природный газ. Мировые потенциальные запасы природного газа оцениваются 330 млрд. т. у. т., т.е. 282 трлн. м<sup>3</sup>. Из них извлекаемые запасы составляют 92 трлн. м<sup>3</sup>. По разведанным запасам газа СНГ занимает первое место в мире (40%). Около 25% запаса газа в мире приходится на страны Среднего и Ближнего Востока, где преимущественно добывается попутный

газ с нефтью; на Американском континенте находится 16% от общих мировых запасов природного газа.

В настоящее время нефть и газ являются основным сырьем не только топлив и смазочных масел, а также сырьем химической и нефтехимической промышленности. Из нефти получают все виды моторных топлив: бензин, керосин, реактивное топливо, дизельное топливо, котельное топливо, а также все виды смазочных масел: машинные, турбинные, индустриальные и т.д. Углеводородные газы используются не только в качестве топлива, но и служат сырьем для производства всех видов органических веществ: пластмасс, красителей и т.д. Поэтому роль нефти и газа в народном хозяйстве сохраняет свое ведущее место. Использование углеводородного нефтехимического сырья позволило высвободить значительные количества пищевых продуктов, которые расходовались ранее для химической переработки. В металлургической промышленности применение природного газа привело к повышению производительности доменных и мартеновских печей и позволило сэкономить более 30% дорогостоящего кокса. За последние годы созданы крупные нефтеперерабатывающие и нефтехимические комбинаты в районах массового потребления нефтепродуктов и продуктов органического синтеза, освоены новые процессы по органическому синтезу и производству нефтехимического сырья высокой чистоты. Предусматривается дальнейший рост нефтяной, газовой, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности; повышение качества автомобильных бензинов, дизельных топлив и смазочных масел, существенное расширение производства ароматических углеводородов, малосернистого электродного кокса и нефтяного сырья для химической промышленности.

## *Лекция №2.*

### *ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА, СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ГАЗОКОНДЕНСАТА*

Нефть - это жидкий горючий минерал, маслянистая, чаще всего темная жидкость. Цвет ее зависит от содержания и строения смолистых веществ. Встречаются иногда красные, бурые и даже почти бесцветные нефти. Нефть легче воды. Взаимная растворимость нефти и воды ничтожна. Однако при интенсивном перемешивании образуются иногда очень стойкие нефтяные эмульсии. По составу нефть представляет собой сложную смесь жидких углеводородов и органических соединений, в которой также растворены твердые углеводороды и газообразные предельные углеводороды. Основными химическими элементами, входящими в состав нефти, являются углерод - 82-87%, водород - 11-15%, сера - 0,1-7,0%, азот до 2,2%, кислород - до 1,5%. Среди полезных ископаемых исключая нефтяной газ, нефть известна как горючее с наивысшей теплотой сгорания, т.к. в ней содержится наибольшее количество водорода. Из компонентов горючих ископаемых водород обладает самой высокой теплотой сгорания. В состав нефтей входят в основном углеводороды следующих четырех групп: парафиновые, олефиновые, нафтеновые и ароматические. Кислород, сера и азот содержатся в виде кислородных, сернистых и азотистых соединений. Относительное содержание групп углеводородов во фракциях нефтей весьма различно. Преобладание той или другой группы углеводородов придает нефтям различные свойства, что неизбежно сказывается на методах их переработки и областях применения нефтепродуктов.

Парафиновые углеводороды присутствуют во всех нефтях и являются одной из основных составных ее частей. Распределяются они по фракциям неравномерно, концентрируясь главным образом в нефтяных газах и бензинокеросиновых фракциях. В масляных дистиллятах их содержание резко падает. Для некоторых нефтей характерно почти полное отсутствие парафинов в высококипящих фракциях. Углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии. Все они входят в состав природных и нефтяных попутных газов. Почти 96% всех газовых запасов нашей страны не связаны с нефтью, т.е. месторождения природного

газа пространственно отделены от нефтяных залежей. Месторождения природных газов бывают двух типов: чисто газовые и газоконденсатные. В большинстве месторождений природного газа основным компонентом является метан. Газы конденсатных месторождений отличаются от чисто газовых тем, что метану в них отсутствуют большие количества его газообразных гомологов, начиная с пропана, а также значительные количества жидких парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. Образование конденсатных месторождений объясняется растворимостью нефти в газах под высоким давлением в глубинных пластах. Плотность газов при сверхкритических температурах под давлением около 75 МПа и более превышает плотность жидких углеводородов, и поэтому последние растворяются в сжатом газе. При разработке газоконденсатных месторождений давление снижается, и жидкие углеводороды отделяются от газа в виде газового конденсата.

Углеводороды C<sub>5</sub>-C<sub>15</sub> - жидкие вещества. По своим температурам кипения углеводороды от пентана до декана и все их многочисленные изомеры должны попасть при разгонке нефти в бензиновый дистиллят. Известно, что температуры кипения разветвленных углеводородов ниже температур кипения соответствующих их изомеров с прямой цепью. При этом чем более компактно строение молекулы, тем температура кипения ниже. Парафиновые углеводороды с разветвленной цепью придают высокое качество бензинам, тогда как парафины нормального строения отрицательно влияют на поведение топлива в карбюраторных двигателях. Углеводороды парафинового ряда нормального строения являются желательными компонентами реактивного и дизельного топлив, смазочных масел, однако до определенных концентраций, при которых эти нефтепродукты удовлетворяют требованиям ГОСТ по низкотемпературным свойствам. Следует отметить, что парафиновые углеводороды нефти изучены лучше всего. Примерно из 450 индивидуальных углеводородов, уже выделенных из нефтей более 130 приходится на нормальные алканы (примерно 45) и

изоалканы (примерно 85), а из последних более 20 приходится на изопреноидные состава C9-C25. Содержание парафиновых углеводородов в нефтях очень разнообразно 10-70%, считая на светлые фракции. Парафиновые углеводороды C17 и выше при нормальных условиях представляют собой твердые вещества, температура плавления которых с увеличением молекулярного веса повышается. Твердые углеводороды входят в состав товарных парафинов и церезинов. Твердые парафины присутствуют во всех нефтях, но чаще в небольших количествах до 5%. В типично парафинистых нефтях их содержание повышается до 7-12%. Твердые парафины в нефтях находятся в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. Парафины характеризуются пластинчатой или ленточной структурой кристаллов, температура плавления их колеблется от 40 до 70<sup>0</sup>С, число углеродных атомов в молекуле от 21 до 32, молекулярный вес от 300 до 450. Присутствуют твердые парафины преимущественно в масляных фракциях, выкипающих при температуре 350-500<sup>0</sup> С. Что является одной из причин высокой температуры застывания этих фракций.

Церезины по составу и свойствам значительно отличаются от парафинов. Температура плавления товарных церезинов 65-88 <sup>0</sup>С, температура кипения выше 600 <sup>0</sup>С, молекулярная масса 500-700. По химическим свойствам церезины менее инертны, чем парафины. Химический состав церезинов имеют игольчатое строение. В их состав наряду с парафиновыми углеводородами входят твердые нафтеновые и ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями. При одной и той же температуре плавления церезины характеризуются большими по сравнению с парафинами плотностью, вязкостью и молекулярным весом. Церезины концентрируются главным образом в остатках вакуумной перегонки нефти, вызывая повышение температуры размягчения гудрона. Парафины и церезины находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности: электро- и радиотехнической бумажной, спичечной, химической, кожевенной, парфюмерной и др. Парафин как

загуститель применяется также в производстве пластичных смазок. Особенное значение жидкие и твердые парафины имеют сейчас как сырье для получения белково-витаминных концентратов (БВК) на заводах микробиологического синтеза, а также синтетических жирных кислот, спиртов и поверхностно-активных веществ на заводах нефтехимического синтеза. Таким образом, парафины, церезины, выделенные из нефти, имеют большое практическое значение, и их потребление сильно возросло. С другой стороны, присутствие твердых углеводов в смазочных и специальных маслах недопустимо, т.к. они повышают температуру застывания и уменьшают подвижность масел при низких температурах. Поэтому масла подвергают специальной очистке от парафина.

В нефтях крайне редко и в незначительных количествах встречаются олефины. По общему содержанию большое количество олефинов и некоторых других непредельных углеводов появляются в продуктах деструктивной переработки нефти. Эти углеводороды отличаются высокой реакционной способностью и поэтому легко полимеризуются, осмоляются, что приводит к снижению срока службы и хранения нефтепродуктов. Непредельные углеводороды являются нежелательными компонентами моторных топлив и смазочных масел. Многие непредельные углеводороды - ацетилен, этилен, пропилен, бутилен, бутадиен - получили широкое применение в производстве полиэтилена, полипропилена, синтетического спирта и каучука, пластических масс и других продуктов.

По общему содержанию нафтеновые углеводороды во многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем в различных нефтях от 25 до 75% полиметиленовых углеводородов всех типов. Нафтены входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех фракциях. Их содержание, как правило, растет по мере утяжеления фракций. Только в наиболее высококипящих масляных фракциях их количество уменьшается за счет увеличения ароматических структур. В нефтях обнаружены нафтеновые углеводороды с одним, двумя, тремя и четырьмя циклами. Распределение

нафтеновых углеводородов по фракциям самое разнообразное. В одних нефтях содержание их возрастает с утяжелением фракций, в других оно остается неизменным или понижается. Нафтеновые углеводороды являются важнейшей составной частью моторных топлив и смазочных масел. Автомобильным бензинам они придают высокие эксплуатационные свойства. Моноциклические нафтеновые углеводороды с длинными боковыми парафиновыми цепями являются желательными компонентами реактивных и дизельных топлив, а также смазочных масел. Являясь главной составной частью масел, они обеспечивают выполнение одного из основных требований, предъявляемых к смазочным маслам - малое изменение вязкости с изменением температуры. При одинаковом числе углеродных атомов в молекуле нафтеновые углеводороды характеризуются большей плотностью и меньшей температурой застывания, чем парафиновые углеводороды. В настоящее время нафтеновые углеводороды легких фракций нефтей широко применяются в качестве сырья для получения ароматических углеводородов: бензола, толуола и ксилолов. Находящиеся в бензиновых фракциях нафтеновые углеводороды в процессе каталитического риформинга превращаются в ароматические.

В состав нефтей входят ароматические углеводороды с числом циклов от одного до четырех. Распределение их по фракциям различно. Как правило, в тяжелых нефтях содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций. В нефтях средней плотности и богатых нафтеновыми углеводородами ароматические углеводороды распределяются по всем фракциям почти равномерно. В легких нефтях, богатых бензиновыми фракциями, содержание ароматических углеводородов резко снижается с повышением температуры кипения фракций. Ароматические углеводороды бензиновых фракций, выкипающих от 30 до 200 °С, состоят из гомологов бензола. Керосиновые фракции (200-300 °С) наряду с гомологами бензола содержат производные нафталина, но в меньших количествах. Ароматические углеводороды газойлевых фракций (400-500 °С) состоят

преимущественно из гомологов нафталина. По сравнению с другими группами углеводородов ароматические обладают наибольшей плотностью. По вязкости они занимают промежуточное положение между парафиновыми и нафтеновыми.

Ароматические углеводороды являются ценными компонентами бензинов, однако снижают качество реактивных и дизельных топлив, т.к. ухудшают характеристики их сгорания. Согласно требованиям ГОСТ содержание ароматических углеводородов в реактивном топливе не должно превышать 20-22%.

Ароматические углеводороды, по сравнению с другими группами углеводородов обладают высокой растворяющей способностью по отношению к органическим веществам, но содержание их во многих растворителях нефтяного происхождения ограничивают из-за высокой токсичности. Предельно допустимая концентрация паров бензола в воздухе  $5 \text{ мг/м}^3$ , толуола и ксилолов -  $50 \text{ мг/м}^3$ .

В настоящее время ароматические углеводороды применяются как компоненты нефтепродуктов, растворители, а также в производстве взрывчатых веществ и в качестве сырья для нефтехимического синтеза.

Неуглеводородные соединения. Сера встречается во всех нефтях за некоторым исключением. С повышением содержания серы в нефтях возрастает их плотность, коксуемость, содержание смол и асфальтенов. Распределение серы по отдельным фракциям зависит от природы нефти и типа сернистых соединений. Обычно содержание серы увеличивается от низкокипящих к высококипящим и достигает максимума в остатке от вакуумной перегонки нефти. Типы сернистых соединений в нефти весьма разнообразны. Отдельные нефти содержат свободную серу, которая при длительном хранении их выпадает в резервуарах в виде аморфной массы. В других случаях сера пребывает в нефтях и нефтепродуктах в связанном состоянии, т.е. в виде сероводорода и сероорганических соединений: меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов, тиофанов. Среди

сернистых соединений нефтей и нефтяных фракций различают три группы. К первой из них относятся сероводород и меркаптаны обладающие кислотными, а потому и наиболее сильными коррозионными свойствами. К второй группе относятся нейтральные на холоде и термически мало устойчивые сульфиды и дисульфиды. При 130-160 °С они начинают распадаться с образованием сероводорода и меркаптанов. В третью группу сернистых соединений входят термически стабильные циклические соединения - тиофаны и тиофены.

До недавнего времени на нефтеперерабатывающих заводах старались не извлекать и утилизировать сернистые соединения нефтей, а разрушать и возможно полнее удалять их из товарных продуктов в основном с целью предотвращения коррозии аппаратуры и оборудования в процессах переработки нефти и применения нефтепродуктов. Сернистые соединения моторных топлив снижают их химическую стабильность и полноту сгорания, придают неприятный запах, вызывают коррозию двигателей. В бензинах, кроме того, они понижают антидетонационные свойства и приемистость к тетраэтилсвинцу, который добавляется для повышения качества. В настоящее время лучшим способом обессеривания нефтяных фракций и остатков от перегонки нефтей является очистка в присутствии катализаторов и под давлением водорода. При этом сернистые соединения превращаются в сероводород, который затем улавливают и утилизируют с получением серной кислоты и элементарной серы. Извлеченные из нефтяных фракций сернистые соединения могут использоваться как сырье для нефтехимической промышленности.

Азот находится в нефтях в виде соединений, обладающих основным, нейтральным и кислым характером. К числу азотистых соединений основного характера относятся пиперидин, пиридин и хинолин; к нейтральным - бензопиррол, и карбазол; к кислотным - пиррол и др. Реагируя со щелочными металлами, азотистые соединения образуют соответствующие соли. Содержание азота в нефтяных фракциях увеличивается с повышением

их температуры кипения. Наибольшее количество его находится в тяжелых остатках от перегонки. Между содержанием азота, серы и смолистых веществ в нефтях имеется некоторая связь: богаты азотистыми и сернистыми соединениями тяжелые смолистые нефти; легкие, малосмолистые нефти содержат крайне мало азота.

Во всех нефтях обнаружено незначительное количество кислорода в виде соединений - нафтеновых кислот, фенолов, асфальто-смолистых веществ. Нафтеновые кислоты представляют собой карбоновые кислоты циклического строения. Содержание нафтеновых кислот в нефтях невелико. Наименьшее количество нафтеновых кислот содержится в парафинистых нефтях и их фракциях, наибольшее - в смолистых нефтях. Распределение их по фракциям неравномерное. Преимущественно они сосредоточены в легких и средних газойлевых фракциях, значительно беднее или бензинокеросиновые и тяжелые дистилляты. Фенолы в нефтях содержатся в очень незначительном количестве. Процессы выделения фенолов из нефтяных фракций пока не получили промышленного применения. Асфальто-смолистые вещества являются неотъемлемым компонентом почти всех нефтей. Редко встречающиеся белые нефти представляют собой продукты разной степени обесцвечивания темных смолосодержащих нефтей. Содержание и химический состав асфальто-смолистых веществ в значительной мере влияют на выбор направления переработки нефти и набор технологических процессов в схемах действующих и перспективных НПЗ. В связи с этим одним из главных показателей качества товарных нефтей при их классификации является относительное содержание асфальто-смолистых веществ. По принятой в настоящее время классификации асфальто-смолистые вещества нефтей подразделяются на четыре вида:

- 1) нейтральные смолы;
- 2) асфальтены;
- 3) карбены и карбоиды;
- 4) асфальтогеновые кислоты и их ангидриды.

Общее содержание асфальто-смолистых веществ. Наряду с этими смолистые вещества обладают рядом ценных технических свойств и, входя в состав нефтяных битумов, придают им качества, позволяющие широко использовать остаточные продукты для разнообразного применения в народном хозяйстве. Главные направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные материалы в строительном деле и т.д. В основе переработки нефти и газа и применения товарных нефтепродуктов в различных областях народного хозяйства лежат физико-химические процессы. Управление этими процессами требует знания физических и физико-химических свойств газа, нефти, нефтяных фракций, составляющих их углеводородов и других органических соединений нефтяного сырья. К основным физическим свойствам нефти и нефтепродуктов относятся: плотность - в практике нефтепереработки чаще всего определяют относительную плотность - это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта при температуре определения к массе чистой воды при 4 °С, взятой в том же объеме; молекулярная масса - широко используется при подсчете теплоты парообразования, объема паров парциального давления, а также при определении химического состава узких нефтяных фракции и т.д.; вязкость - характеризует прокачиваемость нефти при транспортировании ее по трубопроводам, прокачиваемость топлив в двигателях внутреннего сгорания, поведение смазочных масел в механизмах и т.д. - это внутреннее трение нефти и нефтепродуктов, зависит от химического и фракционного состава.

Все процессы переработки нефти и газа связаны с нагреванием или охлаждением материальных потоков, т.е. подводом или отводом тепла. Введение этих процессов, а также технологические расчеты, проектирование нефтезаводской аппаратуры требуют всестороннего изучения тепловых свойств нефтей и нефтепродуктов. К тепловым свойствам относятся: удельная теплоемкость, теплота сгорания, теплота плавления и сублимации, теплота парообразования, энтальпия, теплопроводность и т.д.

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

### ***ЛЕКЦИЯ №3.***

#### ***МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА НЕФТИ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ***

Задачей группового анализа светлых дистиллятов является последовательное количественное определение углеводородов различных классов и групп. В продуктах прямой перегонки или получаемых в процессах, идущих под давлением водорода, присутствуют углеводороды трех классов: алканы, цикланы и ароматические. В продуктах крекинга и пиролиза наряду с этими углеводородами могут содержаться и ненасыщенные соединения; моноолефины, диолефины, циклоолефины и ароматические углеводороды с насыщенными боковыми цепями (типа стирола). При детализированном исследовании состава светлых нефтяных фракций задачей анализа уже является количественное определение и качественная идентификация, т.е. доказательство наличия отдельных индивидуальных углеводородов или гетероатомных веществ, находящихся в исследуемом образце. Успешному решению этой задачи в последнее время способствовал значительный прогресс в создании сложной и автоматизированной аппаратуры для проведения газожидкостной хроматографии и спектральных методов исследования. Именно эти аналитические приемы позволяют расшифровать состав многокомпонентных нефтяных смесей не только узкого, но и широкого фракционного состава. Так, сочетание газожидкостной хроматографии и масс - спектроскопии дает

возможность устанавливать индивидуальный состав бензинов с пределами кипения 35-180 °С.

