

# Процессы и агрегаты нефтегазовых технологий

## Лекция 3:

1. Основы процессов адсорбции и их место среди процессов переработки и очистки нефти и нефтепродуктов
  - 1.1. Физическая и химическая адсорбция
  - 1.2. Адсорбенты и их характеристики
2. Конструкция и применение аппаратов адсорбции
  - 2.1. Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента
  - 2.2. Адсорберы с движущимся слоем адсорбента
  - 2.3. Осушка и очистка газа адсорбентами в промышленности
3. Основы процессов экстракции и их место среди процессов переработки и очистки нефти и нефтепродуктов
  - 3.1. Требования предъявляемые к растворителям для экстракции
  - 3.2. Основные схемы экстракции
4. Основные типы промышленных экстракторов
  - 4.1. Аппараты типа «смеситель-отстойник»
  - 4.2. Аппараты колонного типа
  - 4.3. Аппараты центробежного типа
5. Основы процессов кристаллизации и их место среди процессов переработки и очистки нефти и нефтепродуктов

# 1. Основы процессов адсорбции и их место среди процессов переработки и очистки нефти и нефтепродуктов

**Адсорбция** (англ. *adsorption*) - процесс поглощения компонентов газов (паров) или жидкостей поверхностью твердых тел (адсорбентов). Адсорбцию применяют в газовой и нефтеперерабатывающей промышленности для осушки газов, например, природного газа при подготовке его к транспорту, для «отбензинивания» попутных и природных газов, разделения газов нефтепереработки с целью получения водорода и этилена, осушки жидкостей, выделения низкомолекулярных ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов) из бензиновых фракций, для очистки масел.

**Явление адсорбции** используется в хроматографии, в противогазах, для поглощения пахучих и вредных веществ, с целью защиты окружающей среды. По сравнению с другими массообменными процессами **адсорбция эффективна при малом содержании извлекаемых компонентов** в исходной смеси. Так, при разделении смеси сухих углеводородных газов процесс адсорбции оказывается более выгодным, чем процесс абсорбции, тогда как для жирных газов целесообразнее применять процесс абсорбции. Аналогично для жидких смесей: при невысоком содержании извлекаемых компонентов в сырье адсорбционное разделение предпочтительнее экстракции.

Различают **физическую** и **химическую адсорбцию** (хемосорбцию). При физической адсорбции молекулы **адсорбента** и поглощенного вещества («**адсорбата**») не вступают в химическое взаимодействие и их связь обуславливается силами межмолекулярного взаимодействия, при котором связь менее прочна, чем при хемосорбции.

**Физическая адсорбция** - **экзотермический** процесс; для газов и паров теплота адсорбции примерно равна теплоте конденсации.

**Адсорбируемость веществ** зависит от их природы, строения молекул, наличия функциональных групп и заместителей, а также от природы и структуры адсорбента (величины удельной поверхности, размеров пор).

**Адсорбируемость углеводородов** обычно возрастает с увеличением их молекулярной массы, однако значительное влияние на нее оказывают структура и размеры молекул.

***Парафиновые и нафтеновые*** углеводороды поглощаются в меньшей степени, чем ***ароматические***. ***Сернистые соединения*** лучше сорбируются, чем содержащие их парафиновые и нафтеновые углеводороды.

***Непредельные*** низкомолекулярные углеводороды (этилен, пропилен) адсорбируются лучше, чем соответствующие их предельные аналоги (этан, пропан).

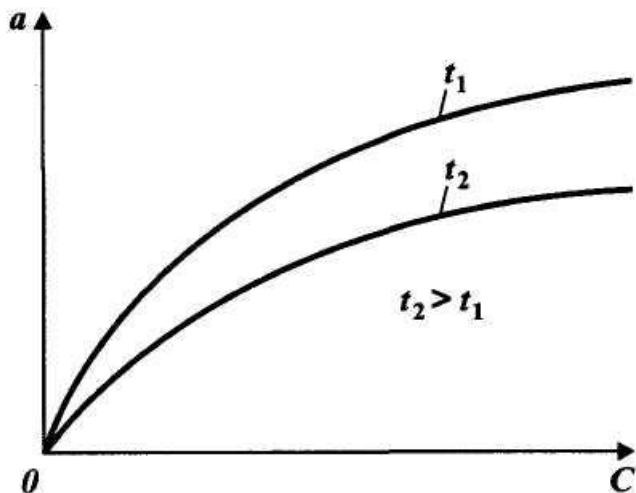
**Адсорбенты** - пористые твердые вещества естественного и синтетического происхождения с развитой поверхностью пор. Удельная поверхность пор лежит в пределах от 200 до 1700 м<sup>2</sup>/г, средний размер пор - от 3 до 100А.

