

Процессы вакуумной ректификации широко распространены в нефтеперерабатывающей, нефтехимической и других отраслях промышленности. Использование вакуума позволяет снизить температуру нагрева кубовых продуктов, и за счет этого уменьшить интенсивность процессов термической деструкции этих продуктов. Одновременно с понижением давления возрастает и относительная летучесть разделяемых компонентов, что приводит к снижению энергозатрат на реализацию процесса ректификации. В то же время углубление вакуума усложняет работу конденсационных узлов ректификационных установок и предъявляет специфические требования к герметичности оборудования. Установка вакуумной ректификации представляет собой совокупность взаимодействующих между собой и взаимовлияющих друг на друга узлов (аппаратов), связанных технологическими потоками, которая функционирует как единое целое, что позволяет рассматривать её как сложную химико-технологическую систему (СХТС). Основными внутренними элементами данной СХТС являются собственно вакуумная ректификационная колонна (ВК), конденсатор (К), вакуумсоздающая система (ВСС) и коммуникационные трубопроводы (ТП) между ВК и К, между К и ВСС. Трубопроводы оказывают существенное влияние на величину вакуума, достигаемого в РК, а значит и на свойства всей СХТС. Поэлементное исследование системы является малоэффективным, поскольку все элементы системы обладают своими характеристиками, конкретные значения которых устанавливаются только в рамках интегративной характеристики СХТС. В настоящее время исследование подобных систем наиболее эффективно проводится в средах специальных моделирующих систем (например, в среде PRO-II, ChemCad) [1]. Данные пакеты обладают достаточно мощной базой для моделирования самых разнообразных процессов и аппаратов химической технологии, в том числе и ректификационных колонн. Однако специализированного модуля для расчета ВСС в них нет. В настоящее время в установках вакуумной ректификации в области вакуума 40 мм.рт.ст. и выше наиболее перспективно использование в качестве ВСС гидроциркуляционных систем на базе жидкостно-кольцевых вакуумных насосов (ЖКВН), или жидкостных эжекторов (ЖЭ). В обоих случаях в качестве рабочего тела используются дистиллятные продукты самих ректификационных колонн, имеющие максимальное термодинамическое сродство между рабочей жидкостью и откачиваемыми средами, поскольку они имеют одну и ту же физико-химическую природу. Поэтому возникает задача разработки специализированных модулей ВСС с использованием возможностей базы данных этих пакетов. Основные принципы моделирования вакуумной ректификационной колонны, вакуумсоздающей системы на базе ЖКВН и ЖЭ с использованием программного пакета ChemCad описаны в работах [2, 3]. В них выделены два источника образования неконденсируемых газов в вакуумируемой системе – это «газы натекания», поступающие в систему через

микронеплотности (сварные швы, фланцевые соединения, уплотнения насосов и т.д.) и газы термического разложения кубового продукта, выход которых определяется температурой нагрева кубового продукта и, следовательно, зависит от давления в ректификационной системе. Кинетика процесса термической деструкции для ВК установок первичной перегонки нефти изучена недостаточна. Рассматривая в качестве примера установку вакуумной перегонки мазута сернистых и высокосернистых нефтей, следует отметить основные особенности их переработки, которые влияют на аппаратное оформление установки. Переработка высокосернистых нефтей требует учета их специфических особенностей связанных главным образом с низкой термической стабильностью и высоким содержанием серы. Вакуумная перегонка мазута, проводимая при относительно высоких температурах нагрева, сопровождается его разложением с образованием низкокипящих жидких продуктов и газовой фазы, содержащей агрессивные компоненты (сероводород, хлористый водород), приводящих к интенсивной коррозии шлемовых трубопроводов вакуумной колонны, элементов вакуумсоздающей системы. Основными факторами, влияющими на степень разложения, являются температура нагрева и содержание асфальто-смолистых и сернистых соединений, а также температура и продолжительность пребывания остатка в кубе вакуумной колонны [3]. В свою очередь, степень разложения мазута и остатка от его перегонки значительно влияет на затраты по эвакуации из колонны газов и сопутствующих низкокипящих продуктов разложения. Поэтому для правильного решения технологических задач вакуумной перегонки мазута необходимо знание количественных и качественных параметров процесса газообразования. Содержание серы в нефти является ключевым показателем, определяющим направление ее переработки. Высокое содержание серы требует очистки дистиллятов для получения товарных топлив и дальнейшей их переработки. Большой интерес представляет качественный состав сернистых соединений в нефти и их термическая стабильность. Из литературных данных известно, что термическая стабильность различных сернистых соединений неодинакова. М.Г. Руденко и В.Н. Громова в своих исследованиях [5] показали, что меркаптаны при температуре 150 °С термически менее стойки, чем сульфиды, которые отличаются высокой термической стабильностью. Например, диэтилсульфид разлагается при 250 °С, а дифенилсульфид не разлагается и при 400 °С. Гетероциклические соединения, содержащие один атом серы в цикле, характеризуются наибольшей термической стабильностью (тиофен не разлагается даже при 500 °С). По данным, приведенным в литературе [6], в башкирских нефтях содержатся сернистые соединения различных классов и процентное отношение соединений каждого класса к общему содержанию серы заметно различается. Например, содержание сульфидной серы в среднем составляет 20-40 %, а меркаптановой 0,05-6 % от общего количества серы в