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

Комбинационное рассеяние света заключается в том, что при пропускании света через вещество молекулы этого вещества частично поглощают электромагнитные колебания, и в спектре рассеянного света, помимо линии, частота которой совпадает с частотой источника света, появляются по обе стороны от нее дополнительные линии слабой интенсивности, расположенные симметрично от центральной линии частоты и интенсивность этих дополнительных линий характерны для данного рассеивающего вещества. В настоящее время имеются подробные атласы спектров комбинационного рассеяния света очень многих индивидуальных углеводородов, что и дает возможность применять этот метод для идентификации, а иногда и для оценки количественного содержания тех или иных углеводородов в исследуемых узких фракциях.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса основана на поглощении веществом, помещенным в сильное однородное магнитное поле, энергии радиочастотного излучения.

Масс-спектральный метод анализа основан на ионизации потоком электронов в паровой фазе под глубоким вакуумом исследуемой углеводородной смеси. Образующийся при этом поток ионов в магнитном поле делится на группы в зависимости от их масс. Ионизацию ведут таким путем, что происходит не только ионизация, но и распад молекул углеводородов с образованием осколочных ионов. Между структурой соединения и его масс-спектром существуют определенные зависимости, которые и положены в основу количественного анализа этим физическим

методом. Каждый углеводород дает на масс-спектрограмме свои характерные полосы, по которым ведется в дальнейшем расшифровка спектрограмм.

Любое соединение в той или иной степени поглощает падающие на него инфракрасные лучи в определенной области длин волн. Это появляется в виде полос поглощения в инфракрасном спектре данного соединения. Спектр смесей представляет собой наложение спектров отдельных соединений. Следовательно, изучая инфракрасные спектры поглощения, можно качественно расшифровать состав углеводородной смеси, а по интенсивности полос в отдельных случаях определять и количественный состав смеси. Идентификация ароматических углеводородов хорошо проводится также и по спектрам поглощения в ультрафиолетовой части спектра.

Все химические методы количественного определения непредельных углеводородов основаны на реакции присоединения по месту кратной связи. В качестве реагентов применяется галогены и их соединения, серная кислота, полухлористая сера, водород, уксусно-кислая ртуть, окислы азота и другие вещества, способные количественно присоединяться к непредельным углеводородам. Наиболее простые и самые распространенные - методы определения бромных и иодных чисел.

Бромным или иодным числом называется количество граммов брома (иода), присоединившееся к 100 г исследуемого вещества. Определение бромного (иодного) числа в общем виде заключается в проведении реакции галогенирования с последующим титрованием тиосульфатом натрия невошедшего в реакцию галогена. Зная молекулярную массу продукта, по назначению бромного или иодного числа подсчитывают количество непредельных углеводородов в %.

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

фракциях, не содержащих непредельных углеводородов. Наибольшее распространение имеет метод определения критических температур растворения в анилине - метод анилиновых точек. Ароматические углеводороды имеют самые низкие анилиновые точки по сравнению с насыщенными углеводородами. Для определения количественного содержания ароматических углеводородов получили также распространение дисперсионметрический и креоскопический методы анализа.

После удаления из смеси непредельных и ароматических соединений в так называемом предельном остатке можно определить содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов. Для этого используют различие их физических констант. Примерно с одинаковым успехом, с точностью анализа, применяют данные по плотностям, анилиновым точкам, показателям преломления и удельным рефракциям. Указанные физические методы дают возможность судить о суммарном количестве нафтенов с циклопентановыми и циклогексановыми кольцами. Во фракциях выше 300<sup>0</sup>С содержание твердых парафинов определяется непосредственно методом вымораживания. Для количественного определения содержания нормальных алканов в бензинах применяют молекулярные сита типа 0,5 нм. Анализ проводится в колонке, снабженной электрообогревателем. О количестве алканов судят по привесу колонки после их поглощения молекулярными ситами. Освобождение пор адсорбента для следующего анализа (регенерация) проводится в токе абсолютно сухого водорода при 375 <sup>0</sup>С в течение 1ч.

На основе методов, разработанных для определения отдельных классов и групп углеводородов, применяют различные схемы группового химического анализа фракций, перегоняющихся до 300 <sup>0</sup>С. Необходимой подготовительной операцией является разделение исходного продукта на следующие фракции: 60-95, 95-122, 122-150, 150-175, 175-200, 200-250, 250-300 <sup>0</sup>С. При фракционировании учитывается количественный выход фракций в %. Все дальнейшие анализы проводятся с каждой фракцией отдельно.

Анализ фракций, не содержащих непредельных углеводородов в наиболее простом случае сводится к последовательному определению ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов методом анилиновых точек. Во всех случаях удаление ароматических углеводородов для получения предельного остатка рекомендуется проводить фильтрованием через колонку с силикагелем.

Анализ фракций, содержащих непредельные углеводороды, это определение непредельных углеводородов по бромному или иодному числу, а суммы непредельных и ароматических - сернокислотным или криоскопическим методом. По разности узнается содержание ароматических углеводородов. В предельном остатке нафтеновые и парафиновые углеводороды определяются любым физическим методом. При анализе бензина, содержащего непредельные углеводороды, на индивидуальной углеводородный состав предложена следующая схема, сочетающая ректификацию и хроматографию:

- 1) Ректификация на фракции: н. к. - 100, 100-120, 120-150 °С.
- 2) Жидкостная хроматография фракций 100-120 и 120-150 °С с выделением из каждой фракций парафино-нафтеновой части, непредельных и ароматических углеводородов. Суть этого метода заключается в адсорбционном разделении пробы на силикагеле в присутствии индикатора, состоящего из смеси красителей. Эти красители при ультрафиолетовом освещении показывают границы раздела зон в хроматографической колонке указанных групп углеводородов, что гарантирует их более четкое разделение.
- 3) Газожидкостная хроматография на капиллярных колонках высотой до 100 м фракции н. к. – 100 °С и всех групп углеводородов, выделенных из других двух фракций.

Химический состав фракций нефти, перегоняющейся выше 300 °С, очень сложен. Помимо высокомолекулярных углеводородов в масляных фракциях присутствуют кислородные, сернистые, смолистые вещества, а

также твердые парафины. Комбинируя различные способы разделения, прежде всего, отделяют твердые парафины и смолистые вещества. Дальнейшее разделение на более узкие фракции возможно путем вакуумной разгонки, адсорбции на различных сорбентах и другими методами. Полученные тем или иным путем узкие фракции подвергают затем детальному исследованию. Определяют их элементарный состав, молекулярную массу, плотность, показатель преломления, вязкость, анилиновую точку, температуру застывания. По молекулярной массе и элементному составу выводят эмпирические формулы углеводородных рядов. Рассчитывают удельную фракцию и коэффициент (*интерцепт?*) рефракции.

По всем этим данным, а также путем сравнения с физическими константами синтезированных индивидуальных углеводородов в ряде случаев удается установить типы молекул и примерные соотношения их в исследуемой фракции. Для детального изучения масляных фракций более доступны групповой хроматографический и структурно-групповой анализы. Когда говорят о групповом составе масляных фракций, то имеют в виду лишь те группы органических веществ с более или менее общими свойствами, которые удается отделять друг от друга путем избирательной адсорбции на некоторых адсорбентах.

Для анализа высококипящих фракций применяется жидкостная адсорбционная хроматография. В качестве сорбентов используется силикагели марки АКС, активная окись алюминия и активированный уголь. На силикагеле метанонафтенная часть хорошо отделяется от ароматических углеводородов, а последние - от смолистых веществ. Сернистые соединения сорбируются в основном вместе с ароматическими фракциями. На активированном угле из метанонафтеновой фракции можно дополнительно отделить нормальные парафиновые углеводороды. Десорбция отдельных групп компонентов масляных фракций проводится последовательно:

- 1) растворителем типа легкого деароматизированного бензина для отмывки метанонафтенной фракции;
- 2) бензолом для десорбции ароматических углеводородов;
- 3) спирто-бензольной смесью или ацетоном для десорбции смолистых веществ.

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

Применяются и другие модификации хроматографического анализа, например, на колонках с двойным сорбентом. Идея структурно-группового, или кольцевого, анализа состоит в том, что разнообразная смесь гибридных углеводородов исследуемой фракции представляется как бы в виде одной усредненной молекулы, свойства которой определяются соотношением нафтеновых и бензольных циклов и парафиновых цепей. Иначе говоря, на основании структурно-группового анализа можно судить лишь об относительном содержании отдельных структурных элементов, но не о количестве отдельных групп углеводородов в исследуемой фракции.

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

Фактический материал, получаемый в результате всестороннего исследования сырой нефти и ее погонов, дает возможность проводить проектно-производственную оценку нефти данного месторождения и заранее судить о качестве и эксплуатационных особенностях тех или иных нефтепродуктов, которые намечено получать из данной нефти. Материалы

исследования также необходимы при проектировании нефтеперерабатывающих заводов и установок.

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

- выделение растворенных газов и низкокипящих углеводородов (до C<sub>5</sub>) и анализ их с помощью хроматографического метода;
- определение физико-химических показателей по действующим ГОСТам (плотности, вязкости, температуры вспышки, температуры застывания, коксуемости, золы, молекулярной массы);
- определение количественного содержания парафина, серы, нейтральных смол, асфальтенов, нафтеновых кислот и фенолов;
- определение состава золы;
- разгонка нефти в стандартном аппарате по ГОСТу;
- перегонка нефти на аппарате АРН-2, снабженном ректификационной колонкой эффективности в 22 теоретические тарелки;
- однократное испарение нефти при разных температурах;
- групповой анализ бензиновой фракций анилиновым методом;
- определение углеводородного состава бензиновой фракции методом газожидкостной хроматографии;
- определение содержания нормальных алканов в бензиновой фракции при помощи молекулярных сит;
- определение содержания индивидуальных ароматических углеводородов состава C<sub>8</sub> с помощью ультрафиолетовой спектроскопии;
- анализ фракций, выкипающих выше 200 °С методом жидкостной адсорбционной хроматографии;
- структурно-групповой анализ 50-градусных керосино-газойлевых и масляных фракций по методу показатель преломления - плотность, молекулярная масса;
- определение потенциального содержания базовых дистиллятных и остаточных масел;

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

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

К важнейшим показателям, характеризующим электрические свойства нефтепродуктов, относятся электропроводность, электровозбудимость, диэлектрическая проницаемость, диэлектрическая прочность и тангенс угла диэлектрических потерь. Чистые нефтепродукты - плохие проводники электрического тока, поэтому их применяют в качестве электроизолирующих материалов для кабелей трансформаторов и т.д. Электропроводность жидких нефтепродуктов зависит от содержания влаги, посторонних примесей, а также от температуры. По оптическим свойствам нефтей и нефтепродуктов можно косвенно судить о содержании в них асфальто-смолистых веществ, о глубине очистки нефтепродуктов, о возрасте и происхождении нефти и т.д. К оптическим свойствам нефтепродуктов относятся цвет, лучепреломление и оптическая активность.

Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов показывает содержание в них различных фракций, выкипающих в определенных температурных пределах. Этот показатель имеет большое

практическое значение. По фракционному составу нефти судят о том, какие нефтепродукты и в каких количествах можно из нее выделить. Фракционный состав бензинов характеризует их испаряемость. Температура выкипания 10% бензина показывает возможность запуска двигателя при низких температурах; температура выкипания 50% - скорость прогрева двигателя и перехода на меньшее или большее число оборотов и т.д. Для определения фракционного состава нефтей и нефтяных фракций в лабораторной практике распространены следующие методы перегонки:

- 1) низкотемпературная ректификация - для сжиженных газов и фракций, кипящих при температуре ниже 20 °С;
- 2) среднетемпературная перегонка - для нефтепродуктов, выкипающих до 350 °С;
- 3) вакуумная перегонка для жидкостей, выкипающих выше 350 °С;
- 4) молекулярная дистилляция - для высокомолекулярных веществ (например, смол);
- 5) перегонка методом однократного испарения.

#### *ЛЕКЦИЯ №4.*

##### **КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Важнейшие требования к топливам и маслам и их свойства.

Ассортимент товарных нефтепродуктов, получаемых в результате переработки нефтей, определяется многими техническими и экономическими факторами. Среди них главную роль играют структура потребления нефтепродуктов и требования, предъявляемые к их качеству, а также состав и свойства намечаемых к переработке нефтей. Существенную помощь при выборе оптимального варианта нефтепереработки оказывает всесторонняя классификация нефтей.

*Химическая классификация нефтей.* Горное бюро США разработало форму для классификации нефтей, базирующуюся на взаимосвязи между их

плотностью и углеводородным составом. По этому методу было установлено семь типов нефтей:

- 1) парафинового;
- 2) парафино-промежуточного;
- 3) промежуточно-парафинового;
- 4) промежуточного;
- 5) промежуточно-нафтового;
- 6) нафто-промежуточного;
- 7) нафтового основания.

Эта классификация несколько условна и не отражает подлинной химической природы нефтей. Классификация ГрозНИИ: По этой классификации различают нефти шести типов:

- 1) парафиновые,
- 2) парафино-нафтовые;
- 3) нафтовые;
- 4) парафино-ароматические;
- 5) нафто-ароматические;
- 6) ароматические.

Эта классификация точнее отражает истинный химический состав нефтей.

*Технологическая классификация.* В основу этого метода положено содержание серы в нефтях и светлых нефтепродуктах, выход фракций, выкипающих до 350 °С, потенциальное содержание, а также индекс вязкости базовых масел и содержание парафина в нефтях.

По содержанию серы нефти делятся на три класса: 1-малосернистые (не выше 5%); 2-сернистые (от 0,5 до 2%); 3-высокосернистые (выше 2%). По содержанию фракции до 350 °С нефти делятся на три типа: Т1 - не менее 45%; Т2 - 30÷45%; Т3 - менее 30%.

В зависимости от суммарного содержания дистиллятных и остаточных базовых масел делятся на четыре группы: М1-не менее 25% в расчете на

нефть; М2-15 ÷25% в расчете на нефть и не менее 45% в расчете на мазут;  
М3-15÷25% в расчете на нефть и 30÷45% в расчете на мазут.

По величине индекса вязкости базовых масел классификацией предусмотрены две подгруппы нефтей: Н1-индекс вязкости выше 85; Н2-индекс вязкости 40÷85.

По содержанию парафина различают нефти трех видов: П1-малопарафиновые (не выше 1,5%); П2-парафиновые (1,5÷6%); П3 - высокопарафиновые (более 6%).

Используя эту классификацию, для любой промышленной нефти можно составить шифр. По шифру нефти легко составить представление о наиболее рациональных путях ее переработки и о возможности замены ею ранее применявшейся нефти в данном технологическом процессе.

Основное количество нефтепродуктов используется в народном хозяйстве в качестве горючих и смазочных материалов. Относительно малая доля нефтяного сырья расходуется на производство битумов, используемых в дорожных и кровельных покрытиях, сажи, электродного кокса, твердых парафинов и разного рода растворителей, и еще меньшая - в промышленности тяжелого органического синтеза для производства пластмасс, синтетического волокна, каучука, моющих веществ, удобрений и т.д.

В соответствии с этим различают следующие группы нефтепродуктов:

- 1) топлива,
- 2) осветительные керосины;
- 3) растворители и высокооктановые добавки;
- 4) нефтяные масла;
- 5) парафины, церезины, вазелины;
- 6) нефтяные битумы;
- 7) прочие нефтепродукты.

В зависимости от областей применения различают топлива:

- 1) карбюраторные (авиационные, автомобильные бензины и тракторные топлива);
- 2) реактивные;
- 3) дизельные;
- 4) газотурбинные;
- 5) котельные.

В качестве карбюраторных топлив применяются низко - и среднекипящие фракции нефтей (бензиновые, лигроиновые, керосиновые), сжиженные углеводородные газы, а также легкие продукты вторичной переработки нефти и газа.

*Авиационные бензины* представляют собой смеси бензиновых фракций прямой перегонки, каталитического крекинга и риформинга (базовые бензины) с высокооктановыми компонентами и присадками. К числу высокооктановых компонентов относятся: индивидуальные углеводороды изостроения (изооктан, изопентан); продукты алкилирования изобутана и бензола непредельными углеводородами (алкилбензины и алкилбензолы). В качестве присадок применяют: для повышения октанового числа - тетраэтилсвинец (не более 3,3 г/кг бензина), который вводится в топливо в виде этиловой жидкости, и для удлинения срока хранения - антиокислители. Авиационные бензины окрашивают в яркие цвета оранжевый, зеленый и желтый, что свидетельствует о наличии в топливе ядовитой этиловой жидкости.

*Автомобильные бензины* выпускаются промышленностью пяти марок. Цифры, входящие в марку бензина, означают октановое число по моторному методу, для АИ-93 и АИ-98 - по исследовательскому методу. Современные автомобильные бензины предусматриваются двух видов: летние и зимние. Их готовят из бензиновых фракций продуктов каталитического крекинга и риформинга, частично термического крекинга, реже прямой перегонки. Бензин А-72 не содержит антидетонатора. Во все остальные сорта вводят тетраэтилсвинец в виде этиловой жидкости.

Важнейшими показателями качества авиационных и автомобильных бензинов являются: стойкость против детонации, фракционный состав и испаряемость, давление насыщенных паров, химическая стабильность, т.е. стойкость против окисления кислородом воздуха. Стойкость бензинов против детонации характеризуется октановыми числами. В настоящее время выпускаются автомобильные бензины с октановыми числами по моторному методу от 66 до 89. В дальнейшем требования к детонационной стойкости бензинов будут повышаться в связи с увеличением степени сжатия в карбюраторных двигателях.

*Тракторные карбюраторные топлива* - лигроины и керосины - характеризуются теми же константами, что и автомобильные бензины, т.е. октановым числом, фракционным составом, содержанием фактических смол и т.д.

*Реактивные топлива.* Для обеспечения надежной и безотказной работы двигателей реактивные топлива должны удовлетворять следующим требованиям: свободно прокачиваться по системе питания при высоких и низких температурах; полностью испаряться и воспламеняться в широких пределах состава топливной смеси; устойчиво, полно и с высокой скоростью сгорать без образования нагаров; иметь высокую теплоту сгорания; не корродировать детали топливной системы. Помимо этого реактивные топлива должны обладать высокой термоокислительной стабильностью, температура начала их кипения должна быть выше температуры возможного нагрева топлива в полете. Перечисленным выше требованиям удовлетворяют авиакеросины - нефтяные фракции прямой перегонки. Фракционный состав авиакеросинов зависит от химического состава исходной нефти. Авиационные керосины должны иметь конец кипения не выше 250 °С. Снижение конца кипения приводит к уменьшению выхода фракции авиакеросина, а, следовательно, снижает его ресурсы. Повысить ресурсы можно либо путем расширения фракционного состава, т.е. включению в

авиакеросин бензиновой фракции, либо за счет использования аналогичных фракций, получаемых при вторичных процессах переработки нефтей.

*Дизельные топлива.* В производстве дизельных топлив для быстроходных двигателей используются средние (200-350 °С) фракции нефтей; для стационарных судовых (тихоходных) двигателей - тяжелые соляровые дистилляты, мазуты и отбензиненные нефти. Полнота сгорания и экономичность использования дизтоплива определяются числом оборотов двигателя. Для быстроходных дизелей требуются топлива, состоящие из низкомолекулярных, преимущественно парафиновых углеводородов. Таким топливом являются керосиновые фракции парафинистых нефтей. Тихоходные стационарные дизели могут работать на высококипящих тяжелых фракциях нефтей.