**Промышленные адсорбенты** производят в виде таблеток или шариков размером от 2 до 6мм, а также порошков с размером частиц от 20 до 500мкм. В качестве адсорбентов используют активированный уголь, силикагель, алюмосиликаты, цеолиты.

Цеолиты (молекулярные сита) - природные или синтетические адсорбенты с регулярной структурой пор, представляют собой алюмосиликаты натрия, калия и других элементов. Размеры входных окон, определяющих избирательность цеолитов, изменяются от 3 до 9 А.

Важной характеристикой адсорбентов является **активность (емкость)**, оцениваемая массой адсорбированного вещества, приходящейся на единицу массы адсорбента в условиях равновесия. Зависимость между активностью и парциальным давлением или концентрацией вещества в смеси при определенной температуре называют **изотермой адсорбции (Рис.1)**. Одним из важных показателей, характеризующих процесс адсорбции и определяющих размеры аппарата, является **скорость адсорбции**, которая зависит от скорости трех стадий процесса: 1) подвода вещества к поверхности зерен адсорбента - **внешняя диффузия**; 2) перемещения вещества внутри зерен по порам адсорбента - **внутренняя диффузия**; 3) поглощения вещества поверхностью адсорбента. Скорость адсорбции обычно лимитируют внешняя или внутренняя диффузии или сразу обе стадии. Адсорбции способствует понижение температуры, а для газов - повышение давления. Удалению адсорбированных компонентов из адсорбента (десорбции) способствует повышение температуры и для газовых смесей - понижение давления.

**Рис.1. Зависимость активности (емкости) адсорбента  $a$  от концентрации поглощаемого вещества  $C$  в смеси при различных температурах**



**Процесс адсорбционного разделения** в целом включает следующие **основные стадии**:

- 1) **адсорбцию** - контактирование исходной смеси с адсорбентом, при этом во многих случаях к жидким смесям для снижения вязкости добавляют плохо адсорбируемый растворитель;
- 2) **десорбцию** - контактирование адсорбента с десорбирующим агентом (водяным паром, азотом, растворителем) с целью выделения поглощенного компонента и регенерации адсорбента (для облегчения десорбции и сокращения расхода десорбирующего агента процесс ведут при повышенной температуре);
- 3) **удаление** из адсорбента десорбирующего агента (его **сушку**);
- 4) **охлаждение** адсорбента, причем в случае окислительной регенерации адсорбента его температура значительно повышается и требуется специальное охлаждение.

**Адсорбционное разделение** также включает **вспомогательные стадии** - **отделение целевых продуктов** от десорбирующего агента и растворителей путем простой перегонки, ректификации, отстаивания.

## 2. Конструкция и применение аппаратов адсорбции

**Адсорберы** (англ. *adsorbers*) - аппараты для разделения газовых и жидких смесей путем избирательного поглощения (адсорбции) их компонентов твердыми поглотителями - адсорбентами.

**Поглощаемое вещество**, находящееся вне пор адсорбента, называется **адсорбтивом**, а после его перехода в адсорбированное состояние - **адсорбатом**.

**Адсорберы применяют** в газовой и нефтеперерабатывающей промышленности для следующих целей:

- 1) **осушки газов** (например, природного газа при подготовке его к транспорту);
- 2) **«отбензинивания»** попутных и природных углеводородных газов;
- 3) **осушки жидкостей**;
- 4) **разделения газов** нефтепереработки с целью получения водорода и этилена;
- 5) **выделения низкомолекулярных** ароматических углеводородов из бензиновых фракций;
- 6) **очистки масел**; очистки газов и жидкостей от вредных веществ, загрязняющих окружающую среду.