нефти. Отмечено, что наименьшую термическую стабильность имеют нефти, содержащие растворенный сероводород. Так, карбоновые нефти южных месторождений (тереклинская, озеркинская, аллакаевская) начинают интенсивно выделять сероводород при нагреве до 300-330 °С, интенсивное выделение сероводорода для нефтей девонского горизонта начинается при 370-380 °С. В другой работе [4] был исследован состав и выход газов разложения низкокипящих углеводородов при вакуумной перегонке мазутов сернистых и высокосернистых нефтей в интервале температур мазута на выходе из печи 390-425 °С. Показано, что углеводородный состав газов разложения мазутов сернистых и высокосернистых нефтей отличается незначительно, в то время как содержание сероводорода в газах разложения сернистых нефтей составляет 6-15 %, а в газах высокосернистого мазута – 26-39 %. Отмечено снижение концентрации сероводорода при высоких температурах нагрева за счет более интенсивного разложения углеводородной части мазута, в связи с чем концентрация сероводорода в суммарном газе уменьшается. Выход газов разложения мазутов сернистых нефтей примерно одинаков и возрастает от 0,15 % (на мазут) при 410 °С до 0,45 % при 425 °С. Выход газов разложения мазута арланской нефти незначительно отличается от выхода их при нагревании сернистых нефтей до 400 °С. С повышением температуры до 410 °С выход газов увеличивается в 1,5 раза. Используя экспериментальные данные, представленные в литературе [3], можно выявить общую закономерность зависимости выхода газов термического разложения мазута от температуры мазута на выходе из вакуумной печи для различных типов нефтей. Эту закономерность для различных типов нефтей можно описать обобщенной формулой: $GM = (At^2 + Bt + C) \cdot F \cdot \rho_M$, (1) где $A = -0,0002x^2 + 0,0007x + 0,0003$; $B = 0,1172x^2 - 0,4912x - 0,3499$; $C = -23,23x^2 + 95,397x + 76,935$; GM – выход газов разложения (на мазут); t – температура мазута на выходе из вакуумной печи; F – расход мазута; ρ_M – плотность мазута; x – содержание сернистых соединений, % масс. Выход газов термического разложения мазута товарной западносибирской нефти описывается иной формулой: $GM = (9 \cdot 10^{-5}t^2 - 0,0743t + 15,427) \cdot F \cdot \rho_M$ Это объясняется тем, что мазут товарной западносибирской нефти имеет более высокую термическую устойчивость, по сравнению с другими сернистыми мазутами. В табл. 1 и на рис. 1 представлены экспериментальные данные выхода газов термического разложения мазута различных типов нефтей в зависимости от температуры мазута на выходе из печи. В ходе проделанной работы проведено обобщение по выходу газов термического разложения мазута в зависимости от содержания сернистых соединений в нем для различных типов нефтей. Выявлено, что с ростом содержания сернистых соединений (табл. 2), увеличивается выход газов термического разложения мазута. Исключение составляет мазут товарной западносибирской нефти: при содержании сернистых соединений на уровне 2,31 %, выход газов разложения составляет 0,016 %, т.е. в

7-10 раз меньше, по сравнению с мазутами других типов нефтей. Вероятно, это связано с тем, что мазут товарной западно-сибирской нефти содержит термически более стойкие сернистые соединения (ароматические сульфиды, тиофены). Рис. 1 - Зависимость выхода газов разложения мазута различных типов нефтей от температуры мазута на выходе из печи: 1 - высокосернистая товарная арланская; 2 - туймазинская девонская; 3 - смесь ромашкинской и ухтинской; 4 - товарная западносибирская

Таблица 1 - Выход газов разложения вакуумной колонны для различных типов нефтей

Тип нефти	Температура мазута на выходе из печи, °С	Выход газов разложения (на мазут), % масс.
Высокосернистая товарная арланская	390	0,0337
	400	0,0453
	403	0,0566
Туймазинская девонская	400	0,0492
	407	0,0712
	410	0,1115
Смесь ромашкинской и ухтинской	407	0,0525
	410	0,106
	415	0,174
Товарная западносибирская	420	0,222
	425	0,453
	410	0,016

При температуре 415 °С значение выхода газов разложения товарной западносибирской нефти (0,007 % масс.) в 3 раза меньшего среднего значения исследуемых образцов нефти (0,0183 % масс.). Это объясняется либо погрешностью эксперимента, либо созданием условий, при которых углеводороды в смеси перестают разлагаться. Таблица 2 - Выход газов термического разложения мазута в зависимости от содержания сернистых соединений в мазуте для различных типов нефтей при температуре 410 °С

Тип нефти	Выход газов разложения (на мазут), % масс.	Содержание сернистых соединений в мазуте, % масс.
Смесь ромашкинской и ухтинской	0,106	1,59
Товарная западносибирская	0,016	2,31
Туймазинская девонская	0,115	2,66
Высокосернистая товарная арланская	0,155	4,04

На наш взгляд, обобщение по выходу газов термического разложения мазута более целесообразно проводить через молекулярную массу мазута. К сожалению, таких данных в литературе [4] нет, приведена только молекулярная масса газов разложения. На основании формулы (1) и рис. 1 можно сделать вывод о том, что экспериментальные данные, представленные в литературе [4], адекватно описываются выведенной нами формулой (1).