*Газотурбинные топлива.* Наиболее экономичны и доступны среди различных видов газотурбинных топлив в настоящее время мазуты и газойлевые фракции вторичных процессов переработки нефти. Одним из важнейших требований к ГТТ считается отсутствие коррозионной агрессивности их по отношению к металлам газовых турбин. Наиболее коррозионно-агрессивными элементами являются ванадий, натрий и сера. Для снижения коррозии в топливо добавляют магниевые и цинковые присадки.

*Котельные топлива.* Жидкие котельные топлива применяются для отопления паровых котлов тепловых электростанций, судовых установок, паровозов и промышленных печей. В качестве котельного топлива используют в основном крекинг-остатки и в меньшей мере мазуты прямой перегонки нефти и тяжелые высокосмолистые нефти. По назначению котельные топлива делятся на мазуты флотские, топочные и топливо для промышленных печей.

*Осветительные керосины.* От керосина, сжигаемого в лампах для освещения и в керосинках, требуется, чтобы он легко поднимался по фитилю, давал яркое пламя и сгорал без копоти и нагара. Осветительную и

нагарообразующую способности керосина в лаборатории оценивают при помощи стандартной фитильной лампы по максимальной высоте (в мм) некоптящего пламени. По стандарту высота некоптящего пламени должна быть не менее 20 мм. Ароматические углеводороды, сернистые и азотистые соединения снижают качество осветительного керосина, а парафиновые углеводороды, наоборот повышают его.

*Растворители и высокооктановые добавки.* К растворителям, вырабатываемым нефтяной промышленностью, относятся бензины: БР-1, растворитель для лакокрасочной промышленности (уайт-спирит) и экстракционный, а также петролейный эфир и бензол. Бензин БР-1 применяется в резиновой промышленности в качестве растворителя каучука для приготовления резинового клея. Он отличается узким фракционным составом и ограниченным содержанием ароматических углеводородов. Уайт-спирит служит растворителем в лакокрасочном производстве, частично заменяя скипидар. Экстракционный бензин применяется для извлечения масла из семян и в других процессах экстракции.

Высокооктановые компоненты авиационных топлив, вырабатываемые нефтяной промышленностью, включают в основном продукты алкилирования изобутана бутиленами и бензола пропиленом. Наряду с этим в качестве компонентов бензина, повышающих его октановое число, применяют смесь бензола, толуола и ксилола (пиробензол), изопентан, технический изооктан.

*Нефтяные масла.* По химическому составу нефтяные масла представляют собой смеси высокомолекулярных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с некоторой примесью смолистых и асфальтообразных веществ. Масла получают различными способами из высококипящих фракций нефти. По способу выделения из нефтей различают дистиллятные, остаточные и смешанные нефтяные масла. По методу обработки сырья масла делятся на выщелоченные, кислотно-щелочной очистки, кислотно-контактной очистки, селективной очистки, адсорбционной

очистки и гидроочистки. Выбор метода очистки сырья определяется его химическим составом, требованиями к качеству масла и экономической целесообразностью. По областям применения масла подразделяются на смазочные: моторные (для двигателей внутреннего сгорания); индустриальные (для промышленного оборудования); цилиндрические; масла специального назначения - турбинные, компрессорные, трансмиссионные, электроизоляционные, гидравлические, "белые" и т.д. К моторным маслам относятся авиационные, автомобильные и дизельные. Авиационные масла получают из дистиллятов и остатков от перегонки отборных масляных нефтей путем селективной очистки и депарафинизации, реже кислотно-контактной очистки. В поршневых и реактивных двигателях авиационные масла работают в условиях высоких температур и нагрузок. Предусматривается производство зимних и летних масел, отличающихся уровнем вязкости и температурой застывания. Автомобильные масла применяются для смазки карбюраторных двигателей автомобилей, тракторов и мотоциклов. Эти масла получают из дистиллятов и смесей дистиллятов с остаточными компонентами путем кислотной и селективной очистки. По условиям эксплуатации предусмотрены зимние и летние масла. Дизельные масла предназначены для смазки быстроходных и тихоходных дизелей. Индустриальные масла: легкие индустриальные масла применяются для смазки машин и механизмов, работающих с малой нагрузкой и большим числом оборотов. Основными параметрами, характеризующими эту группу масел, являются вязкость, температура застывания (от +5 до - 25 °С), отсутствие кислот и щелочей. Исходным сырьем для производства легких индустриальных масел служат соляровые дистилляты беспарафиновых нефтей. К средним индустриальным маслам относятся веретенные и машинные масла вязкостью при 50 °С от 10 до 58 сСт и температурой застывания от - 30 до - 10 °С. Они предназначены для металлообрабатывающих станков, вентиляторов и т.д. Тяжелые индустриальные масла служат для смазки прокатного, кранового, кузнечно-

прессового оборудования и т.д. Цилиндровые масла применяют для смазки цилиндров поршневых паровых машин, работающих на насыщенном или перегретом водяном паре. Турбинные масла предназначаются для смазки и охлаждения подшипников паровых и водяных турбин и генераторов электрического тока. Сырьем для получения их служат дистилляты нефтей, очищенные кислотно-контактным способом. Компрессорные масла служат для смазки цилиндров и клапанов, для уплотнения штока поршневых и ротационных компрессоров, воздуходувок, холодных машин. Эти масла должны быть стойкими против окисления и иметь низкую температуру застывания.

*Вазелины* представляют собой мазеобразные вещества с температурой плавления 37-52 °С. Различают естественные, искусственные, медицинские и технические вазелины. Естественные вазелины получают из концентратов парафинистых мазутов очисткой их серной кислотой и отбеливающими глинами. Искусственные вазелины представляют собой композиции из минерального масла и парафина. Медицинский вазелин получают смешением белого церезина и парафина с парфюмерным маслом; а технический - парафина или петролатума с машинным (легким индустриальным) маслом.

*Нефтяные битумы* - это высокосмолистые или твердые нефтепродукты, получаемые из тяжелых остатков от перегонки нефти. По способу производства различают нефтяные битумы двух типов: остаточные и окисленные. Остаточные нефтяные битумы получают как остатки при глубоковакуумной перегонке смолистых нефтей. Окисленные нефтяные битумы вырабатываются окислением остатков от вакуумной перегонки мазутов путем продувки их воздухом при высоких температурах. Нефтяные битумы применяются в различных отраслях промышленности: в производстве кровельных материалов на бумажной основе, при закреплении берегов водоемов и сыпучих дюн, в судостроении и т.д. Однако основное количество нефтяных битумов потребляется для строительства и ремонта

дорог. Здесь их применяют в трех видах: твердом, разжиженном и в виде битумных эмульсий. В зависимости от характера растворителя различают соответственно быстро, средне и медленно затвердевающие битумы. Важнейшее назначение битума в дорожных покрытиях - быть прочным вяжущим материалом, цементирующим гранулы каменного наполнителя сообщать дорожному покрытию прочность и стабильность.

#### Прочие нефтепродукты.

*Органические (нефтяные) кислоты и их соли.* Выпариванием воды из щелочных отходов очистки керосиновых, соляровых и других маловязких дистиллятов нефтей и высоливанием раствором NaCl получают натриевые соли нафтеновых кислот - мылонафт. Он применяется в кожевенной промышленности, для дезинфекции, в качестве эмульгатора в процессах приготовления разного рода эмульсий в текстильной промышленности при окрашивании.

*Нефтяной кокс* получают при коксовании нефтяного сырья в коксовых кубах, не обогреваемых камерах и в аппаратах с движущимся теплоносителем. Исходным сырьем для этого процесса является нефтяные остатки: гудрон, мазут, крекинг-остаток. В меньшем количестве используются тяжелых ароматизированные дистилляты пиролиза, каталитического крекинга. Важнейшими показателями качества кокса являются содержание серы и зольность, которые зависят от состава перерабатываемой нефти (остатка). Нефтяной кокс - ценный углеродистый материал, используемый для изготовления электродной продукции, применяемой для выплавки алюминия и высококачественных сталей, используется как конструкционный материал для изготовления химической аппаратуры и оборудования, в том числе для футеровки атомных реакторов, также используется в качестве топлива.

*Сажа* представляет собой твердый тонкодисперсный углеродистый продукт неполного сгорания или термического распада углеводородов. Источником золы в составе сажи является вода, используемая для

охлаждения горючих частиц сажи при ее производстве и грануляции. Сажу характеризуют средним диаметром частиц, удельной поверхностью, количеством адсорбируемого масла, содержанием летучих веществ и т.д. Основным сырьем для производства сажи являются жидкие нефтепродукты, а также природные и попутные газы и газы нефтепереработки. Сажа применяется также для изготовления типографских красок, копировальной бумаги, карандашей, изоляционных материалов.

*Пластичные (консистентные) смазки* представляют собой пластические коллоидные системы. Это особый класс смазочных материалов,готавливаемых путем введения в смазочные масла специальных, твердых загустителей, ограничивающих их текучесть. Большинство этих смазок в широком интервале температур ведет себя как твердые упругие тела. В качестве основы при производстве консистентных смазок применяют нефтяные и синтетические масла. Основная масса консистентных смазок получается на кальциевых, натриевых, алюминиевых и литиевых мылах. Консистентные смазки разделяются на два основных типа - *антифрикционные и предохранительные*. Первые применяются как смазочные материалы, вторые - как средства, предохраняющие поверхности металлоизделий от коррозии. Из антифрикционных смазок наиболее широко применяются солидолы различных марок; из предохранительных - технические вазелины, представляющие собой загущенные петролатумом минеральные масла средней вязкости.

## ***ЛЕКЦИЯ №5.***

### ***ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОВАРНЫХ ТОПЛИВ***

Товарные бензины получают смешением (компаундированием) бензиновых фракций, получаемых различными процессами переработки нефти. Смешение компонентов позволяет получить товарный продукт необходимого качества, рационально использовать свойства каждого компонента и ресурсы бензиновых фракций.

Количество и качество компонентов, применяемых для приготовления товарных автомобильных бензинов, существенно различаются. Даже бензины одной марки, выработанные одним заводом в разное время, могут отличаться по компонентному составу в связи с проведением планово-предупредительных ремонтов отдельных установок, изменением программы завода по выпуску продуктов и т.д.

В настоящее время на НПЗ производят автомобильные бензины марок а-66, а-72, а-76, аи-93 и АИ-98. Кроме того, по специальным техническим условиям в небольшом количестве производят бензин "экстра", который иногда обозначают как АИ-95. Такое обилие марок товарных бензинов связано с разнообразием требований двигателей автомобилей, находящихся в эксплуатации. Тогда как в большинстве стран мира выпускают две марки автомобильного бензина: регулятор и премия. Еще одна марка выпускается в небольшом количестве - бензин "супер" для специальных автомобилей.

Современные бензины готовят компаундированием компонентов, полученных путем прямой перегонки, термического крекинга, каталитического крекинга и риформинга, коксования, гидрокрекинга, алкилирования, полимеризации, изомеризации и др. процессов переработки нефти и газа. Чаще всего соотношение компонентов в товарных бензинах определяется их детонационной стойкостью, иногда - требованиями к фракционному составу, содержанию серы, химической стабильности и т.д.

В бензинах прямой перегонки нефти, как правило, содержится много слаборазветвленных парафиновых углеводородов с низкой детонационной стойкостью, т.е. с небольшим октановым числом. Лишь из некоторых "отборных" нефтей можно получить бензин прямой перегонки с октановым числом около 70. Однако ресурсы таких нефтей весьма ограничены, а их независимая от других нефтей переработка на заводах сопряжена со значительными трудностями. С понижением температуры конца кипения бензинов прямой перегонки их детонационная стойкость повышается.

В бензинах термического крекинга велико содержание непредельных углеводородов, детонационная стойкость которых выше, чем у нормальных парафинов, поэтому октановое число бензинов термического крекинга обычно больше, чем у бензинов прямой перегонки из тех же нефтей. А бензины каталитического крекинга имеют более высокую детонационную стойкость, чем бензины термического крекинга, благодаря увеличенному содержанию в них ароматических и парафиновых углеводородов изостроения. Бензины каталитического риформинга имеют высокое октановое число из-за большого содержания ароматических углеводородов (70%). В качестве компонента товарных бензинов используют как бензины риформинга целиком, так и их отдельные фракции, остающиеся после извлечения из платформата индивидуальных ароматических углеводородов.

Детонационная стойкость смеси различных компонентов бензинов не всегда подчиняется закону аддитивности. Эту особенность следует учитывать, особенно при смешении базовых бензинов с ароматическими углеводородами. В настоящее время при получении товарных бензинов различных марок на НПЗ наиболее часто применяют следующие рецептуры: Бензин А-66 готовят компаундированием в основном двух компонентов - бензинов прямой перегонки и термического крекинга. На некоторых заводах в небольшом количестве добавляют компоненты, полученные каталитическими процессами. Бензин А-72 готовят с вовлечением большого количества компонентов каталитических процессов в основном каталитического крекинга и риформинга обычного режима. Бензин А-76 является, по существу, бензином А-72 с добавлением этиловой жидкости. При получении бензина А-76 в неэтилированном виде состав его изменяют: несколько увеличивают долю компонентов каталитических процессов, иногда используют бензин платформинга жесткого режима, либо его фракции. Бензин АИ-93 получают на базе бензина платформинга жесткого режима. Для обеспечения требований по фракционному составу в него добавляют небольшое количество узких фракций бензинов прямой

перегонки, продуктов алкилирования и изомеризации. Бензин АИ-98 можно производить, добавляя этиловую жидкость в неэтилированный бензин АИ-93. В неэтилированном виде бензин АИ-98 получать очень трудно, так как требуется большое количество алкилата, изомеризата и других высокооктановых компонентов.

По фракционному составу и давлению насыщенных паров все автомобильные бензины делят на летние и зимние. Зимние бензины рассчитаны на всесоюзное применение в северных и северо-восточных районах страны. Они позволяют осуществить пуск холодного двигателя без предварительного разогрева до температуры воздуха - 300 С и избежать образования паровых пробок в системе питания до температуры воздуха +300 С. Летние бензины рассчитаны на всесоюзное применение в южных районах страны. При использовании летнего бензина паровые пробки могут возникать при температуре воздуха выше 45-500 С, а пуск холодного двигателя возможен до температуры воздуха - 100 С.

Для приготовления зимних сортов бензина на НПЗ используют специальные легкокипящие компоненты - бутан-бутиленовую фракцию, газовый бензин, технический изопентан и т.д.

Для улучшения пусковых свойств бензинов весьма эффективна смесь бутанов, однако при этом резко увеличивается склонность бензина к образованию паровых пробок. Поэтому общее содержание бутанов в товарных бензинах не должно превышать 10%. Вводить в зимние сорта товарных бензинов газовый бензин с точки зрения пусковых свойств более эффективно, чем технический изопентан, однако последний целесообразно использовать в качестве низкокипящего компонента для повышения октанового числа товарного бензина.

Авиационные бензины производят в начальных количествах, так как поршневые двигатели используют в настоящее время в авиации очень ограниченно. Авиабензины выпускаются 4 марок: Б-100/130 (где 100 - октановое число по моторному методу, 130 - сортность на богатой смеси); Б-

95/130, Б-91/115, Б-70. Бензин - 70 готовят прямой перегонкой некоторых индивидуальных нефтей, а также на базе бензинов платформинга после извлечения из них некоторых ароматических углеводородов. Все остальные авиационные бензины готовят на базе бензинов каталитического крекинга и риформинга. Содержание ТЭС в авиабензинах намного больше, чем в автомобильных. Давление насыщенных паров авиабензинов должно быть не менее 30 кПа, чтобы не образовались паровые пробки при пониженном давлении на высоте.

Топлива для реактивных двигателей принято делить на топлива для двигателей дозвуковой авиации. Такое деление связано с тем, что температурные условия использования топлив в этих двигателях существенно различаются. В сверхзвуковых самолетах топливо нагревается за счет аэродинамического нагрева всей конструкции самолета. При скорости полета, более чем в 2 раза превышающей скорость звука, топливо может нагреваться до 1800С. В настоящее время вырабатывают три марки реактивных топлив для двигателей дозвуковой авиации (Т-1, ТС-1, РТ) и две марки топлив для сверхзвуковой авиации (Т-8, Т-6). Топливо Т-1 - керосиновая фракция 150-3800 С прямой перегонки малосернистых нефтей. Из таких нефтей удастся получить топливо с температурой начала кристаллизации ниже - 600 С при высокой температуре кипения (2800 С). Топливо ТС-1 получают прямой перегонкой сернистых нефтей. Оно отличается от топлива Т-1 - более легким фракционным составом. Топлива Т-1 и ТС-1 являются наиболее массовыми, в условиях эксплуатации они взаимозаменяемы. Однако по ряду показателей они не полностью удовлетворяют требования авиационных двигателей. Поэтому разработано новое единое топливо для реактивных двигателей самолетов с дозвуковой скоростью полета - топливо РТ. Топливо РТ можно получать прямой перегонкой любых нефтей с применением процесса гидроочистки. Топливо отличается высокой термической стабильностью, малым содержанием серы, содержит присадки для улучшения эксплуатационных свойств. Топливо Т-8

представляет собой керосиновую фракцию прямой перегонки из сернистых нефтей после гидроочистки, разработано специально для сверхзвукового самолета ТУ-144, отличается от РТ более высокой температурой начала перегонки, высокой термической стабильностью. Топливо Т-6 представляет собой газойлевую фракцию продуктов прямой перегонки или вторичных процессов, очень ценную и стабилизированную путем глубокого гидрирования.

Современное топливо для реактивных двигателей из сернистых нефтей должно представлять собой гидроочищенный дистиллят с низкой температурой начала кристаллизации, содержащий противоизносную, антиокислительную, защитную присадки. В такое топливо непосредственно в аэродромных условиях вводят еще присадку, предотвращающую образование льда при охлаждении.

Топлива для дизельных двигателей: все дизельные двигатели по требованиям к качеству топлив делят на быстроходные и тихоходные. Для быстроходных дизелей используют топлива более легкие, для тихоходных - более тяжелые. Топлива для быстроходных дизелей производят в наибольших количествах. В качестве топлив для этих дизелей (ДЗ, ДЛ, ДС) применяют фракции 180-3600 С прямой перегонки. В топлива З и Л разрешено добавлять не более 20% газойля каталитического крекинга.

Цетановое число дизельных топлив зависит от их углеводородного состава: чем больше в топливе парафиновых углеводородов, тем выше его цетановое число; чем больше ароматических углеводородов, тем оно ниже. Цетановое число зависит также от фракционного состава топлива. Как правило, при облучении фракционного состава цетановое число понижается и наоборот. Наиболее эффективным средством повышения цетанового числа дизельных топлив является добавление присадок (до 1% изопропилнитрита). Одним из основных показателей качества дизельных топлив является общее содержание серы. В соответствии с требованиями содержание серы в товарных топливах должно быть не более 0,2-0,5%.

Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает два сорта (ДТ и ДМ) тяжелых высоковязких топлив для среднеоборотных и малооборотных дизелей. Эти топлива отличаются по вязкости, коксуемости и температуре застывания. Топливо ДТ предназначено для дизелей, не оборудованных системой подготовки топлива. Топливо ДМ можно использовать только в двигателях, имеющих систему подготовки топлива. Топлива ДТ и ДМ готовят на базе остаточных продуктов - мазутов, крекинг-мазутов, полугудронов и гудронов. В необходимых случаях для снижения вязкости в товарные топлива добавляют более легкие продукты: соляровый дистиллят прямой перегонки, каталитический газойль, продукты замедленного коксования, термического крекинга и т.д.