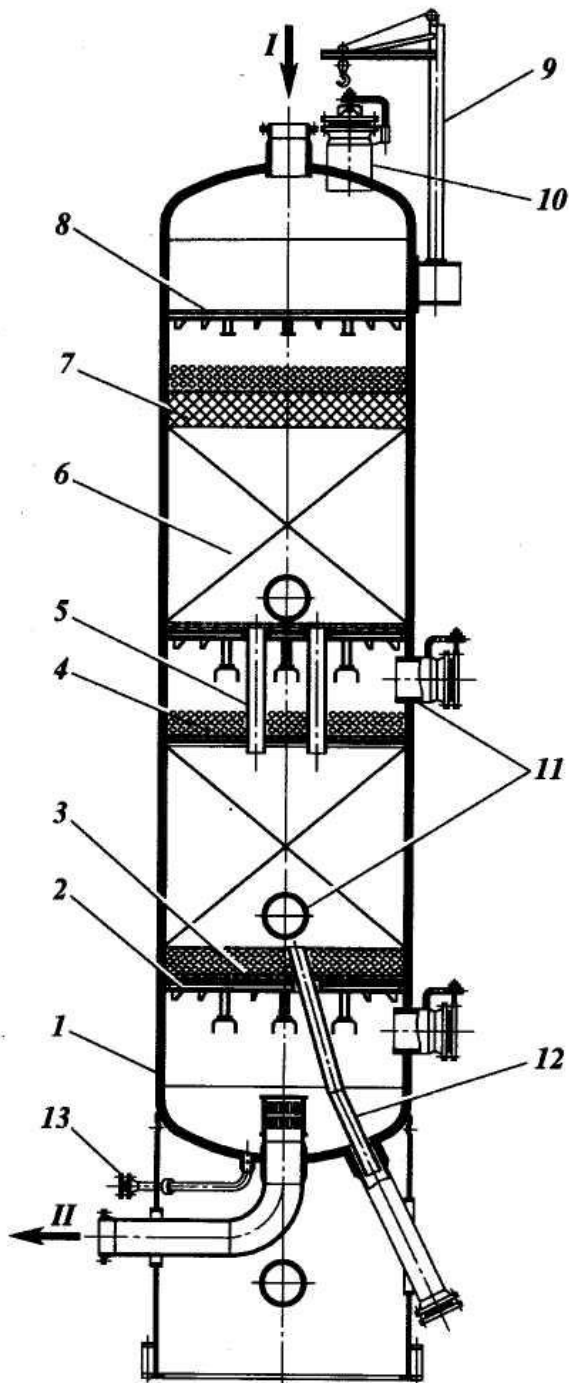
**Адсорберы разделяют** по способу **контактирования** обрабатываемой среды с адсорбентами на аппараты с **неподвижным (1)**, **движущимся плотным (2)** и **псевдооживленным (3)** слоем адсорбента.

## 5.1. Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента

**Адсорберы с неподвижным слоем** - аппараты периодического действия, работающие в циклическом режиме. Рабочий цикл таких адсорберов включает следующие стадии: адсорбцию, десорбцию, удаление десорбирующего агента (сушку) и охлаждение. При наличии минимум двух аппаратов и соответствующем соотношении длительности вышеуказанных стадий возможна непрерывная работа всей адсорбционной установки. Адсорберы с неподвижным слоем адсорбента выполняют в виде вертикальных или горизонтальных цилиндрических аппаратов, снабженных внутренними устройствами: опорными для адсорбента; распределительными и сборно-выравнивающими для потока разделяемой среды.

На **Рис.2** представлен ***адсорбер аксиального типа***, предназначенный для очистки природного газа от сероводорода и меркаптанов. В корпусе аппарата диаметром 3,6 м расположены по высоте два слоя цеолита NaX высотой **3,6 м**. Каждый слой цеолита поддерживается опорной решеткой, на которой установлен перфорированный лист и два слоя металлической сетки. Над верхним слоем цеолита размещен дополнительно слой алюмогеля для осушки газа. Для уменьшения динамического воздействия потока газа и более равномерного его распределения над адсорбентом расположен слой фарфоровых шаров высотой 300-600мм. При загрузке адсорбента используют верхний люк и кран-укосину. Переточные трубы обеспечивают перемещение адсорбента из одной зоны в другую при его загрузке и выгрузке. Адсорбент из аппарата выгружают по трубопроводу, установленному на нижней опорной решетке.

**Главный недостаток** аксиальных адсорберов – значительное гидравлическое сопротивление.



**Рис.2.** Адсорбер аксиального типа с неподвижным слоем адсорбента  
**1** - корпус; **2** - опорная решетка;  
**3** - перфорированный лист и два слоя сетки;  
**4** - фарфоровые шары;  
**5** - переточные трубы для загрузки (выгрузки) адсорбента;  
**6** - слой цеолита;  
**7** - слой алюмогеля;  
**8** - решетка;  
**9** - кран-укосина;  
**10** - штуцер для загрузки адсорбента; **11** - люк-лаз;  
**12** - трубопровод для выгрузки адсорбента;  
**13** - штуцер для дренажа.

**Потоки:**

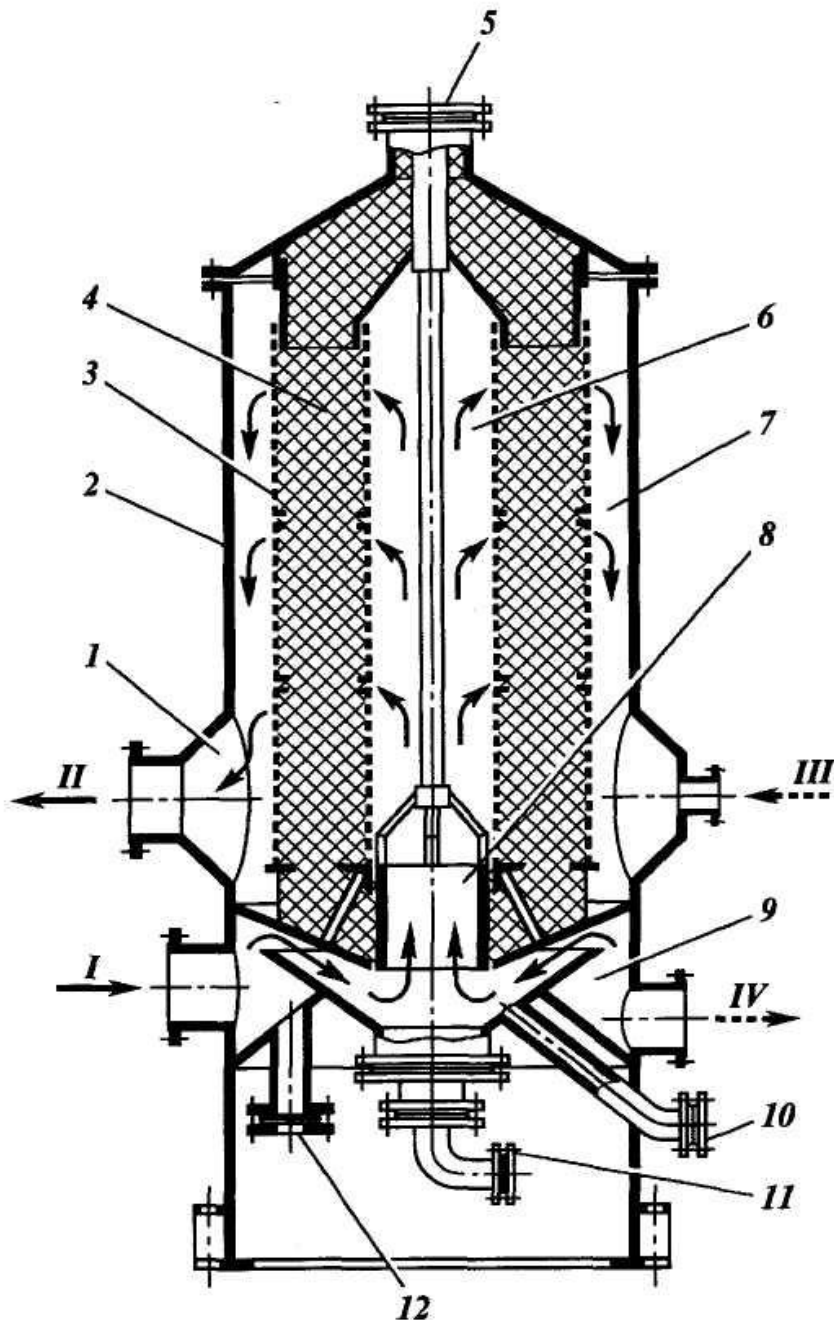
**I** - исходный газ;  
**II** - отработанный газ.



Для уменьшения гидравлического сопротивления слоя адсорбента разработаны конструкции адсорберов с радиальным движением потока газа.

На **Рис.3** представлена **конструкция адсорбера радиального типа**, в котором поток разделяемой среды движется через слой адсорбента от центра к периферии. Адсорбент засыпан между двумя кольцевыми решетками. Исходная газовая смесь поступает снизу в центральный канал, проходит через слой адсорбента и собирается на периферии в кольцевом пространстве, и оттуда удаляется из аппарата. Свежий адсорбент загружается сверху через штуцер. Отработанный адсорбент выгружается снизу с помощью клапана.

С целью защиты от внезапного повышения давления аппарат снабжен разрывной мембраной. Поверхность фильтрации промышленных адсорберов радиального типа в зависимости от их размеров лежит в пределах **10-80м<sup>2</sup>**, толщина слоя адсорбента составляет **0,40-0,63м**.



**Рис.3.** Адсорбер радиального типа с неподвижным слоем адсорбента

- 1** - собирающий коллектор;
- 2** - корпус; **3** - кольцевая решетка;
- 4** - слой адсорбента; **5** - штуцер для загрузки адсорбента;
- 6** - центральный раздающий канал; **7** - кольцевой собирающий канал;
- 8** - разгрузочное устройство;
- 9** - раздающий коллектор;
- 10** - штуцер для выгрузки адсорбента;
- 11** - штуцер для слива конденсата;
- 12** - предохранительная разрывная мембрана.