Топлива для газотурбинных двигателей: Газотурбинные двигатели имеют ряд преимуществ перед двигателями других типов, поэтому быстро распространяются в качестве силовых агрегатов во многих видах техники. Главным достоинством этих двигателей является возможность получения большой мощности в одном агрегате, т.к. эти двигатели имеют малые габариты и малый вес на единицу мощности. Газотурбинный двигатель может работать на топливе любого вида - газообразном, жидком, твердом и пылевидном. Однако транспортные газотурбинные двигатели рассчитывают на использование жидких топлив. Наиболее совершенные газотурбинные двигатели с высокими параметрами (мощностью, температурой газов и т.д.) устанавливают на самолетах, и в качестве топлив для них используют керосиновые фракции прямой перегонки нефтей. На многих кораблях, некоторых перекачивающих станциях, небольших электростанциях используют газотурбинные установки, рассчитанные на топлива для быстроходных двигателей. Однако возможность и целесообразность использования газовой турбины во многих случаях оценивается доступностью и стоимостью применяемого топлива. В качестве топлив для ГТУ предложено использовать дистилляты вторичного происхождения - замедленного коксования и термического крекинга. Недостатком таких

топлив является повышенное содержание по сравнению с дизельным топливом ароматических и непредельных углеводородов и смол. В условиях хранения и особенно при нагреве они окисляются с образованием высокосмолистых отложений. Производство дешевых топлив для газотурбинных установок является актуальной проблемой нефтепереработки.

Топлива для котельных установок: Во многих областях техники в качестве силовых агрегатов используют паротурбинные установки. В качестве топлива для судовых и стационарных котельных установок используют жидкие остаточные продукты различных процессов переработки нефти. Жидкое котельное топливо имеет ряд преимуществ перед твердыми топливами: большая теплота сгорания, высокая скорость и большая полнота сгорания, небольшое содержание балласта (воды и золы), удобства транспортирования и хранения. Жидкие тяжелые нефтяные топлива (мазуты) выпускают шести марок: мазуты флотские Ф5 и Ф12, мазуты топочные 40, 100, 200 и топливо МП для мартеновских печей. Флотские мазуты Ф5 и Ф12 предназначены для котельных установок кораблей морского флота. Мазут Ф5 получают из продуктов прямой перегонки сернистых нефтей (60-70% мазута и 30-40% газойлевых фракций). Допускается содержание в нем до 22% керосиногазойлевых фракций термического и каталитического крекинга. Мазут Ф12 представляет собой смесь продуктов переработки малосернистых нефтей (60-70% мазута прямой перегонки, около 10% газойлевых фракций и 20-30% крекинга-остатка). Топочный мазут 40 применяют для паротурбинных установок кораблей; мазуты 100 и 200 - в стационарных котельных установках и промышленных печах. Топочные мазуты представляют собой тяжелые крекинг-остатки, а также смеси их с мазутами прямой перегонки. При получении мазута марки 200 иногда используют гудрон. Топочные мазуты по сравнению с флотскими имеют большие вязкость и зольность, содержат больше серы, смолистых веществ и воды.

## *ЛЕКЦИЯ №6.*

### *ОБЕЗВОЖИВАНИЕ И ОБЕССОЛИВАНИЕ НЕФТЕЙ*

Добываемая из недр земли нефть, помимо растворенных в ней газов, содержит некоторое количество примесей - частицы песка, глины, кристаллы солей и воду. Содержание твердых частиц в неочищенной нефти обычно не превышает 1,5%, а количество воды может изменяться в широких пределах. С увеличением продолжительности эксплуатации месторождения возрастает обводнение нефтяного пласта и содержание воды в добываемой нефти. В некоторых старых скважинах жидкость, получаемая из пласта, содержит 90% воды и только 10% нефти. Для перекачки по магистральным нефтепроводам принимают нефть, содержащую не более 1% воды. В нефти, поступающей на переработку, должно быть не более 0,3% воды.

Присутствие в нефти механических примесей затрудняет ее транспортирование по трубопроводам и переработку, вызывая эрозию внутренних поверхностей труб нефтепроводов и образование отложений в теплообменниках, печах и холодильниках, что приводит к снижению коэффициента теплопередачи, повышает зольность остатков от перегонки нефти (мазутов и гудронов), содействует образованию стойких эмульсий.

Растворенные в воде и находящиеся в виде кристаллов в нефти соли ведут себя различно. Хлористый натрий почти не гидролизуются. Хлористый кальций в соответствующих условиях может гидролизироваться в количестве до 10% с образованием  $\text{HCl}$ . Хлористый магний гидролизуются на 90%, причем гидролиз протекает и при низких температурах. Поэтому соли могут быть причиной коррозии нефтяной аппаратуры. Содержание солей в нефти, поставляемой на НПЗ, должно быть не более 50 мг/л, а в нефти, направляемой на перегонку - не более 5 мг/л. От основного количества воды и твердых частиц нефти освобождают путем отстаивания в резервуарах на холоду или при подогреве. Окончательно их обезвоживают и обессоливают на специальных установках.

Вода и нефть часто образуют трудно разделяемую нефтяную эмульсию. В общем случае эмульсия есть система из двух взаимно нерастворимых жидкостей, в которых одна распределена в другой во взвешенном состоянии в виде мельчайших капель. Та жидкость, которая образует взвешенные капли, называется дисперсной фазой, а та, в которой взвешены капли - дисперсионной средой. Смолистые нефти, содержащие нафтеновые кислоты или сернистые соединения, отличаются большей склонностью к образованию эмульсий. Эмульгированию нефти способствует также интенсивное перемешивание ее с водой при добыче.

Различают два типа нефтяных эмульсий: нефть в воде или гидрофильная эмульсия, и вода в нефти, или гидрофобная эмульсия. В первом случае нефтяные капли образуют дисперсную фазу внутри водной среды, во втором - капли воды образуют дисперсную фазу в нефтяной среде. Образованию стойкой эмульсий предшествует понижение поверхностного натяжения на границе раздела фаз и создание вокруг частиц дисперсной фазы прочного адсорбционного слоя. Такие слои образуют в системе третьи вещества - эмульгаторы. Растворимые в воде (гидрофильные) эмульгаторы способствуют образованию эмульсий типа нефть в воде, а растворимые в нефтепродуктах (гидрофобные) - вода в нефти. Последний тип эмульсий чаще всего встречается в промышленной практике. К гидрофильным эмульгаторам относятся такие поверхностно-активные вещества, как щелочные мыла, желатин, крахмал. Гидрофобными являются хорошо растворимые в нефтепродуктах щелочноземельные соли органических кислот, смолы, а также мелкодисперсные частицы сажи, глины, окислов металлов и т.д., легче смачиваемые нефтью, чем водой. Введение в эмульсию данного типа эмульгатора, способствующего образованию эмульсии противоположного типа, облегчает ее расслоение. Гидрофильная эмульсия легко разрушается в воде, гидрофобная - в бензине или в бензоле.

Основными факторами, определяющими стойкость нефтяных эмульсий, являются физико-химические свойства нефти, степень

дисперсности (размер частиц), температура и время существования эмульсии. Чем выше плотность и вязкость нефти, тем устойчивее эмульсия. Степень дисперсности зависит от условий образования эмульсий, труднее поддаются разрушению мелкодисперсные эмульсии. Чем выше температура, тем менее устойчива нефтяная эмульсия. Эмульсии способны "стареть", т.е. повышать свою устойчивость со временем. Свежие эмульсии легче поддаются разрушению и поэтому обезвоживание и обессоливание нефтей необходимо проводить на промыслах.

Существуют три разновидности методов разрушения нефтяных эмульсий: механические, химические и электрические. Каждый из методов основан на слиянии и укрупнении капель воды, что способствует более интенсивному ее отстаиванию. Выбор одного из методов определяется главным образом типом нефтяной эмульсии и ее стойкостью.

К механическим способам разрушения эмульсий относятся отстаивание, центрифугирование и фильтрование.

Отстаивание применимо к свежим нестойким эмульсиям, способным расслаиваться на нефть и воду вследствие разности плотностей компонентов, составляющих эмульсию. При обезвоживании нефтей на промыслах для каждой эксплуатационной скважины или для группы их устанавливают аппарат для отстаивания воды от нефти - дегидратор - подогреватель в виде вертикальной емкости диаметром 1,5-2,0 м и высотой 4-5 м. В нижней части дегидратора вмонтирована газовая горелка, связанная с автоматическим регулятором температуры. Нефть обычно подогревают до 60°C. На нефтеперегонных установках нефть дополнительно подогревают для отделения воды до 120-160°C и отстаивание ведут под давлением 8-15 атм, не допуская испарения воды. Продолжительность процесса 2-3ч.

Центрифугирование: При этом вода и механические примеси выделяются из нефти под действием центробежной силы. Центробежная сила, а следовательно, и скорость отделения капель воды изменяются пропорционально радиусу вращения и квадрату числа оборотов ротора. В

промышленности применяются центрифуги и сепараторы с числом оборотов от 3500 до 50000 в минуту. Чем больше число оборотов, тем больше разделительная способность центрифуги, но меньше ее производительность. Малая пропускная способность центрифуг, а также высокие эксплуатационные затраты - основные причины ограниченного их применения для деэмульгирования нефтей.

Фильтрация основана на избирательном смачивании веществ различными жидкостями. Для обезвоживания нефтей фильтрацией может использоваться стекловата и стружка из осины, тополя и других несмолистых пород древесины. Мелкие частицы воды, прилипая к острым краям стружки или волокон стекловаты, соединяются в крупные капли, легко стекающие вниз. Фильтровальные колонны в основном применяют там, где нефтяные эмульсии уже разрушены, но капли воды все еще держатся во взвешенном состоянии и не оседают на дно. Эффективность фильтровальных колонн высокая. Существенным недостатком метода фильтрации являются сравнительно быстрая засоряемость фильтрующей поверхности механическими примесями и необходимость ее частой смены.

Химические методы: Разрушение нефтяных эмульсий в этом случае достигается применением поверхностно-активных веществ (ПАВ), действующих как деэмульгаторы. Разрушение нефтяных эмульсий может быть результатом: а) адсорбционного вытеснения действующего эмульгатора веществом с большой поверхностной активностью и меньшей прочностью адсорбционной пленки; б) образования эмульсии противоположного типа (инверсия фаз); в) растворения (разрушения) адсорбционной пленки в результате ее химической реакции с вводимым в систему деэмульгатором. При выборе деэмульгатора необходимо учитывать тип нефти (смолистая, парафинистая), содержание в ней воды, интенсивность перемешивания, температуру, стоимость препарата и т.д. Реагент, подобранный для данной эмульсии, эффективен только для нее и без предварительного исследования не может быть рекомендован для других эмульсий. Деэмульгаторы вводят в

отстойные резервуары, в трубопровод, связывающий сборный резервуар с обезвоживающей установкой, и непосредственно в нефтяные скважины. В последнем случае уменьшается возможность старения эмульсии.

Разрушение эмульсий химическими методами применяется в широких масштабах. Эти методы отличаются гибкостью и простотой. Лучшими деэмульгаторами считаются такие, которые эффективно разрушают эмульсию, расходуются в малых дозах, недефицитны, не корродируют аппаратуру, не изменяют свойств нефти, безвредны или легко извлекаются из сточных вод. Для ускорения химического деэмульгирования нефть предварительно подогревают.

По характеру действия на нефтяные эмульсии деэмульгаторы делятся на электролиты, неэлектролиты и коллоиды. К электролитам относятся некоторые минеральные и органические кислоты (соляная, серная, уксусная), щелочи (едкий натр, известь) и соли (поваренная соль, хлористый кальций, железный купорос, хлорное железо, нафтенат алюминия и т.д.).

Неэлектролиты, применяемые в качестве деэмульгаторов - это органические соединения, способные растворять защитную пленку эмульгатора, понижать вязкость нефти и тем самым способствовать осаждению частиц воды. К ним относятся бензол, сероуглерод, ацетон, спирты, фенол, эфиры, бензин и т.д. Неэлектролиты в промышленных условиях не применяются из-за их высокой стоимости. В группу деэмульгаторов - коллоидов входят поверхностно-активные вещества, способные преобразовывать исходную эмульсию в эмульсию противоположного типа, ослаблять и разрушать пленку эмульгатора. К таким веществам относятся ПАВ трех групп: анионактивные, катионактивные и неионогенные.

Электрические способы разрушения нефтяных эмульсий. Использование электрического поля для обезвоживания нефтей широко применяется на промыслах и НПЗ. При попадании нефтяной эмульсии в переменное электрическое поле частицы воды, заряженные отрицательно,

начинают передвигаться внутри элементарной капли, придавая ей грушевидную форму, острый конец которой обращен к положительно заряженному электроду. При перемене полярности электродов капля претерпевает новое изменение формы, вытягиваясь острым концом в противоположную сторону. Под действием сил притяжения отдельные капли, стремясь передвигаться в электрическом поле по направлению к положительному электроду, сталкиваются друг с другом и при достаточно высоком потенциале заряда наступает пробой оболочки диэлектрика, в результате чего мелкие капли воды укрупняются, что и облегчает их осаждение в электродегидраторе. Обезвоженная нефть поднимается и выводится сверху электродегидратора. Эмульгированная нефть после подогрева контактируется со свежей водой. К этой смеси добавляют деэмульгатор, после чего она поступает в два параллельно работающих электродегидратора. Здесь нефтяная эмульсия разрушается, вода выводится снизу в канализацию, а нефть сверху в отстойник. Обезвоженная и обессоленная нефть откачивается в промысловые нефтехранилища и далее в нефтепровод. При переработке нестойкой эмульсии процесс обезвоживания проводится в две ступени: I-термохимическая обработка; II-электрическая. При разрушении стойких эмульсий предусматривается трехступенчатая их обработка: I-термохимическая, II и III - электрическая. При двухступенчатой работе электродегидраторов в сочетании с термохимической обработкой степень обезвоживания и обессоливания нефтяных эмульсий достигает 98% и выше. Существуют несколько видов электродегидраторов:

- 1) цилиндрические электродегидраторы имеют небольшую производительность и поэтому для обессоливающей установки требуется сравнительно большое число параллельно включенных аппаратов, что усложняет их обслуживание. Более высокую производительность имеют сферические (шаровые) электродегидраторы. Однако шаровые электродегидраторы громоздки и требуют большого расхода металла. В настоящее время широкое распространение получили горизонтальные

электродегидраторы, которые допускают ведение процесса при температуре до 160°C и давлении до 18 атм. Установка имеет пропускную способность 7 млн. т. нефти в год. Обессоливание ведется с добавкой воды и деэмульгатора. Нефть из резервуара насосом прокачивается через систему теплообменников, последовательно работающие электродегидраторы. Одновременно в нефть подается горячая вода и деэмульгатор. Обессоливание протекает в электрическом поле напряжением 32-33 кВт при температуре 120-130°C и под давлением 8-10 атм. Обработанная нефть содержит 5-10 мг/л солей, что позволяет нефтеперегонной установке работать без остановки на ремонт не менее двух лет. Аппарат имеет диаметр 3,6 м, длину около 18 м. Электродегидраторы, предназначенные для высоких давлений и температур, аналогичны по конструкции, но оборудованы проходными и подвесными изоляторами для этих рабочих условий. В таком аппарате эмульсия обрабатывается последовательно в трех зонах. В первой зоне между нижним маточником и уровнем воды, происходит промывка эмульсии слоем воды, содержащей деэмульгатор, в результате чего отделяются наиболее крупные капли воды. Далее нефть, перемещаясь в вертикальном направлении, проходит вторую зону, расположенную между уровнем воды и плотностью нижнего электрода, подвергаясь воздействию слабого электрического поля. Затем она попадает в сильное электрическое поле третьей зоны, находящейся между двумя электродами. Различие в напряженности электрического поля позволяет в средней зоне обеспечить выделение из эмульсии более крупных частиц воды и разгрузить таким образом третью зону для выполнения наиболее сложной задачи - отделение мелких капель воды.

Сортировка и смешение нефтей. Нефти различных месторождений отличаются по своему химическому составу и товарным свойствам. Из некоторых нефтей можно получить без дополнительной обработки высокооктановый бензин; другие, содержат в большом количестве парафиновые углеводороды, являющиеся ценным нефтехимическим сырьем. Схема переработки нефти на заводе, выбор тех или иных технологических

процессов зависят от качества нефти. При переработке сернистых нефтей в состав завода включают установку по очистке продукции от серы, а при переработке парафинистых нефтей - установки депарафинизации.

Однако, отдельные сборы, хранение и перекачка нефтей в пределах месторождения с большим числом нефтяных пластов сильно осложняют нефтепромысловое хозяйство и требуют больших капиталовложений на сооружение огромного резервуарного парка и сложной сети нефтепроводов, поэтому близкие по физико-химическим и товарным свойствам нефти на промыслах смешивают и направляют на совместную переработку. Смешивать нефти рекомендуется после проведения комплекса исследовательских работ. Иначе может произойти обесценивание получаемой продукции. Например, если смешивать сернистую и малосернистую нефть, то не удастся получить малосернистый нефтяной кокс, являющийся особо ценным и дефицитным продуктом. Таким образом, по вопросу о сортировке нефтей можно сделать следующие выводы:

1) сортировке нефтей должно предшествовать глубокое и всестороннее исследование товарных свойств сырья и получаемых из него продуктов;

2) смешивать целесообразно лишь такие нефти, которые близки по физико-химическим свойствам;

3) недопустимо смешение нефтей, при котором теряются ценные свойства одного из компонентов из-за низкого качества другого компонента нефтесмеси;

4) смешение нефтей с различными свойствами допустимо лишь в тех случаях, когда оно приводит к облагораживанию смешанного сырья и производству нефтепродуктов, удовлетворяющих нормам без повышения затрат, применения дорогостоящих реагентов и сложных технологических процессов и приемов очистки.

## *Лекция №7.*

### ***БОРЬБА С ПОТЕРЯМИ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ И СТАБИЛИЗАЦИЯ НЕФТЕЙ***

При перемещении нефти от скважин до нефтезаводских емкостей из нее испаряются наиболее легкие компоненты (метан, этан, пропан и т.д., включая бензиновые фракции), которые безвозвратно теряются, если не принять специальных мер по герметизации емкостей и сбору выделяющихся газов и паров: Такие потери могут достигать 5% от нефти.

Следует, что при транспортировании от нефтепромыслового трапа до нефтеперерабатывающего завода из нефти потеряно 2,2% фракций, выкипающих до 100° С. Естественно, что чем дольше хранится нефть, тем больше теряется летучих компонентов. С другой стороны, если в нефти, поступающей на перегонку, содержатся газообразные углеводороды, то они отбираются вместе с бензином и он делается нестабильным, т.е. способным изменять свой фракционный состав при перекачке и хранении.

Поскольку потери летучих компонентов из нефти и нефтепродуктов в основном происходят в резервуарах, рассмотрим более подробно этот случай. При наполнении резервуара из него в атмосферу вытесняется некоторый объем воздуха, насыщенный парами углеводородов, выделившимися из нефти или нефтепродукта, поступающих в резервуар. Это явление известно под названием "большого дыхания" резервуара. Количество углеводородных газов и нефтяных паров, вытесняемых из резервуара при его заполнении, может быть определено по номограмме.

Давление насыщенных паров определяют по графику через давление насыщенных паров по Рейду. При одном и том же давлении потери от испарения тем больше, чем больше нефти поступает в резервуар и чем больше парциальное давление летучих компонентов. Последнее в свою очередь возрастает при повышении температуры и концентраций летучих компонентов в нефти (бензине).