**Потоки:**

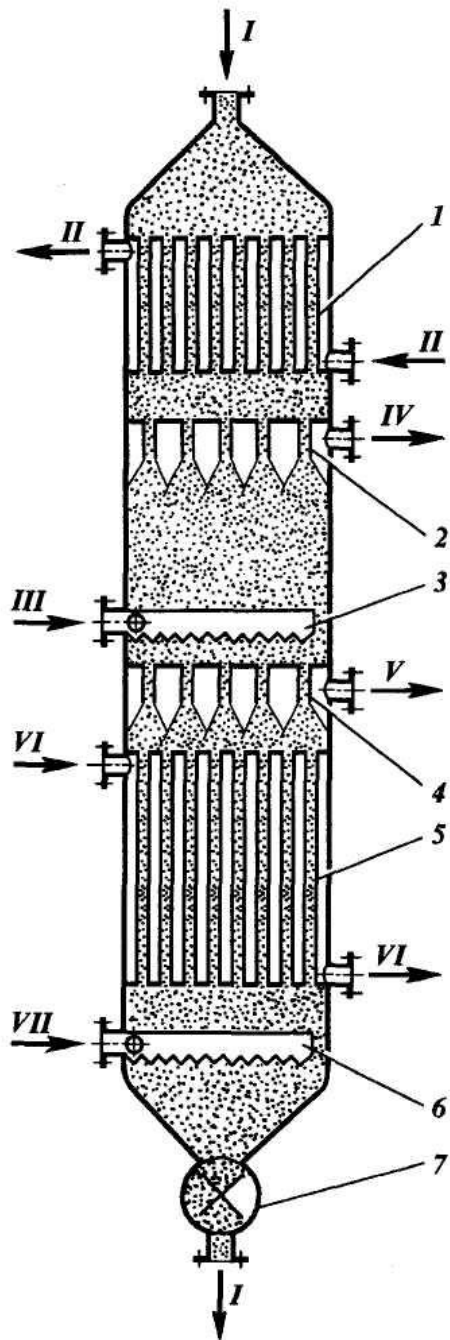
- I** - исходный газ;
- II** - отработанный газ;
- III** - водяной пар на десорбцию;
- IV** - смесь паров воды и адсорбата

**Адсорберы с движущимся или псевдооживленным слоем** - это непрерывно действующие аппараты, в которых стадии процесса адсорбционного разделения сырья протекают одновременно, но смещены по месту.

**Адсорбер с движущимся зернистым слоем адсорбента (Рис.4)** - вертикальный аппарат, по высоте которого расположены три зоны: наверху — охлаждения, в средней части — адсорбции, внизу — нагрева и десорбции. Охлаждение и нагрев адсорбента осуществляется через поверхность труб, внутри которых он движется. Хладагент и теплоноситель проходят в межтрубном пространстве соответствующих секций аппарата.

Для распределения разделяемой смеси и десорбирующего агента по сечению аппарата в соответствующих его секциях размещены распределительные устройства. На верху секций адсорбции и десорбции установлены распределительные тарелки с патрубками, обеспечивающие равномерное распределение по сечению аппарата адсорбента и сбор соответственно несорбируемой части газа и десорбирующего агента с выделенными компонентами. Распределительная тарелка, разделяющая зоны адсорбции и десорбции, также создает необходимый гидрозатвор между ними.

**В адсорбере с псевдооживленным слоем адсорбента** для равномерного распределения газовой фазы и образования псевдооживленного слоя по высоте установлены опорно-распределительные решетки с переточными устройствами. Исходная газовая смесь и десорбирующий агент проходят через соответствующие секции аппарата, и в результате их контакта с поступающим сверху адсорбентом образуются псевдооживленные слои, в которых протекают процессы адсорбции и десорбции в условиях противоточно-ступенчатого контакта.



**Рис.4.** Адсорбер с движущимся зернистым слоем адсорбента

- 1** - холодильник;
- 2,4** - распределительные тарелки;
- 3,6** - распределительные устройства;
- 5** - нагреватель;
- 7** - затвор-отводчик для адсорбента.

**Потоки:**

- I** - адсорбент;
- II** - хладагент;
- III** - исходная смесь;
- IV** - смесь после адсорбции;
- V** - продукты десорбции с десорбирующим агентом;
- VI** - теплоноситель;
- VII** - десорбирующий агент

## 2.3. Осушка и очистка газа адсорбентами в промышленности

Надежный способ промышленной осушки и очистки газа перед подачей его на низкотемпературную переработку - адсорбционные процессы.

Адсорбционные установки широко применяют для глубокой очистки газа от кислых компонентов и выделения из газового конденсата отдельных компонентов.

Для глубокой осушки и очистки газов в промышленности в основном используют цеолиты, силикагель, оксид алюминия, активированный уголь.

К адсорбентам, применяемым в газовой промышленности, предъявляют определенные требования: **1)** большая поверхность пор, **2)** высокая избирательность по целевым компонентам и скорость процесса, **3)** стабильность адсорбционных свойств при длительной эксплуатации, **4)** низкое гидравлическое сопротивление слоя, **5)** высокая механическая прочность.

Адсорбенты должны быть дешевыми, нетоксичными, химически инертными, не вызывать коррозию оборудования, легко регенерироваться.