При хранении нефти и нефтепродуктов в резервуарах наблюдаются потери от так называемых малых дыханий резервуаров. Малые дыхания протекают по следующей схеме. Днем пары в газовом пространстве резервуара нагреваются, при этом давление повышается. Когда давление

паров превысит величину, на которую рассчитан дыхательный клапан, последний открывается и сбрасывает часть паров в атмосферу ("выдох"). Ночью, когда температура в газовом пространстве понижается, газы сжимаются, в резервуаре образуется вакуум, дыхательный клапан открывается и атмосферный воздух поступает в резервуар, заполняя его газовое пространство ("вдох").

Для сокращения потерь от испарения предложено много мероприятий. Самым надежным из них является устройство герметичных резервуаров, бензохранилищ с дышащими крышами, дышащих баллонов, рассчитанных на атмосферное давление, и сферических резервуаров, приспособленных к хранению бензинов под повышенным давлением. Большое значение имеют герметизация оборудования по добыче нефти на промыслах; уменьшение газового пространства в резервуарах путем устройства плавающих крыш или плавающих поливиниловых покрытий; охлаждение крыш и стенок резервуаров путем орошения их водой, окрашивание наружных стен резервуаров алюминиевой краской и т.д. Сопоставляя различные мероприятия по борьбе с потерями, можно отметить следующее. Дышащие баллоны и крыши являются совершенными устройствами для сокращения потерь летучих компонентов. Однако на их сооружение расходуется много металла и они сложны в изготовлении. В связи с этим один дышащий баллон ставят на несколько резервуаров, главным образом бензиновых.

Дышащими баллонами называют резервуары емкостью до 10000 м<sup>3</sup>, днища и крыши которых выполнены из гибкой стали толщиной 2 мм. В нерабочем состоянии крыша и днище соприкасаются друг с другом. В рабочем состоянии баллон наполняется и крыша приподнимается на высоту 2-3 м. Для уравнивания баллона предусмотрены особые противовесы. Взамен дышащих баллонов могут быть использованы обычные газгольдеры.

Дышащие крыши допускают увеличение объема хранилища на величину до 5% от первоначальной, что достаточно для ликвидации потерь от малых дыханий при заполненном резервуаре. Изготавливаются они из

гибкой стали толщиной 3-5 мм. Нижнее положение крыш ограничивается опорными столбами. Разрыв крыши при чрезмерном расширении газа предотвращается специальным предохранительным клапаном, выпускающим избыточный газ в атмосферу.

Плавающие крыши почти полностью устраняют потери от испарения при больших и малых дыханиях резервуаров. Плавающая крыша представляет собой полый диск из 2-3 мм листовой стали. Радиальными перегородками она разделена на ряд герметических отсеков, предупреждающих ее потопление в случае течи. Плавающие крыши тяжелее обычных и обходятся дорого. Кроме того, они требуют постоянного ухода по спуску дождевой воды, очистке от выпавшего снега и предупреждению замерзания затвора при сильных морозах. Плавающие крыши во время грозы не безопасны в пожарном отношении.

Оригинальным является применение поливинилхлоридного ковра, плавающего в цилиндрических резервуарах на поверхности нефти или нефтепродукта. Ковер представляет гибкую поливинилхлоридную пленку, к которой снизу прикреплены поплавки из того же материала. Он покрывает всю свободную поверхность жидкости за исключением кольца шириной 2,5 см от стенок, в котором вмонтированы Z-образные уплотнители. Ковер собирается из частей, связанных между собой застежкой-молнией. Для спуска конденсированной жидкости имеются специальные трубы. Поливинилхлоридные ковры снижают потери от испарения на 60-90%.

Стабилизация нефтей. Для сокращения потерь от испарения и улучшения условий транспортирования нефть подвергают стабилизации, т.е. удалению низкомолекулярных углеводородов (метана, этана и пропана) а также сероводорода на промыслах или на головных перекачивающих станциях нефтепроводов.

На рис.1.1 представлена одна из возможных схем дегазации и стабилизации нефти на промыслах. Поступающая из скважины газо-нефтяная смесь вследствие перепада давлений, создаваемого редуционными

клапанами 8 и 9, в газосепараторах 2 и 3 разделяется на жидкую (вода, нефть) и газовую фазы. Газы высокого и среднего давлений направляются в соответствующие газовые магистрали, а нефть в колонну-стабилизатор 4. В этом аппарате за счет подвода тепла через кипятильник 5 из нефти выделяются в паровую фазу растворенные в ней низкомолекулярные углеводороды. Газо-паровая смесь выводится сверху колонны 4, конденсируется в конденсаторе-холодильнике 10, после чего конденсат поступает в газосепаратор 6, где разделяется на жидкую фазу - газовый бензин и газ низкого давления. Последний сжимается компрессором 7 и вместе с газами высокого и среднего давлений направляется на газоперерабатывающий завод. Освобожденная от растворенных газов стабильная нефть снизу колонны 4 поступает в резервуар, а оттуда по нефтепроводу на нефтеперерабатывающий завод.

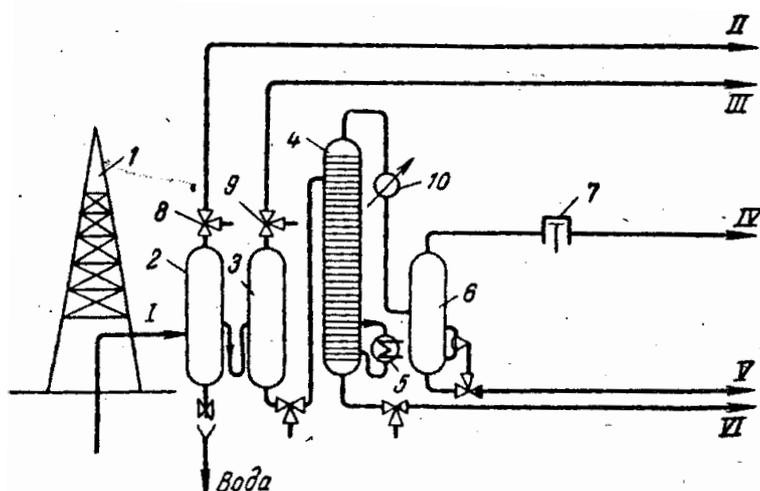


Рисунок 1.1 Принципиальная схема установки для дегазации нефти на промыслах: 1 - вышка; 2, 3, 6 - газосепараторы; 4 - колонна стабилизатор; 5 - кипятильник; 7 - компрессор; 8, 9 - редукционные клапаны; 10 - конденсатор-холодильник. Линии: I - сырая нефть, II-IV - газ; V - газовый бензин; VI - стабильная нефть.

Схема промысловой стабилизационной установки, используемая для нефтей с высоким содержанием растворенных газов, приведена на рис.1.2.

По этой схеме нефть насосом 1 прокачивается через теплообменник 2 в водогазотстойник 3, где отстаивается от воды, и затем направляется в ректификационную колонну 4, работающую под давлением от 2 до 5 ат. Перетекая по тарелкам колонны, нефть освобождается от легких фракций, которые, пройдя вместе с газами конденсатор-холодильник 5, конденсируются и собираются в газосепараторе 6. Здесь несконденсированные газы отделяются от жидкой фазы, состоящей главным образом из бутана, пентана, гексана и высших. Первые направляются в газовую магистраль и далее на газо-фракционирующую установку, а вторые через теплообменник 7 в стабилизационную колонну 8 газового бензина. Колонна 8 работает под давлением 8-12 ат. Лишенная низкокипящих фракций нефть горячим насосом 10 частично подается на циркуляцию в трубчатую печь 9, а оставшаяся доля насосом 11 направляется через теплообменник 2, кипятильник 12, холодильник 14 в емкость стабилизированной нефти.

Легкие бензиновые фракции, ректифицируясь в стабилизаторе S, освобождаются от избыточного количества пропан-бутановых фракций. Последние после конденсации и охлаждения в конденсаторе 15 поступают в газосепаратор 16, откуда часть конденсата насосом 18 подается на орошение, а избыток переводится в емкость сжиженного газа или на газоперерабатывающий завод на разделение. Стабилизированный бензин проходит через кипятильник 12, теплообменник 7 и холодильник 13, а далее либо направляется в емкость, либо смешивается со стабилизированной нефтью и направляется на нефтеперерабатывающий завод.

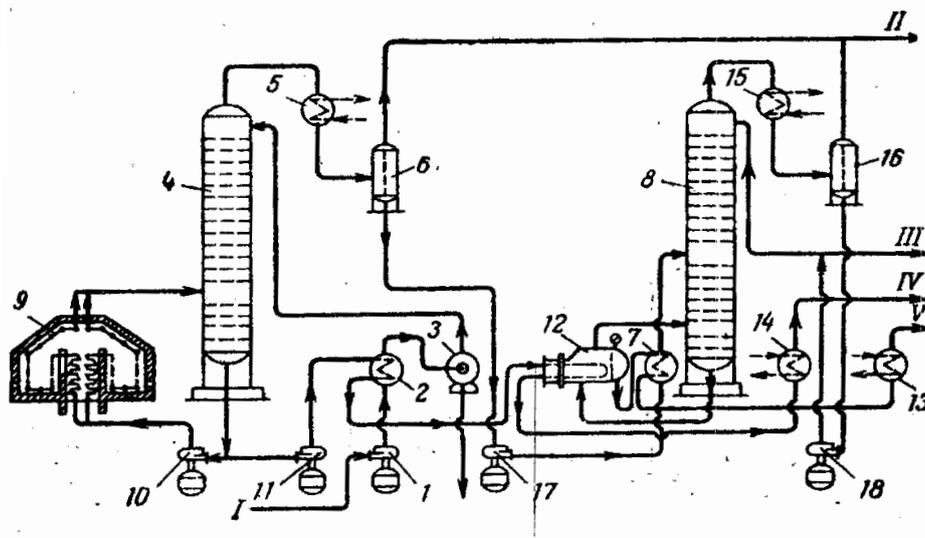


Рисунок 1.2 Схема установки стабилизации нефти: 1, 11, 17, 18 - насосы; 2, 7 - теплообменники; 3 - водоотделитель; 4 - первая ректификационная колонна; 5, 15 - конденсаторы-холодильники; 6 - емкость бензина; 8 - вторая ректификационная колонна; 9 - печь; 10 - горячий насос; 12 - кипятыльник с паровым пространством; 13, 14 - холодильники; 16 - емкость орошения. Линии: I - сырая нефть; II - сухой газ; III - сжиженный газ; IV - стабильная нефть; V - бензин.

### *ЛЕКЦИЯ №8.*

#### ***ПРОИЗВОДСТВЕННО-ПРИЕМНАЯ ОЦЕНКА НЕФТЕЙ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ***

Планирование нефтепереработки, проектирование НПЗ, правильная их эксплуатация и постоянное совершенствование технологии процессов требуют глубокого знания сырья и его потенциальных возможностей. Большую помощь в этом оказывают данные лабораторных исследований, предъявляемые в виде кривых разгонок нефтей, т.е. кривых ИТК, ОИ, а также графиков плотности, молекулярного веса, вязкости, температуры вспышки и других констант различных нефтяных фракций. Методика построения кривых разгонок заключается в следующем. На стандартной колонке ИТК от перегоняемой нефти отбирают 3% -ные (по весу) фракции. Каждую фракцию анализируют и по полученным данным строят серию

графиков. Пользуясь этими графиками, можно определить выход и качество каждой фракции. Но этот метод определения выходов товарных фракций является приближенным. Точность метода зависит от степени совпадения четкости ректификации в лабораторных и в заводских условиях, от того, насколько кривые разгонки ближе подходят к прямым линиям, насколько узка отбираемая фракция и как точно физико-химические свойства подчиняются правилу аддитивности.

При установлении выходов моторных топлив руководствуются главным образом фракционным составом и антидетонационными свойствами дистиллята, а также содержанием в нем серы. Бензиновый дистиллят после его очистки обычно разгоняют на 10-градусные фракции. Из этих фракций затем составляют смеси, выкипающие до 80, 90, 100°C и т.д. Свойства смесей, как в чистом виде, так и с добавкой этиловой жидкости детально изучают. На основании полученных данных строят кривые отдельно для бензинов, по которым по заданной доле отгона от нефти определяют основные свойства отбираемых бензинов.

О качестве и выходах керосинов судят на основании исследования композиций из 1-градусных фракций, выкипающих от 120 до 300-320 °C. За вычетом некоторых первых и последних из 10-градусных фракций получают керосины, отвечающие по качеству нормам ГОСТ. Для полученных композиций определяют плотность, высоту некопящего пламени, содержание серы и т.д. Подобно этому определяют выход и качество фракции дизельного топлива. Фракционный состав дистиллятов пересчитывают на фактический их состав по кривым с помощью графика.

Потенциальное содержание дистиллятных и остаточных масел в нефтях определяют с помощью адсорбционного метода. Масляный дистиллят направляют на депарафинизацию. Затем депарафинированное масло подвергают адсорбционному разделению (пропускают через слой силикагеля) и получают парафино-нафтеновую часть дистиллята. На силикагеле остаются ароматические углеводороды и смолистые вещества.

Промывая силикагель последовательно различными растворителями, десорбируют сначала легкие ароматические углеводороды, затем средние, полутяжелые, тяжелые и смолистые вещества. Смешивая парафино-нафтеновую фракцию вначале с легкими ароматическими углеводородами, затем со средними и полутяжелыми получают дистиллятные масла заданного качества. Выход его на нефть и соответствует потенциальному содержанию этого масла в нефти.

Для определения потенциального содержания и качества остаточного масла вначале гудрон подвергают деасфальтизации, а затем разделяют деасфальтизат на силикагеле. Полученную при адсорбционном разделении парафино-нафтеновую фракцию смешивают с легкими ароматическими углеводородами. Смесь подвергают депарафинизации с помощью избирательных растворителей. Депарафинированное масло смешивают со средними ароматическими углеводородами или, если нужно, с полутяжелыми до получения остаточного масла заданного качества. Суммируя выходы базовых масел, получаемых из дистиллятных фракций (при перегонке) и остатка, вычисляют потенциальное содержание масел, считая на нефть.

О выходах и качестве остатков (гудронов) судят на основании кривых, построенных следующим путем: от мазута в глубоком вакууме отбирают ряд узких фракций до образования высококонцентрированного (без разложения) остатка. Этот остаток анализируют. Затем к нему прибавляют по очереди, начиная с последней, масляные фракции, смеси вновь анализируют. На основании полученных данных строят кривые качества остатка.

Выбор направления переработки нефти и ассортимента получаемых нефтепродуктов определяется физико-химическими свойствами нефти, уровнем развития техники нефтепереработки и потребностями в товарных нефтепродуктах данного экономического района. Ряд нефтеперерабатывающих предприятий и заводов работают по полному технологическому циклу, включающему в себя следующие основные

производства: производство топлив, производство нефтехимической продукции, производство смазочных и специальных масел, производство присадок. Вместе с тем, существуют предприятия, работающие по одному из вариантов. Различают три основных варианта переработки нефти:

- 1) топливный;
- 2) топливно-масляный;
- 3) нефтехимический (комплексный).

По топливному варианту нефть перерабатывают в основном на моторные и котельные топлива. При одной и той же мощности завода по нефти топливный вариант переработки отличается наименьшим числом технологических установок и низкими капиталовложениями. Переработка нефти по топливному варианту может быть глубокой и неглубокой. При глубокой переработке нефти стремятся получить максимально возможный выход высококачественных авиационных и автомобильных бензинов, зимних и летних дизельных топлив и топлив для реактивных двигателей. Выход котельного топлива в этом варианте сводится к минимуму. Таким образом, предусматривается такой набор процессов вторичной переработки, при котором из тяжелых нефтяных фракций и остатка - гудрона получают высококачественные легкие моторные топлива. Сюда относятся каталитические процессы - каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидрокрекинг, гидроочистка, а также термические процессы, например коксование. Переработка заводских газов в этом случае направлена на увеличение выхода высококачественных бензинов. При неглубокой переработке нефти предусматривается высокий выход котельного топлива из мазута. А бензин и дизельное топливо получают в количестве, равном их содержанию в нефти, т.е. около 50% на нефть.

По топливно-масляному варианту переработки нефти наряду с топливами получают смазочные масла. Для производства смазочных масел обычно подбирают нефти с высоким потенциальным содержанием масляных фракций. В этом случае для выработки высококачественных масел требуется

минимальное число технологических установок. Масляные фракции (фракций, выкипающие выше 350 °С), выделенные из нефти, сначала подвергают очистке избирательными растворителями: фенолом и фурфуролом, чтобы удалить часть смолистых веществ и низкоиндексные углеводороды, затем проводят депарафинизацию при помощи смесей метилэтилкетона или ацетона с толуолом для понижения температуры застывания масла. Заканчивается обработка масляных фракций доочисткой отбеливающими глинами. За последние годы в технологию производства масел все больше внедряются процессы гидроочистки взамен селективной очистки и обработки отбеливающими глинами. Таким способом получают дистиллятные масла (легкие и средние индустриальные, автотракторные и т.д.). Остаточные масла (авиационные, цилиндровые) выделяют из гудрона путем его деасфальтизации жидким пропаном. При этом образуются деасфальтизат и асфальт. Деасфальтизат подвергают дальнейшей обработке, подобно, масляным дистиллятам, а асфальт перерабатывают в битум или кокс.

При любом из двух вариантов переработки нефти следует предусматривать процессы по производству сырья для нефтехимической промышленности: этилена, пропилена, бутиленов, бензола, толуола, ксилолов и т.д. Из года в год увеличивается доля нефти используемой как сырье для нефтехимической промышленности. На производство нефтехимической продукции ориентированы крупные нефтеперерабатывающие предприятия, обладающие значительными ресурсами бензиновых фракций, которые подвергают риформингу для получения ароматических углеводородов. Обычно на таких заводах бывает организован и сложный комплекс разделения изомеров ксилола, производство этилена, парафинов и другой нефтехимической продукции.

Нефтехимический (комплексный) вариант переработки нефти по сравнению с предыдущими вариантами отличается большим ассортиментом нефтехимических продуктов и в связи с этим наибольшим числом

технологических установок и высокими капиталовложениями. В последние годы наблюдается тенденция к строительству крупных нефтеперерабатывающих комбинатов с весьма широким применением процессов нефтехимии. Нефтехимический вариант переработки нефти представляет собой сложное сочетание предприятий, на которых помимо выработки высококачественных моторных топлив и масел не только проводится подготовка сырья (олефинов, ароматических, нормальных и изопарафиновых углеводородов и т.д.) для тяжелого органического синтеза, но и осуществляются сложнейшие физико-химические процессы, связанные с многотоннажным производством азотных удобрений, синтетического каучука, пластмасс, синтетических волокон, моющих веществ, жирных кислот, фенола, ацетона, спиртов, эфиров и многих других продуктов.

Поставщиками олефинов на таких заводах являются главным образом установки пиролиза; процессы термического крекинга и коксования значительно уступают им в этом отношении. Сырьем для процессов пиролиза служат сухие газы нефтепереработки, низкооктановые газовые бензины, рафинаты с установок по извлечению ароматических углеводородов из катализаторов риформинга. Производство ароматических углеводородов осуществляется на специальных установках риформинга. Нормальные парафиновые углеводороды получают с установок карбамидной депарафинизации дизельных топлив, а изопарафиновые углеводороды получают с установок изомеризации нормальных парафиновых углеводородов (бутана, пентана и т.д.). Циклогексан получают либо четкой ректификацией из легкого бензина, либо гидрированием химически чистого бензола.