В промышленности для осушки газов наиболее широко применяют **цеолит марки 4А**, водопоглощение которого в два раза выше, чем у силикагелей и оксида алюминия. Цеолиты не растрескиваются при контакте с водой, сорбционная емкость цеолитов мало меняется до температур порядка 500°C.

Различные типы синтетических цеолитов применяют также для очистки от **H<sub>2</sub>S**, **CO<sub>2</sub>**, **NH<sub>3</sub>**, **C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>**, **C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>** и других примесей.

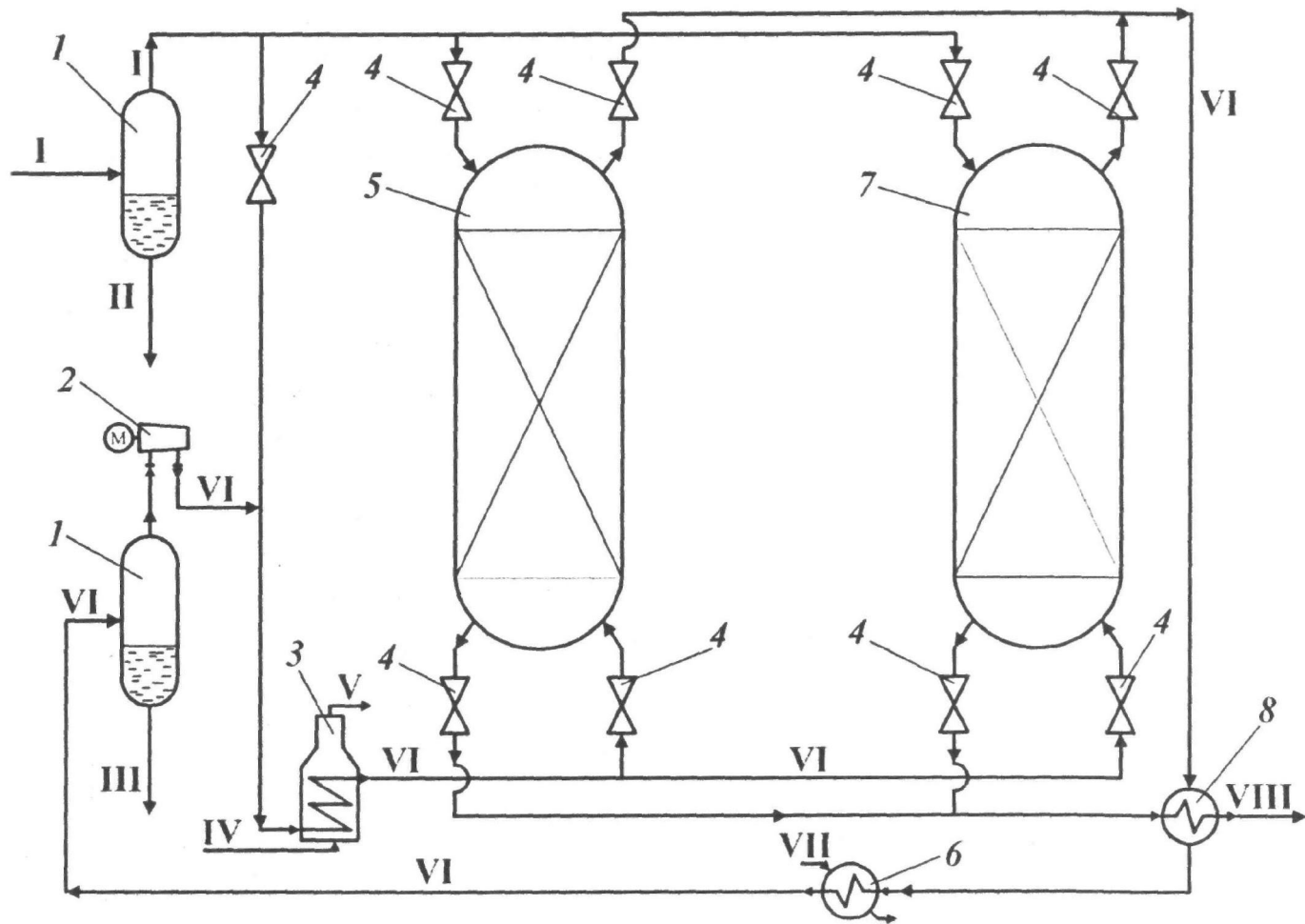
НО: стоимость синтетических цеолитов довольно велика.

**Основное преимущество силикагелей** по сравнению с активированными углями - умеренная цена и высокая механическая прочность.

**НО:** силикагели не рекомендуется применять для осушки газа, содержащего непредельные углеводороды, а также масла, гликоли и амины. Эти вещества легко сорбируются силикагелем, но при регенерации подвергаются термической деструкции с образованием смол, закупоривающих поры.