При выборе варианта работы завода, определяющего его структуру, т.е. входящие в его состав технологические установки, учитывают ряд факторов: потребность в тех или иных нефтепродуктах в данном регионе, потребность нефтехимической промышленности в отдельных видах сырья или полуфабрикатах, качество перерабатываемой нефти, гибкость отдельных

процессов, что позволяет при необходимости изменять ассортимент получаемых продуктов. Основное направление нефтеперерабатывающей промышленности - углубление переработки нефти и существенное увеличение выработки моторных топлив, а также сырья для нефтехимии.

## ***ЛЕКЦИЯ №9.***

### ***ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ***

Как показано ранее, нефть представляет собой сложную смесь взаимно растворимых органических веществ. Разделить ее нацело на составляющие компоненты практически невозможно, но этого для промышленного применения нефтепродуктов не требуется. Для производства многочисленных продуктов различного назначения и со специфическими свойствами применяют методы разделения нефти на фракции и группы углеводородов, а также изменения ее химического состава. Различают первичные и вторичные методы переработки нефти. К первичным относят процессы разделения нефти на фракции, когда используются ее потенциальные возможности по ассортименту, количеству и качеству получаемых продуктов и полупродуктов. К вторичным методам относят процессы деструктивной переработки нефти и очистки нефтепродуктов. Процессы деструктивной переработки нефти предназначены для изменения ее химического состава путем термического и каталитического воздействия. При помощи этих методов удается получить нефтепродукты заданного качества и в больших количествах, чем при прямой перегонке нефти.

На современных НПЗ основным первичным процессом служит разделение нефти на фракции, т.е. ее перегонка. Различают перегонку с однократным, многократным и постепенным испарением.

В основе промышленных процессов, осуществляемых на установках непрерывного действия, находится перегонка нефти с одно - и многократным испарением. Промышленные процессы перегонки нефти основаны на

сочетании перегонки с одно - и многократным испарением и последующей ректификацией паровой и жидкой фаз.

При перегонке с однократным испарением нефть нагревают в змеевике какого-либо подогревателя до заранее заданной температуры. По мере повышения температуры образуется все больше паров, которые находятся в равновесии с жидкой фазой, и при заданной температуре парожидкостная смесь покидает подогреватель и поступает в адиабатический испаритель. Последний представляет собой пустотелый цилиндр, в котором паровая фаза отделяется от жидкой и выводится сверху. Пары проходят конденсатор-холодильник, где конденсируется, а образовавшийся конденсат охлаждается и стекает в приемник. Жидкая фаза выводится снизу испарителя, охлаждается в холодильнике и направляется в соответствующий приемник. Таким образом, при перегонке нефти с однократным испарением образующаяся паровая фаза находится в состоянии равновесия с жидкой фазой и лишь при определенной температуре их разделяют. Температура паровой и жидкой фаз в этом случае одна и та же. Четкость разделения нефти на фракции при перегонке с однократным испарением наихудшая по сравнению с перегонкой с многократным и постепенным испарением. Перегонка с многократным испарением состоит из двух или более однократных процессов изменения фазового состояния нефти, т.е. однократных испарений. При каждом из них образовавшиеся пары отделяются от жидкого остатка, последний подвергается дальнейшему нагреву и вновь образовавшиеся пары снова отделяются от жидкой фазы; таким образом, нефть нагревается заданное число раз. Если при каждом однократном испарении происходит бесконечно малое изменение ее фазового состояния, т.е. образовавшиеся пары непрерывно отделяются от жидкой фазы, а число однократных испарений бесконечно большое, то такая перегонка называется перегонкой с постепенным испарением. Иногда ее называют простой перегонкой. Перегонка смеси двух углеводородов с многократным или постепенным испарением при одной или той же

температуре обеспечивает меньшую долю отгона, чем с однократным испарением. Важным преимуществом однократного испарения является также и то, что при максимально допустимой температуре нагрева нефти 350-370 °С больше продуктов переходит в паровую фазу по сравнению с многократным или постепенным испарением. Для отбора из нефти фракций, выкипающих выше 350-370 °С, принимают вакуум, т.к. при более высокой температуре начинается разложение углеводородов, а также водяной пар или совместно вакуум и водяной пар. Использование в промышленности принципа перегонки с однократным испарением в сочетании с ректификацией паровой и жидкой фаз позволяет достигать высокой четкости разделения нефти на фракции, непрерывности процесса и экономичного расходования топлива на нагрев сырья. Перегонка нефти в присутствии испаряющего агента: одним из методов повышения концентрации высококипящих компонентов в остатке от перегонки нефти является ввод в нижнюю часть ректификационной колонны испаряющего агента. В качестве такого можно применять водяной пар, инертный газ (азот, двуокись углерода, нефтяной газ), пары бензина, лигроины или керосина. Наиболее широко в качестве испаряющего агента при перегонке нефти применяют водяной пар. В его присутствии в ректификационной колонне снижается парциальное давление углеводородов, а следовательно, их температура кипения. В результате наиболее низкокипящие углеводороды, находящиеся в жидкой фазе после однократного испарения, переходят в парообразное состояние и вместе с водяным паром поднимаются вверх по колонне. Водяной пар проходит всю ректификационную колонну и уходит с верхним продуктом, понижая температуру в ней на 10-20 °С. Рекомендуется применять перегретый водяной пар и вводит его в колонну с температурой, равной температуре подаваемого сырья или несколько выше. Не практикуется применение насыщенного водяного пара, т.к. его температура и давление взаимосвязаны. С повышением давления стоимость насыщенного

водяного пара резко возрастает, поэтому применять его не экономично. Влияние водяного пара заключается в следующем:

1) интенсивно перемешивается кипящая жидкость, что способствует испарению низкокипящих углеводородов;

2) создается большая поверхность испарения тем, что испарение углеводородов происходит внутри множества пузырьков водяного пара.

Расход водяного пара зависит от количества отпариваемых компонентов, их природы и условий внизу колонны. Для хорошей ректификации жидкой фазы внизу колонны необходимо, чтобы примерно 25% ее переходило в парообразное состояние. Замена водяного пара инертным газом могла бы привести к большой экономии тепла, затрачиваемого на производство водяного пара, и к снижению расхода воды, идущей на его конденсацию. Весьма рационально применять инертный газ при перегонке сернистого сырья, т.к. сернистые соединения в присутствии влаги вызывают интенсивную коррозию аппаратов. Однако инертный газ не получил применения при перегонке нефти из-за громоздкости подогревателей газа и конденсаторов парогазовой смеси, т.е. низкого коэффициента теплоотдачи и трудности полного извлечения отгоняемого нефтепродукта из газового потока. Более удобно в качестве испаряющего агента использовать легкие нефтяные фракции, т.к. это исключает применение открытого водяного пара при перегонке сернистого сырья, вакуума и вакуумсоздающей аппаратуры. Чем ниже температура кипения испаряющего агента и больше его относительное количество, тем ниже температура перегонки. Однако чем легче испаряющий агент - нефтепродукт, тем больше его теряется в процессе перегонки. Поэтому в качестве испаряющего агента рекомендуется применять лигроино-керосино-газойлевую фракцию. В промышленности применяют различные испаряющие агенты, но чаще всего водяной пар, который подают вниз ректификационных колонн, работающих при атмосферном давлении и в вакууме.

## ***ЛЕКЦИЯ №10.***

### ***ПЕРЕГОНКА НЕФТИ В ВАКУУМЕ. АЗЕОТРОПНАЯ И ЭКСТРАКТИВНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ***

Как уже отмечалось, перегонку нефти на промышленных установках непрерывного действия осуществляют при температуре не выше 370 °С, т.к. при более высокой температуре начинается разложение углеводородов - крекинг. В данном случае крекинг нежелателен, т.к. при этом образуются непредельные углеводороды, которые резко снижают качество нефтепродуктов. В результате атмосферной перегонки нефти при 350-370 °С остается мазут, для перегонки которого необходимо подобрать условия, исключая возможность крекинга и способствующие отбору максимального количества дистиллятов. Самым распространенным методом выделения фракций из мазута является перегонка в вакууме. Вакуум понижает температуру кипения углеводородов и тем самым позволяет при 410-420 °С отобрать дистилляты, имеющие температуры кипения до 500 °С в пересчете на атмосферное давление. Нагрев мазута до 420 °С тоже сопровождается некоторым крекингом углеводородов, но если получаемые дистилляты затем подвергаются вторичным методам переработки, то присутствие следов непредельных углеводородов не оказывает существенного влияния. При получении масляных дистиллятов разложение их сводят к минимуму, повышая расход водяного пара, снижая перепад давления в вакуумной колонне и т.д. Существующими методами удается поддерживать остаточное давление в ректификационных колоннах 20-60 мм. рт. ст. Наиболее резкое снижение температуры кипения углеводородов наблюдается при остаточном давлении ниже 50 мм. рт. ст. Следовательно, целесообразно применять самый высокий вакуум, какой только можно создать существующими в настоящее время методами. Чтобы увеличить отбор дистиллятов из мазутов, в вакуумную колонну подают перегретый водяной пар или перегоняют полученный остаток (гудрон) с испаряющим агентом - лигроино-керосиновой фракцией.

Азеотропная и экстрактивная ректификация. Рассмотренные методы перегонки нефти на отдельные фракции, основаны на различии летучести этих фракций. При использовании ректификации эти методы дают достаточно четкое разделение, однако оказываются непригодными, когда из нефтяных фракций требуется выделить индивидуальные углеводороды высокой чистоты (96-99%), которые служат сырьем для нефтехимической промышленности. Так, обычной перегонкой не удастся выделить бензол из бензольной фракций 62-85 °С, толуол из толуольной фракции 85-120 °С и т.д. Эти углеводороды не поддаются четкому выделению потому, что образуют близкокипящие и азеотропные, т.е. постоянно кипящие смеси с соответствующими углеводородами других классов. Для выделения этих углеводородов требуются специальные методы перегонки: азеотропная и экстрактивная ректификация. Эти методы основаны на том, что при введении в систему постороннего вещества увеличивается разница в летучести разделяемых углеводородов, и тогда при помощи ректификации удастся выделить индивидуальный углеводород высокой чистоты. Показателем летучести чистых углеводородов является давление их насыщенных паров при данной температуре или температура кипения при атмосферном давлении. Таким образом, чем больше разница в температурах кипения углеводородов, тем легче разделить их обычной перегонкой. Однако, если углеводороды отличаются по химическому строению, то можно использовать специальные виды перегонки, изменяющие летучесть этих углеводородов. Легкость разделения углеводородов перегонкой зависит от их относительной летучести. Если в смесь углеводородов ввести третье вещество, которое увеличит относительную летучесть компонентов, то число теоретических тарелок в колонне, необходимое для разделения этих углеводородов, резко снизится. Если добавляемый третий компонент менее летуч, чем исходные углеводороды, то его вводят сверху колонны и выводят снизу вместе с остатком. Такая ректификация называется экстрактивной. При этом вводимое вещество называют растворителем, ввод его в систему приводит к

повышению коэффициентов относительной летучести из-за различной растворимости в нем компонентов смеси. Растворитель для экстрактивной ректификации должен иметь достаточно высокую температуру кипения, чтобы компоненты, полученные с растворителем в виде одной фазы, можно было легко отделить от него при помощи перегонки. Он должен хорошо растворять разделяемые компоненты, чтобы не требовалось большого отношения растворитель: смесь и не образовывалось смесь двух жидких фаз на тарелке. В качестве растворителя при экстрактивной ректификации применяют фенол, крезолы, фурфурол, анилин и алкилфталаты.

Если добавляемое вещество более летуче, чем исходные компоненты, то его вводят в ректификационную колонну вместе с сырьем и выводят из нее вместе с парами верхнего продукта. Такую ректификацию называют азеотропной. В этом случае вводимое вещество образует азеотропную смесь с одним из компонентов сырья. Это вещество называют уводителем. Уводитель должен обеспечивать образование постоянно кипящей смеси (азеотропа) с одним или несколькими компонентами разгоняемой смеси. Он образует азеотропную смесь вследствие молекулярных различий между компонентами смеси. При азеотропной ректификации в качестве уводителей применяют метиловый и этиловый спирт, метилэтилкетон (МЭК) и др. вещества, образующие азеотропную смесь с парафино-нафтеновыми углеводородами разделяемой смеси. Уводитель должен иметь температуру кипения, близкую к температуре кипения отгоняемого вещества. Это позволяет получить заметную разницу между температурой кипения азеотропа и других компонентов смеси. Он должен также легко выделяться из азеотропной смеси. Весьма часто разделение бывает более полным, чем этого можно ожидать на основании лишь температурной разницы. Это объясняется большим отклонением системы от идеальной. Важное значение в осуществлении экстрактивной и азеотропной ректификаций имеет подготовка сырья, которое должно выкипать в весьма узких пределах, т.е. установке по перегонке с третьим компонентом должна предшествовать

установка предварительного разделения смеси посредством обычной ректификации.

## ***ЛЕКЦИЯ №11.***

### ***КЛАССИФИКАЦИЯ ТРУБЧАТЫХ УСТАНОВОК***

Атмосферные, вакуумные трубчатые установки.

Первичной переработкой (прямой перегонки) называют процесс получения нефтяных фракций, различающихся по температуре кипения, без термического распада компонентов составляющих дистиллят. Этот процесс можно проводить на кубовых или трубчатых установках при атмосферном и повышенном давлениях или в вакууме. Первые нефтеперегонные установки - это были кубовые установки периодического действия. В годы восстановительного периода нефтяной промышленности кубовые установки были реконструированы и оснащены ректификационными колоннами. Благодаря этому четкость погоноразделения повысилась, качество товарных продуктов улучшилось. Однако малая производительность, большое число аппаратов, их высокая стоимость, громоздкость и пожарная опасность препятствовали развитию модернизированных кубовых батарей на НПЗ. Аналогично обстояло дело с перегонкой мазута для получения масляных дистиллятов на масляных кубовых батареях. Они, как и керосиновые кубовые батареи, уступили свое место высокопроизводительным трубчатым установкам - атмосферным и вакуумным. На трубчатых установках перегонка осуществлялась по принципу однократного испарения, что позволило снизить температуру нагрева сырья, а следовательно, уменьшить разложение сырья и повысить качество дистиллятов. Кроме того, трубчатые установки отличались большим тепловым к. п. д., меньшими удельными капиталовложениями и эксплуатационными расходами. На современном этапе нефтепереработки трубчатые установки входят в состав всех НПЗ и служат поставщиками, как товарных нефтепродуктов, так и сырья для вторичных процессов. Получившие широкое распространение вторичные

методы переработки нефти повысили требования к четкости погоноразделения, к более глубокому отбору средних и тяжелых фракций нефтей. В связи с этими требованиями на нефтезаводах стали совершенствовать конструкции ректификационных колонн, увеличивая в них число тарелок и повышая их эффективность, применять вторичную перегонку, глубокий вакуум, брызго-отбойные средства, противопенные присадки и т.д.

Наряду с повышением мощности установок по первичной переработке нефтей стали комбинировать этот процесс нефти с другими технологическими процессами. Прежде всего с обезвоживанием и обессоливанием, стабилизацией и вторичной перегонкой бензина, с каталитическим крекингом, коксованием и т.д. Маломощные установки первичной переработки нефтей модернизируются или заменяются более производительными, отвечающими современному уровню и техники.

В зависимости от давления в ректификационных колоннах трубчатые установки подразделяются на атмосферные (АТ), вакуумные (ВТ) и атмосферно-вакуумные (АВТ). По числу ступеней испарения различают трубчатые установки одно-, двух-, трех- и четырехкратного испарения. На установках однократного испарения из нефти в одной ректификационной колонне при атмосферном давлении получают все дистилляты - от бензина до вязкого цилиндрического. Остатком перегонки является гудрон. На установках двухкратного испарения перегонка до гудрона осуществляется в две ступени: сначала при атмосферном давлении нефть перегоняется до мазута, который затем перегоняется в вакууме до получения в остатке гудрона. Эти процессы осуществляются в двух ректификационных колоннах; в первой из них поддерживается атмосферное давление, во второй вакуум. Двухкратное испарение нефтей до мазута может также проводиться при атмосферном давлении в двух ректификационных колоннах: в первой отбирают только бензин и остатком перегонки является отбензиненная нефть; во второй отбензиненная нефть, нагретая до более высокой

температуры, перегоняется до мазута. Подобные двухколонные установки относятся к группе атмосферных (АТ).

Установки однократного испарения нефти. На этих установках стабилизированная и обессоленная нефть прокачивается через теплообменники и змеевик трубчатой печи в ректификационную колонну. Наверху этой колонны избыточное давление составляет около 0,2 атм, что соответствует гидравлическому сопротивлению конденсатора, вниз колонны подается перегретый водяной пар. Из колонны отбирают различающиеся по температуре кипения фракции: бензиновую, лигроиновую, керосиновую, газойлевою, соляровую и другие. Низкокипящие компоненты из лигроиновой фракции отгоняются в отпарной колонне, снабженной кипятильником. Установка перерабатывает до 1000 т/сутки легкой нефти. Выход фракций составляет: бензиновой 23-30%, лигроиновой 7-14%, керосиновой 5-8%, газойлевой и соляровой 19-20%, легкого и тяжелого парафинистого дистиллятов 15-18%, остальное - гудрон.

В ректификационной колонне ниже ввода сырья установлено 6 тарелок, выше ввода - 32 тарелки, кроме того, в каждой из пяти внутренних отпарных секций (стриппингов) смонтировано по 3 тарелки, т.е. всего 53 тарелки. Расход топлива составляет 2,5%; водяного пара подается 6% на нефть.

Положительными особенностями одноступенчатой трубчатой установки являются меньшее число аппаратов и, как следствие, меньшая длина коммуникационных линий; компактность; меньшая площадь, занимаемая установкой; более низкая температура нагрева сырья в печи; отсутствие вакуумных устройств; меньший расход топлива и водяного пара. К недостаткам таких установок относятся высокие гидравлические сопротивления потоку сырья в теплообменниках и трубчатой печи и, как следствие, повышенный расход энергии для привода сырьевого насоса; повышенное противодавление в трубах и кожухе теплообменной аппаратуры и, в связи с этим, вероятность попадания нефти в дистилляты при нарушении герметичности теплообменников.

Работа установки однократного испарения упрощается при перегонке нефтей до мазута или полугудрона. Особенностью этой установки является применение промежуточного циркуляционного орошения и выносных отпарных секций для каждого из боковых погонов. На трубчатых установках однократного испарения можно успешно перерабатывать только тщательно стабилизированные и обессоленные нефти. В противном случае трубы теплообменников и печей забиваются солями, что приводит к повышению давления на сырьевом насосе и способствует прогару печных труб.

Установки двухкратного испарения нефти до мазута. Для этих установок характерно предварительное частичное испарение нефти перед поступлением в трубчатую печь. Испарение может происходить в испарителе (пустотелой колонне), либо в ректификационной колонне с тарелками. Испаритель применяют в тех случаях, когда в качестве сырья служит стабилизированная (дегазированная) слегка обводненная и не содержащая сероводорода нефть. Нефти же, содержащие растворенные газы (включая сероводород), воду и соли, направляют в отбензинивающую ректификационную колонну.

Обессоленная нефть двумя потоками прокачивается через теплообменники и водогрязеотделитель и с температурой около 200 °С поступает в испаритель, где разделяются паровая и жидкая фазы. Паровая фаза направляется в основную колонну, туда же после нагрева в печи до 330-340°С поступает и жидкая фаза. Колонна имеет 31 тарелку в концентрированной части, тепло отводится промежуточным циркуляционным орошением с 10, 17 и 25 тарелок, считая снизу.

В качестве боковых погонов отбираются фракции 140-240, 240-300, 300-350 °С. Головным продуктом колонны является бензин н. к. – 140 °С. Пары его проходят конденсатор, далее конденсат поступает в водоотделитель и газосепаратор. Часть конденсата используется в качестве орошения, а балансовое количество направляется на щелочную промывку в колонну и

далее в товарный парк. Несконденсировавшиеся углеводороды направляются на газофракционирующую установку, остатком колонны является мазут.

Большое распространение имеют установки двухкратного испарения, в которых вместе испарителя установлена отдельная ректификационная колонна. На таких установках нефть несколькими параллельными потоками прокачивается через группу теплообменников в среднюю часть колонны предварительного испарения. Пары бензина и воды вместе с растворенными в нефти углеводородными газами и сероводородами проходят через конденсатор-холодильник в газосепаратор. Газ из газосепаратора направляется на газофракционирующую установку, а бензин частично подается в колонну в качестве орошения, остальное его количество подается в стабилизационную колонну. Головным продуктом этой колонны, работающей под давлением, является сжиженный газ, также направляемый на газофракционирующую установку. Отбензиненная нефть из колонны прокачивается по змеевику печи в основную колонну под 7-ую тарелку, считая снизу всего в колонне 40 тарелок. Ее головным продуктом является тяжелый бензин, пары которого, пройдя конденсатор-холодильник, поступают в газосепаратор, а оттуда частично на орошение в колонну, а остальное количество после выщелачивания и промывки водой на компаундирование со стабильным бензином из колонны. На установке отбираются также фракции авиационного керосина, дизельного топлива и снизу колонны мазут.

Вакуумные установки для перегонки мазута: При перегонке в вакууме из мазута получают масляные дистилляты, вязкости и другим свойствам, в качестве остатка - полугудрон или гудрон. Вакуумные установки (ВТ) делятся на топливные и масляные.

На топливных установках из мазута отбирают широкую фракцию до 550 °С - вакуумный газойль, который используют в качестве сырья для каталитического крекинга или гидрокрекинга. Требования к четкости погоноразделения при отборе широкой фракции менее строгие, чем при

отборе масляных дистиллятов: необходимо главным образом предотвратить попадание мельчайших капелек гудрона в вакуумный газойль, чтобы в нем не повысилось содержание металлоорганических соединений, отравляющих катализатор, и чтобы при крекинге не увеличилось коксообразование. Для этого применяют противопенные присадки типа силиконов и устанавливают над местом ввода сырья отбойные устройства из прессованной или гофрированной металлической сетки. Число тарелок в вакуумных колоннах топливных установок невелико: до 8 в концентрационной части и 4 в отгонной. Гидравлическое сопротивление тарелок должно быть возможно меньшим. Вакуум в колонне составляет 700-740 мм. рт. ст.; соответствующее этому низкое остаточное давление в колонне наряду с наличием водяного пара способствует большей глубине отбора дистиллята. Более жесткие требования предъявляются к четкости погоноразделения при получении масляных дистиллятов: в колоннах устанавливают большее число тарелок (до 8 на каждый дистиллят) и применяют отпарные секции. Пределы выкипания отбираемых масляных фракций зависят от природы нефти, режима работы вакуумной колонны ее погоноразделительной способности, требуемой вязкости дистиллятов, конструкции тарелок. Чем меньше пределы выкипания масляных дистиллятов, тем легче обеспечивается необходимый режим очистки, тем выше качество получаемых масел. Для более четкого разделения масляных фракций мазут перегоняют на двухколонных установках. По одному из вариантов в первой вакуумной колонне отбирают широкую масляную фракцию, а во второй вакуумной колонне с большим числом тарелок эту фракцию разделяют на более узкие фракции. По другому варианту двухколонной перегонки мазут перегоняют в двух последовательно соединенных вакуумных колоннах. В первой колонне отбирают более легкие дистилляты и полугудрон, который поступает во вторую колонну для получения вязких дистиллятов и гудрона.

Обе колонны оборудованы самостоятельными парожекторными устройствами для создания вакуума. Огневые нагреватели выполнены из

сборных блоков жароупорного железобетона и оборудованы беспламенными горелками. Насосы расположены на открытой площадке под постаментом блока ректификации.

Другим вариантом двухколонной перегонки мазута является процесс с использованием испаряющегося агента. В этом процессе остаток первой вакуумной колонны (полугудрон или гудрон) смешивается с легкоиспаряющейся нефтяной фракцией, например, керосином или газойлем, и после нагрева в трубчатой печи направляется во вторую вакуумную колонну, где отбирается высоковязкий масляный дистиллят, испаряющийся агент, возвращаемый обратно в процесс, и остаток - битум. Такой вариант перегонки осуществлен на АВТ четырехкратного испарения испаряющимся агентом служит бензин, перегонка ведется при атмосферном давлении, различных температурах и кратности бензина к сырью. Выход масляного дистиллята тем больше, чем больше кратность растворителя к сырью, чем выше температура ОИ и чем ниже давление в испарителе.

Недостатком этого метода являются большой расход тепла на испарения и воды на конденсацию испаряющегося агента, высокий расход металла на конденсаторы и холодильники.

## ***ЛЕКЦИЯ №12.***

### ***КОМБИНИРОВАННЫЕ УСТАНОВКИ***

Атмосферно-вакуумные трубчатые установки.

Все возрастающая мощность строящихся и проектируемых нефтеперерабатывающих заводов требует комплектования их минимальным числом технологических установок, что снижает капиталовложения, сокращает строительство заводов. Решение этой задачи достигается как повышением производительности технологических установок, так и комбинированием процессов на одной установке. Трудности при эксплуатации и ремонте таких установок были успешно продлены.

Накопленный опыт и современный уровень развития автоматики, телемеханики, дистанционного управления и регулирования технологических процессов позволяет расширить область применения комбинированных установок и сделать их надежными в работе. Основное внимание было уделено созданию прямой перегонки других процессов переработки нефти. Возможны различные комбинации процессов на одной установке: АВТ, ЭЛОУ-АВТ, АВТ - вторичная перегонка нефти - каталитический крекинг вакуумного газойля - деструктивная перегонка гудрона; первичная перегонка нефти - коксование мазута в кипящем слое кокса и т.д.

Атмосферно-вакуумные установки: Вакуумные трубчатые установки обычно сооружают в едином комплексе с атмосферной ступенью перегонки нефтей. Комбинирование процессов атмосферной и вакуумной перегонки на одной установке имеет следующие преимущества: сокращение коммуникационных линий; меньшее число промежуточных емкостей; компактность; удобство обслуживания; возможность более полного использования тепла дистиллятов и остатков, сокращение расхода металла и эксплуатационных затрат; большая производительность труда.

Назначение процесса - разделение нефти на фракции для последующей переработки или использования в качестве товарной продукции.

Сырьем - является обессоленная и обезвоженная нефть, полученная на установках и блоках ЭЛОУ.

Продукты:

1) углеводородный газ - выводится с установок в газообразном и жидком ("головка стабилизации") виде, направляется для дальнейшей переработки на газофракционирующие установки; используется как топливо нефтезаводских печей;

2) бензиновая фракция - выкипает в пределах 50-1800С, используется как компонент товарного автобензина; сырье установок каталитического

риформинга и пиролиза; подвергается вторичной перегонке для получения узких фракций;

3) керосиновая фракция - выкипает в пределах 120-3150С, используется как топливо для реактивных и тракторных карбюраторных двигателей, для оснащения; как сырье установок гидроочистки;

4) дизельная фракция (атмосферный газойль) - выкипает в пределах 180-3600С, используется как топливо для дизельных двигателей и сырье установок гидроочистки;

5) мазут - остаток атмосферной перегонки - выкипает выше 3500С, применяется как котельное топливо или сырье для установок гидроочистки и термического крекинга;

6) вакуумные дистилляты (вакуумный газойль) - выкипают в пределах 350-5000С, используется как сырье каталитического крекинга и гидрокрекинга; на НПЗ с масляной схемой переработки получают несколько (2-3) вакуумных дистиллятов;

7) гудрон - остаток атмосферно-вакуумной перегонки нефти, выкипает при температуре выше 5000С, используется как сырье установок термического крекинга, коксования производства битума и масел.

Описание установки: Обессоленная и обезвоженная нефть проходит ряд теплообменников, где нагревается за счет тепла отходящих продуктов, после чего поступает в отбензинивающую колонну. В этой колонне из нефти выделяется легкая бензиновая фракция, которая конденсируется в холодильнике-конденсаторе и собирается в емкости, откуда подается в стабилизатор. В емкости выделяется также газ, направляемый на дальнейшую переработку. Полуотбензиненная нефть с низа отбензинивающей колонны направляется через трубчатую печь в атмосферную колонну. Часть потока полуотбензиненной нефти возвращается в отбензинивающую колонну, сообщая дополнительное количество тепла, необходимое для ректификации. В основной атмосферной колонне нефть разделяется на несколько фракций. С верха колонны в паровой фазе уходит

тяжелый бензин, который конденсируется в холодильнике-конденсаторе, а затем поступает в стабилизатор. В качестве боковых погонов выводится керосиновая и дизельная фракции, которые первоначально подаются в секции отпарной колонны. В отпарной колонне из боковых погонов удаляются в присутствии водяного пара легкие фракции. Затем керосиновая и дизельная фракции выводятся с установки. С низа атмосферной колонны выходит мазут, который через печь подается в колонну вакуумной перегонки, где разделяется на вакуумные дистилляты и гудрон. С верха этой колонны с помощью парэжекторного насоса отсасываются водяные пары, газы разложения, воздух и некоторое количество легких нефтепродуктов (дизельная фракция). Вакуумные дистилляты и гудрон через теплообменники подогрева нефти и холодильники уходят с установки. Для снижения температуры низа и более полного извлечения дистиллятных фракций в атмосферную и вакуумную колонны подается водяной пар. Избыточное тепло в этих колоннах снимается циркулирующими орошениями. В стабилизационной колонне получают с верха "головку стабилизации" - сжиженный углеводородный газ, а с низа - стабильный бензин, не содержащий углеводородов C3-C4.

Установка АВТ и вакуумной перегонки бензина. Описание установки: Из испарителя пары бензина и растворенные в нефти газы, направляются в испарительную секцию основной атмосферной колонны. Туда же поступает и полуотбензиненная нефть после нагрева в трубчатой печи. Тепло циркуляционных орошений, организованных в трех сечениях основной колонны, используется для нагрева нефти. Острое орошение подается наверх колонны. Боковые погоны из основной колонны ректифицируются в трехсекционной отпарной колонне. Мазут из основной колонны после нагрева в печи подается в вакуумную колонну. В этой колонне отбирается широкая (350-4900С) фракция, а также имеется три промежуточных циркуляционных орошения. Блок вторичной перегонки широкой бензиновой фракции состоит из трех ректификационных колонн, в каждой из них по 60

тарелок. Перед вторичной перегонкой широкая бензиновая фракция поступает в стабилизационную колонну, а газообразные углеводороды - в абсорбер. Абсорбентом служит стабильный бензин, который затем подвергают защелачиванию и вторичной перегонке на узкие фракции: до 62, 62-85, 85-120, 120-140 и остаток выше 140 °С. Третья колонна вторичной перегонки снабжена отпарной колонной. Фракция 140-240 °С, как и бензиновая подвергается защелачиванию и сушке.

Отбор светлых составляет 44,7%, в том числе бензина 11,5%, керосина 10,5% и дизельных топлив 22,7%. Для предотвращения сероводородной коррозии в шлемовые линии подается газообразный аммиак.

Установки ЭЛОУ-АВТ: Описание установки: Подогретая в теплообменниках сырая нефть с температурой 120-140 °С в дегидраторах подвергается термохимическому электрообезвоживанию и обессоливанию в присутствии воды, деэмульгатора и щелочи. Подготовленная таким образом нефть дополнительно подогревается в других теплообменниках и с температурой 220 °С поступает в отбензинивающую колонну. Сверху этой колонны отбирается фракция легкого бензина. Остаток снизу колонны подается в печь, где нагревается до 330 °С, и поступает в основную атмосферную колонну. Часть нефти из печи возвращается в отбензинивающую колонну в качестве горячей струи. Сверху атмосферной колонны отбирается тяжелый бензин, а сбоку через отпарные колонны фракции 140-240, 240-300 и 300-350 °С. Мазут снизу колонны подается в печь, где нагревается до 420 °С, и поступает в вакуумную колонну, работающую при остаточном давлении 60 мм рт. ст. Водяные пары, газообразные продукты разложения и легкие пары сверху вакуумной колонны поступают в барометрический конденсатор, несконденсировавшиеся газы отсасываются эжектором. Боковыми погонями вакуумной колонны являются фракции 350-500 °С, остатком является фракция выше 500 °С - гудрон. Бензины, получаемые из отбензинивающей и основной атмосферной колонн, смешивают и отводят в стабилизатор. Газ из

сепараторов подается, в абсорбер, орошаемый стабильным бензином. Сухой газ сбрасывается к форсункам печей. Головной продукт стабилизации направляется на газофракционирующие установки. Стабильный бензин подвергается защелачиванию.

Способы создания вакуума: Вакуум в колоннах создается с помощью вакуум-насосов или пароструйных эжекторов. Вакуум - насосов по принципу действия аналогичны компрессорам. Существуют поршневые, ротационные и водокольцевые вакуум-насосы.

Принцип работы пароструйных эжекторов - использование кинетической энергии водяного пара. Струя пара с большой скоростью вытекает из сопла, захватывает отсасываемую газожидкостную смесь и вместе с ней выбрасывается в атмосферу. Чтобы создать небольшой вакуум (до 90КПа), используют одноступенчатые эжекторы. Если требуется более глубокий вакуум, применяют многоступенчатые парозежекторные агрегаты, снабженные промежуточными конденсаторами. В конденсаторах рабочий пар и газы, выходящие из предыдущей ступени, охлаждаются и конденсируются. Эжекторами и вакуум-насосами из вакуумных колонн отсасываются газы разложения, водяной пар, подаваемый в колонны для улучшения ректификации, а также воздух, попавший аппаратуру вследствие ее недостаточной герметичности. Основным аппаратом, применяемым для конденсации, является барометрический конденсатор смешения. Он представляет собой цилиндрический аппарат с каскадными ситчатыми тарелками, под нижнюю из которых поступают пары с верха вакуумной колонны. Охлаждающая вода подается на верхнюю тарелку. Сконденсировавшиеся нефтяные пары и вода сливаются по трубе в барометрический колодец, а газ с верха барометрического конденсатора отсасывается паровыми эжекторами или вакуум-насосами. Существенный недостаток такой схемы состоит в том, что при непосредственном смешении с нефтяными парами охлаждающая вода сильно загрязняется сероводородом и нефтепродуктами. Экспериментально установлено, что в воде

конденсаторов содержится до 5% от получаемой на АВТ дизельной фракции. Вода, загрязненная нефтепродуктами, попадает затем в сточные воды завода, загрязняя почву и водоемы.

По другой схеме, опасность загрязнения воды устранена. Пары с верха вакуумной колонны поступают в поверхностный конденсатор, где конденсируется основная часть водяных паров и унесенных нефтяных фракций. В качестве поверхностного конденсатора применяются кожухотрубчатые теплообменники с плавающей головкой или аппараты воздушного охлаждения. Затем конденсат и пары поступают в газосепаратор, из которого не конденсировавшиеся пары отсасываются эжекторами. Конденсат по барометрической трубе поступает в отстойник-сепаратор. Сюда также подаются паровые конденсаты из межступенчатых конденсаторов эжектора. Вода из отстойника сбрасывается в канализацию, а нефтепродукт, отделенный от воды, возвращается в линию дизельной фракции. Выхлопные газы из эжектора сжигаются в трубчатой печи. На всех действующих АВТ система с использованием конденсаторов смешения заменяется системой с поверхностными конденсаторами. Современные схемы создания и вакуума обеспечивает поддержание в колоннах установок АВТ остаточное давление 5-9 кПа. Такими способами создается вакуум в колоннах комбинированных установок. Помимо вышеизложенных достоинств, комбинированные установки имеют и недостатки. К ним относится жесткость связей между отдельными процессами.

Нарушения в работе одной секции могут влиять на всю установку, расстраивая другие технологические процессы. Комбинированную установку сложнее, чем обычную, остановить на ремонт и затем вывести на режим. Но несмотря на эти недостатки в современной нефтеперерабатывающей промышленности старается первые комбинированные установки производства масел, позволяющие из мазута получить 4 сорта высококачественных базовых масел, на базе которых можно приготовить моторные и индустриальные масла 12 наименований. Строятся

высокопроизводительные комбинированные установки производства этилена и пропилена, включающие процессы пиролиза, получения ароматических углеводородов, бутадиена, циклопентадиена, полимерных материалов, сырья для производства технического углерода.

### ***ЛЕКЦИЯ №13.***

#### ***УСТАНОВКИ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ, ЧЕТКОЙ, АЗЕОТРОПНОЙ И ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ***

Вторичная перегонка нефтяных дистиллятов, в частности широкой бензиновой фракции, применяется с целью производства бензина специальных сортов ("Экстра" и БР-1). Перегонными аппаратами раньше служили кубы с паровым обогревом, погоноразделителями - дефлегматоры и насадочные колонны. В дальнейшем кубы были заменены трубчатыми печами, а дефлегматоры - ректификационными колоннами с колпачковыми тарелками. Внедрение в нефтеперерабатывающей промышленности процесса термического крекинга потребовало применения вторичной перегонки крекинг бензинов, подвергшихся серноокислотной очистке, с целью удаления из них полимеров. Для этого строились атмосферные и атмосферно-вакуумные установки. Применение вакуума для снижения температуры перегонки до 130-140 °С диктовалось стремлением предупредить распад сернистых соединений, приводящих к образованию коррозионно-агрессивного сероводорода. Однако эксплуатация подобных установок показало, что разложение и коррозия аппаратуры не устраняются. Поэтому вместо серноокислотной очистки стали применять более совершенные способы сероочистки, лучшим из которых ныне является гидроочистка. Вторичная перегонка широко применялась для выделения из бензиновых фракций изомеров, используемых в качестве высокооктановых компонентов авиационных бензинов. В настоящее время подобный процесс под названием четкой ректификации широко используется для выделения изомеров парафиновых углеводородов, а также этилбензола и ксилолов, используемых

в качестве сырья для органического синтеза. Развитие каталитического риформинга и потребность в узких бензиновых фракциях побудили включать установки вторичной перегонки в состав современных нефтеперерабатывающих заводов. Эти установки стоят отдельно или включают в состав комбинированных установок. Потребность нефтехимической промышленности в практически чистых индивидуальных углеводородах стимулировала дальнейшую разработку и совершенствование методов вторичной перегонки, в частности оснащение установок колоннами четкой и сверхчеткой ректификации, имеющими несколько десятков, а иногда и сотен тарелок. Промышленное оформление процессов вторичной перегонки различно и зависит от характера сырья, требуемой четкости ректификации, числа и конструкции ректификационных тарелок, кратности орошения и т.д. Критерием оценки возможного применения ректификации для разделения углеводородных смесей на составляющие их компоненты, как известно, является коэффициент относительной летучести. Чем больше этот коэффициент, тем легче разделяются компоненты смеси. Рассчитывая число теоретических тарелок, требуемых для разделения смесей с различным значением коэффициента летучести и получения ректификатов различного состава, можно заключить, что для повышения чистоты ректификата, например, с 0,90 до 0,99 требуется примерно в 2 раза увеличить число тарелок, также для разделения смесей с низкой летучестью необходимо исключительно большое число тарелок.