Углеводороды, начиная с бутана, десорбируются неполностью и существенно снижают влагоемкость адсорбента. При регенерации силикагелей требуются более высокие температуры и большие расходы теплоносителя.

В настоящее время для обработки газа месторождений Крайнего Севера построены и эксплуатируются типовые адсорбционные установки. На установках в качестве адсорбента используется силикагель. Технологическая блок-схема типовой установки представлена на **Рис. 2А**.



**Рис. 2А. Технологическая схема адсорбционной установки осушки газа**  
**1** - сепаратор; **2** - компрессор; **3** - печь; **4** - вентиль; **5, 7** - адсорберы; **6** - холодильник;  
**8** - теплообменник.

**ПОТОКИ:** **I** - исходный газ; **II** - углеводороды и вода; **III** - вода; **IV** - топливный газ; **V** - дымовые газы; **VI** - рециркулирующий десорбирующий газ; **VII** - вода; **VIII** - осушенный газ.

### 3. Основы процессов экстракции и их место среди процессов переработки и очистки нефти и нефтепродуктов

**Экстракция** (англ. ***extraction*** от позднелат. ***extractio*** - **извлечение**, экстрагирование) - процесс избирательного извлечения компонентов жидкой (или твердой) фазы при ее обработке селективным (избирательным) растворителем, который хорошо растворяет извлекаемые компоненты и ограниченно или практически не растворяет другие компоненты исходного сырья. Экстракция применяется в различных отраслях промышленности: в нефтеперерабатывающей, химической, коксохимической, фармацевтической, пищевой и др.

**Жидкостная экстракция** в нефтепереработке используется при производстве масел (в процессах деасфальтизации и селективной очистки), очистке нефтепродуктов, извлечении ароматических углеводородов из легких нефтяных фракций; в химической промышленности - для извлечения уксусной и муравьиной кислот из водных растворов, выделения кислот, альдегидов, кетонов и спиртов из продуктов окисления природного газа; в пищевой промышленности - для рафинирования масел и очистки жиров.

В результате смешения исходного жидкого сырья с растворителем образуется гетерогенная система, состоящая из двух жидких фаз - экстрактного и рафинатного растворов. Извлекаемые компоненты распределяются между экстрактным и рафинатным растворами в соответствии с законом фазового равновесия:  $X_i/x_2 = K$ , где  $X_i$ ,  $x_2$  - равновесные концентрации извлекаемых компонентов в соответствующих фазах;  $K$  - коэффициент распределения, который зависит от природы системы, ее состава и температуры; его значение определяется экспериментально.



При проведении экстракции в результате смешения исходного жидкого сырья с растворителем **образуется гетерогенная система**, состоящая из двух жидких фаз - экстрактного и рафинатного растворов.

**Извлекаемые компоненты** распределяются между **экстрактным** и **рафинатным** растворами в соответствии с законом фазового равновесия:  $X_1/x_2 = K$ , где  $X_1$ ,  $x_2$  - равновесные концентрации извлекаемых компонентов в соответствующих фазах;  $K$  - коэффициент распределения, который зависит от природы системы, ее состава и температуры; его значение определяется экспериментально.

Экстрактный и рафинатный растворы имеют **различную плотность**, их разделяют отстаиванием под действием или гравитации, или центробежных сил. Продуктами процесса экстракции являются **экстракт** и **рафинат**, получаемые соответственно из экстрактного и рафинатного растворов после отделения растворителя.

### 3.1. Требования предъявляемые к растворителям для экстракции

**Растворители** должны обладать определенными **растворяющей способностью** и **селективностью** извлечения компонента, которые для каждого растворителя не являются величинами постоянными и зависят как от технологических условий процесса, так и от химического состава исходного сырья.

От растворяющей способности растворителя зависит его расход, необходимый для растворения извлекаемых компонентов.

Как правило, **селективность и растворяющая способность адиабатны**, рост одного показателя ведет к снижению другого. Регулирование указанных свойств растворителя проводится изменением температуры процесса или добавлением в систему третьего компонента.

**С повышением температуры** растворяющая способность **увеличивается**, а **селективность ухудшается**. Понижение растворяющей способности и повышение селективности достигают добавлением в систему компонента, хорошо растворяемого в растворителе и значительно хуже - в исходной смеси.

**Для повышения растворимости** исходной смеси в растворителе и понижения его селективности в систему добавляют компонент, хорошо растворяющийся как в растворителе, так и в исходной смеси.

В качестве растворителей при селективной очистке масел применяют фенол, фурфурол, метил-2-пирролидон; при деасфальтизации - сжиженный пропан; при депарафинизации – метилэтилкетон (МЭК), толуол, ацетон, метил-изобутилкетон.