На современных заводах широко применяют установки вторичной перегонки бензина с целью получения сырья для каталитического риформинга, который осуществляется для получения высокооктановых компонентов бензина, либо для получения ароматических углеводородов - бензола, толуола, ксилолов. Для каталитической ароматизации из бензина выделяют фракции 62-85 °С (бензольную); 85-120 °С (толуольную); 120-140 °С (ксилольную).

Широкая бензиновая фракция после нагрева в теплообменниках поступает в ректификационную колонну. Головным ее продуктом является фракция н. к. – 85 °С. Часть паров конденсируется и возвращается в колонну в качестве орошения, остальные пары направляются в следующую ректификационную колонну. Остаток снизу первой ректификационной колонны переводится в третью ректификационную колонну, а часть его циркулирует через печь в ту же первую ректификационную колонну. Головным продуктом второй ректификационной колонны является фракция н. к. – 62 °С, остатком - фракция 62-85 °С. В качестве головного продукта в третьей колонне получают фракцию 62-120 °С. Эта колонна оснащена отпарной колонной, в которой фракция 120-140 °С. Остатком этой колонны является фракция 140-180 °С. Как и в первых двух колоннах, остаток, циркулируя через печь, вносит в ректификационную колонну требуемое для фракционирования тепло. Эти печи приспособлены для работы как на жидком, так и на газообразном топливе. В каждой колонне установлено по 60 тарелок. При мощности установки 1 млн т/год стоимость ее около 1 млн руб., а площадь 80х82 м. Расход топлива составляет 3,2%, воды 15 м<sup>3</sup> на 1 т сырья. Обслуживается установка 3 рабочими в смену. Установка четкой ректификации для разделения ароматических углеводородов: Моноциклические ароматические углеводороды, извлекаемые жидкостной экстракцией или высокоароматизированных бензиновых фракций, полученных при перегонке нефтей и газоконденсатов, разделяют с получением индивидуальных углеводородов высокой чистоты экстракт, представляющий собой смесь ароматических углеводородов, после адсорбционной очистки для извлечения непредельных соединений и смол подается в среднюю часть бензольной колонны, сверху которой отбирается азеотропная смесь, состоящая из неароматических углеводородов и части бензола (возвращаемого в сырье), а боковым погоном служит бензол высокой чистоты. Остаток этой колонны - смесь более тяжелых ароматических углеводородов направляется в толуольную колонну, где в виде ректификата

отбирается толуол, а как остаток - смесь ксилолов и высших ароматических углеводородов. Эта смесь подается в ксилольную колонну, а остатком - фракция С9 и выше. В ректификационных колоннах имеется по 30-40 тарелок. Значительно труднее разделяется смесь изомеров ксилола, так как они имеют близкие температуры кипения. Разделение таких изомеров в промышленности проводится комбинированием процессов сверхчеткой ректификации, для выделения орта-ксилола и этилбензола и низкотемпературной кристаллизации, для выделения параксилола. В первой стадии для получения о-ксилола 98% -ной чистоты при кратности орошения 8: 1 требуется минимум 200 тарелок при отборе от потенциала 70%. Для этилбензола при кратности орошения 100: 1 требуемое число тарелок зависит от величины отбора, от потенциала и чистоты изомера. В промышленности для выделения этилбензола 99,6%-ной чистоты применяют колонны с числом практических тарелок 350 при кратности 100:

1. Для размещения столь большого числа тарелок ректификационная колонна должна быть очень высокой, что может привести к нарушению горизонтальности тарелок из-за отклонения оси колонны от вертикали. Поэтому предложено применять три последовательно соединенные колонны меньшей высоты вместо одной высокой. В частности, для получения о-ксилола 98% -ной чистоты требуется двухколонная система с общим числом тарелок 230.

Установки азеотропной и экстрактивной ректификации: выделение индивидуальных углеводородов из их смесей ректификацией возможно, когда разделяемые компоненты различаются температурой кипения и не образуют азеотропной смеси. Известны гомогенные азеотропные смеси с минимумом и максимумом температуры кипения. Типичным гомогенным азеотропом с минимумом температуры кипения является смесь бензола и циклогексана, которая в точке, соответствующей содержанию бензола 51,5 мол. % имеет постоянную температуру кипения 77, 20С. Ректификация в колонне с любым числом тарелок не приводит к разделению такой смеси на

составляющие компоненты. В любом случае названный азеотроп выделяется как головной продукт, так как он кипит при минимальной для данной системы температуре. В остатке в зависимости от состава исходной смеси может быть получен бензол или циклогексан. Однако, при добавлении третьего компонента, называемого разделяющим агентом, например этанола или фенола, характер разделения смеси может измениться. Этому же способствует понижения давления при ректификации. Так, полное разделение азеотропа этилового спирта и воды наступает, когда перегонка ведется при остаточном давлении 70 мм рт. ст. Разделяющий агент подбирают с таким расчетом, чтобы он с одним из компонентов смеси, образуя второй азеотроп, кипящий при более низкой температуре, чем исходный. Разделяющий агент должен не вызывать коррозии аппаратуры, быть инертным по отношению к компонентам сырья, термически стойким, нетоксичным, недефицитным и обладать низкой теплотой испарения. Кроме того, он должен иметь температуру кипения на 10-400С меньшую, чем углеводородная смесь. При рабочих температурах, существующих в колоннах, емкостях орошения и трубопроводах, разделяющий агент должен растворяться в углеводородах. Регенерироваться он должен простыми и экономичными методами, например экстракцией водой или другим дешевым растворителем. Рассмотрим процессы, применяемые в промышленной практике для извлечения ароматических углеводородов из их смесей с неароматическими. Азеотропная ректификация отличается применением третьего компонента повышенной летучести, способного к образованию с одним из компонентов исходной смеси второго азеотропа с более низкой температурой кипения, чем исходный. Для рассматриваемого примера промышленного извлечения толуола в качестве разделяющего агента принят водный раствор метилэтилкетона (МЭК). На такой установке чистота выделенного толуола достигает 99% и более. На других установках для тех же целей служит метанол. Для полного отделения толуола от неароматических углеводородов в колонну необходимо подавать в 2,8-3 раза

больше МЭК, чем содержится неароматических углеводов в исходной смеси. Содержание воды в МЭК не превышает 10%. Основная его масса отводится с головным продуктом колонны и экстрагируется водой во второй колонне. Из водного раствора МЭК легко извлекается обычной ректификацией. Получаемый сверху регенерационной трети колонны МЭК содержит около 10% воды и является разделяющим агентом для смешения с толуольным концентратом в первой колонне - азеотропной ректификации. Выделившаяся в третьей колонне вода возвращается в процесс на экстракцию МЭК. Азеотропная ректификация предпочтительнее для сырья, содержащего небольшое количество неароматических углеводов.

Экстрактивная ректификация: В этом случае для разделения компонентов смеси применяют разделяющий агент менее летучий, чем компоненты сырья. В присутствии разделяющего агента изменяется летучесть компонентов сырья, что позволяет фракционировать смесь в колонне с умеренным числом тарелок и кратностью орошения. Схема установки экстрактивной ректификации предназначена для разделения азеотропной смеси, состоящей из бензола и циклогексана, с использованием в качестве разделяющего агента фенола. Фенол термически устойчив, селективен и имеет сравнительно высокую температуру кипения (182, 20С). Сырье вводится в среднюю часть колонны экстрактивной ректификации, а фенол на 4-5-ую тарелку, считая сверху. Колонна орошается частью головного продукта, а внизу через кипятильник подводится тепло. В присутствии фенола летучесть неароматического углеводорода, в данном случае циклогексана, значительно возрастает по сравнению с летучестью ароматического углеводорода - бензола, поэтому исходная смесь сравнительно легко разделяется на циклогексан - головной продукт и бензол в смеси с фенолом, отводимый снизу колонны. Тарелки, расположенные выше ввод фенола, предназначены для извлечения следов фенола из паров циклогексана. Смесь фенола и бензола, отбираемая снизу колонны, поступает на регенерацию фенола во

вторую колонну, где головным продуктом является бензол, а остатком - регенерированный фенол, возвращаемый в процесс.

#### *ЛЕКЦИЯ №14.*

#### *АППАРАТУРНОЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА*

Ректификационные колонны.

Ректификация простых и сложных смесей осуществляется в колоннах периодического или непрерывного действия. Колонны периодического или непрерывного действия. Колонны периодического действия применяют на установках малой производительности при необходимости отбора большого числа фракций и высокой четкости разделения. Составными частями одной из таких установок являются перегонный куб, ректификационная колонна, конденсатор, холодильник и емкости. Периодичностью процесса обусловлены большой расход тепла, меньшая производительность труда и менее эффективное использования оборудования. Установки с колоннами непрерывного действия лишены этих недостатков. Принципиальная схема для разделения смеси пентанов. Установка состоит из подогревателя сырья, ректификационной колонны, теплообменников, конденсатора-холодильника, кипятильников.

В зависимости от числа получаемых продуктов при разделении многокомпонентных смесей различают простые и сложные ректификационные колонны. В-первых, при ректификации получают два продукта, например бензин и полумазут. Вторые предназначены для получения трех и более продуктов. Они представляют собой последовательно соединенные простые колонны, каждая из которых разделяют поступающую в нее смесь на два компонента. В каждой простой колонне имеются отгонная и концентрационная секция. Отгонная или отпарная секция расположена ниже ввода сырья. Тарелки, на которую подается сырье для разделения, называется тарелкой питания. Целевым

продуктом этой секции являются пары ректификата. Для нормальной работы ректификационной колонны обязательны подача орошения наверх концентрационной секции колонны и ввод тепла, через кипятильник или острого водяного пара в отгонную секцию. В зависимости от внутреннего устройства, обеспечивающего контакт между восходящими парами и нисходящей жидкостью (флегмой), ректификационные колонны делятся на насадочные, тарельчатые, роторные и т.д.; в зависимости от давления они делятся на ректификационные колонны высокого давления, атмосферные и вакуумные. Первые применяют в процессах стабилизации нефтей и бензинов, газофракционирования на установках крекинга и гидрогенизации. Атмосферные и вакуумные ректификационные колонны в основном применяют при перегонке нефтей, остаточных нефтепродуктов и дистиллятов. В каждом конкретном случае выбор типа тарелки требует тщательного обоснования. Ректификационная колонна должна удовлетворительно работать с учетом возможного колебания нагрузки по сырью и обеспечить заданную четкость погоноразделения при минимуме эксплуатационных затрат и удельных капиталовложений. В нефтеперерабатывающей промышленности колпачковые тарелки получили наибольшее распространение, об их работе накоплены значительные данные, поэтому они обычно служат эталоном для сравнения с тарелками других конструкций. Данные показывают, что колпачковые тарелки по ряду показателей хуже других тарелок. Поэтому на многих строящихся и действующих установках тарелки новых типов вытесняют колпачковые. Преимуществом решетчатых, сетчатых и клапанных тарелок являются не только меньшая стоимость, но и большая производительность, низкие гидравлические сопротивления, меньший унос капелек жидкости восходящими потоком паров и другие важные факторы. Виды орошения: отвод тепла сверху колонны для образования орошения осуществляется одним из следующих методов: горячим орошением (при помощи

парциального конденсатора); испаряющимся циркуляционным (холодным) орошением неиспаряющимся циркуляционным орошением.

Горячее орошение подается при помощи парциального конденсатора - трубчатого или змеевикового, его устанавливают над ректификационной колонной или внутри нее. Охлаждающим агентом служит вода или иной хладагент, реже - сырье. Поступающие в межтрубное пространство пары частично конденсируются и возвращаются на верхнюю тарелку в виде горячего орошения из-за трудности монтажа и ремонта парциального конденсатора. Этот метод создания орошения получил ограниченное применение, главным образом на установках небольшой производительности при ректификации неагрессивного сырья.

Холодное орошение организуют по схеме: пары выходят сверху колонны и проходят через конденсатор-холодильник. Конденсат собирается в емкости, откуда частично насосом подается обратно в ректификационную колонну в качестве холодного орошения, а балансовое количество ректификата отводится как готовый продукт. Количество холодного орошения тем меньше, чем ниже температура составляет 30-40<sup>0</sup>С.

Циркуляционное неиспаряющееся орошение с первой или со второй тарелки прокачивается через тепловоспринимающую среду в теплообменнике и обычно является исходное сырье, которое таким образом подогревается. Циркуляционное орошение иногда комбинирует с холодным испаряющимся. Количество последнего в таких случаях ограничивают и используют его для более точной регулировки температуры наверху колонны. На установках прямой перегонки нефти с использованием сложных колонн циркуляционное орошение организуют в двух-трех промежуточных сечениях. Промежуточное циркуляционное орошение позволяет разгрузить ректификационную колонну в вышерасположенных сечениях, а также усилить предварительный подогрев сырья и снизить тепловую нагрузку печей. Внедрение циркуляционного орошения позволило значительно увеличить производительность установок по перегонке нефти. Для его

осуществления необходимы более мощные насосы для перекачки большого количества жидкостей. Перекачка сопровождается несколько повышенным расходом энергии, что, однако с избытком компенсируется экономией топлива и воды. Подвод тепла вниз колонны: В промышленной практике его осуществляют при помощи пучка труб, вмонтированного непосредственно в колонну; теплообменника - обычно или с паровым пространством или циркулирующей через трубчатую печь горячей струи. Подводимое вниз колонны тепло испаряет часть жидкости, образуя необходимый для ректификации поток паров, и нагревает остаток до температуры более высокой, чем на нижней тарелке отгонной секции. Применение пучка труб внутри колонны возможно только при наличии относительно небольшой поверхности теплообмена, коррозионно-агрессивной среды и чистого теплоносителя. Наиболее распространенным способом подвода тепла является применение горизонтальных или вертикальных теплообменников и кипятильников. В случае применения первых необходимо, чтобы жидкость двигалась в них снизу вверх, предупреждая образования паровых пробок. При подводе тепла из кипятильника с паровым пространством жидкость снизу колонн поступает в кипятильник, пройдя который через перегородку перетекает в левую секцию аппарата и оттуда выводится как конечный продукт. При подводе тепла при помощи горячей струи жидкость с нижней тарелки прокачивается через трубчатую печь, где ей сообщается необходимое количество тепла. Из печи смесь образовавшихся паров и нагретой жидкости возвращается в колонну. Количество циркулирующей горячей струи зависит от температуры на выходе из печей: чем выше это температура и больше количество образовавшихся паров, тем меньше требуется горячей струи. Этот метод широко применяется на типовых трубчатых установках первичной перегонки нефти. Температурный режим является одним из основных параметров процесса, изменением которого регулируется качество продуктов ректификации. Важнейшими точками контроля являются температуры поступающего сырья и продуктов

ректификации, покидающих ректификационную колонну. При расчете ректификационных колонн для разделения нефтей и нефтяных фракций температурный режим определяют при помощи кривых однократного испарения (ОИ). Как показала практика работы трубчатых установок, перегонка нефти при атмосферном давлении ведется при температурах на входе сырья в колонну 320-360 °С. Перегонка мазутов ведется в вакууме и при температуре на выходе из печи не выше 440 °С. Температура нагрева мазута в печи лимитируется его возможным разложением и ухудшением качества получаемых масляных дистиллятов (вязкости, температуры вспышки, цвета и т.д.). Температуру боковых погонов определяют по нулевой точке на кривых ОИ для отбираемых дистиллятов с учетом их парциального давления. Температура нефтяных паров зависит также от давления в колонне и расхода водяного пара. Температура остатка для колонн – температура низа колонны.

### ***ЛЕКЦИЯ №15.***

#### ***ОХРАНА ТРУДА И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ***

Улучшение условий труда - самостоятельная и важная задача социальной политики. Большое постоянное внимание уделяется созданию здоровых и безопасных условий труда.

На установке первичной переработки нефти и газа в процессе участвуют пожароопасные и взрывоопасные нефтепродукты, опасные в обращении реагенты. Наличие тока высокого напряжения и высоких температур создает особые условия опасности производства. Основными опасными моментами в производстве топливных компонентов являются:

- 1) Образование взрывоопасных концентраций нефтепаров и газа из-за пропуска аппаратуры;
- 2) Повышение концентрации нефтепаров в других вредных газов в воздухе, что может привести к отравлению обслуживающего персонала;

3) Разрыв аппаратов и трубопроводов при повышении давления в них выше допустимого;

4) Всякая утечка и выброс нефтепродуктов может привести к пожару;

5) Поражение электрическим током и т.д.

В результате нарушения технологического режима, несоблюдения правил безопасности при эксплуатации НЛП происходят аварии, несчастные случаи.

Для предотвращения этих случаев на установках необходимо обеспечить безусловное выполнение всеми работающими норм и правил техники безопасности. Особое внимание при эксплуатации установок должно быть обращено на герметизацию аппаратов и трубопроводов, контроль за исправным состоянием приборов автоматического регулирования. При проектировании и эксплуатации заводов предусматривают следующие мероприятия по технике безопасности и охране труда.

1) Для исключения переброски огня в случае пожара с одного участка на другой между производствами выдерживают противопожарные разрывы. Технологические установки и объекты оборудуют стационарными и передвижными средствами пожаротушения;

2) В помещениях, где возможно возникновение взрыво- или токсически опасных концентраций продуктов устанавливают специальных приборы, которые сигнализируют о том, что концентрация этих веществ приближается к максимально допустимому значению;

3) Все аппараты, работающие под давлением выше 0,07 МПа, снабжают предохранительными клапанами, которые открываются при опасном повышении давления в аппарате и сбрасывают избыточное количество газа или жидкости;

4) Для обеспечения безопасной работы предусматривают ряд специальных мероприятий: например, насосы, перекачивающие нефтепродукты, устанавливают на открытом воздухе, что позволяет

отказаться от сооружения специальных зданий - насосных, которые ранее были основным очагом возникновения взрывов и пожара;

5) Чтобы предотвратить несчастные случаи во время ремонта, проектами установок предусматриваются стационарные и передвижные механизмы: кран-балки для ремонта насосов; кран-укосины на колоннах аппаратах и т.д.

Об эффективности работы перегонных установок судят по таким показателям, как производительность установки, продолжительность безостановочного пробега; глубина отбора целевых фракций (в % -ах от потенциального содержания этих фракции в нефти); качество получаемой продукции; соблюдение норм и экономия в расходовании пара, воды, электроэнергии, реагентов. Основные направления совершенствования установок первичной переработки нефти состоят в следующем: обеспечение высокого отбора от потенциала светлых нефтепродуктов и масляных дистиллятов, повышение качества дистиллятов, повышение коэффициента использования энергоресурсов за счет более полного использования теплоты отходящих потоков, сокращение удельных расходов топлива, электроэнергии, воды, воздуха, реагентов, использование более эффективного оборудования, внедрение прогрессивных средств контроля и автоматизации, схем комплексной автоматизации управления процессами.

## **ТЕМАТИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

1. Фракционный состав нефти
2. Основные нефтяные фракции
3. Метод однократного и постепенного испарения
4. Кривые ИТК и ОИ как характеристика нефти.