## 3.2. Основные схемы экстракции

**Процесс экстракции** осуществляют **однократным** и **многократным** способами (Рис.5). **Однократный способ** включает **две последовательные стадии**: смешение сырья с растворителем и разделение отстаиванием экстрактного и рафинатного растворов.

**Многократная экстракция** состоит из ряда ступеней, в каждой из которых добавляют растворитель и выводят из процесса экстрактивный раствор. При противоточной экстракции обеспечивается более глубокое разделение по качеству продуктов при достаточно высоких выходах.

**В нефтеперерабатывающей промышленности** в качестве экстракторов используют аппараты **колонного типа** - **тарельчатые, насадочные** - и **роторно-дисковые** (см. экстракторы), а также **системы ступенчато-противоточного типа**, состоящие из ряда смесителей и отстойников.

**Основные технологические параметры процесса экстракции** – **1) температура** процесса и **2) кратность** подачи растворителя на сырье.

Они зависят от **1) вида процесса, 2) характеристик сырья, 3) выбранного растворителя.**

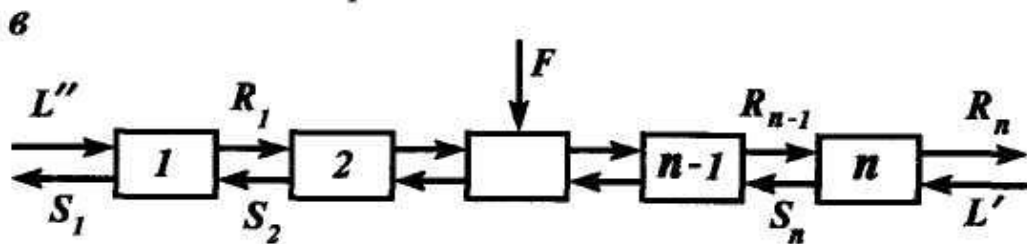
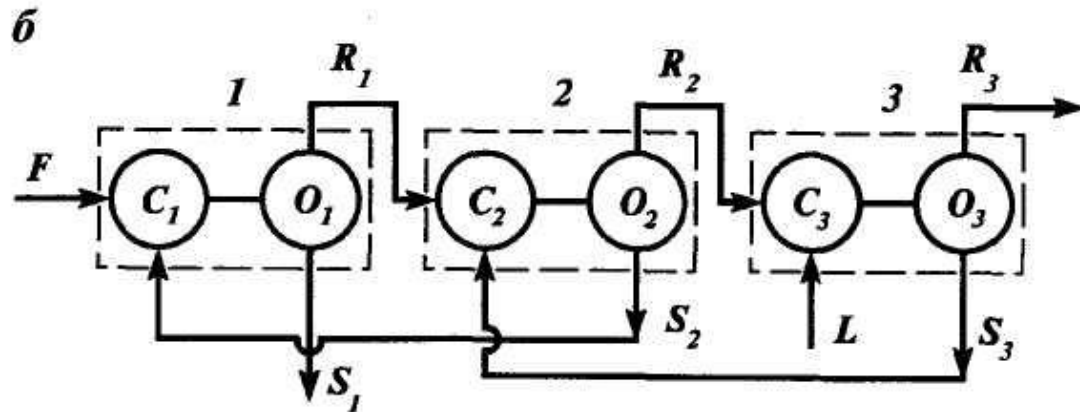
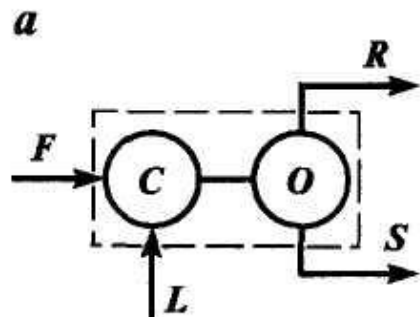
**Примеры:** при **селективной очистке масел фенолом** **температура** в экстракционной колонне составляет **65-90°C**, **кратность подачи** фенола на сырье может находиться в пределах **2,5-3,0**.

При **деасфальтизации остаточного сырья** с использованием в качестве растворителя жидкого пропана эти параметры составляют соответственно **50-85°C** и **4,5-7,0**.

## Рис.5. Основные схемы экстракции

**а** - однократная; **б** - многократная противоточная с одним растворителем; **в** - многократная противоточная с двумя растворителями.

**С** - смеситель; **О** - отстойник; **F** - сырье; **L, L''** - растворители; **R** - рафинатный раствор; **S** - экстрактивный раствор; **1-n** - ступени



## 4. Основные типы промышленных экстракторов

**Экстракторы** (англ. *extractors*) - **аппараты для разделения жидких или твердых веществ с помощью избирательных растворителей**. Экстракторы применяются в различных отраслях промышленности и, в частности, в нефтепереработке при производстве масел (селективная очистка, деасфальтизация), очистке нефтепродуктов, извлечении ароматических углеводородов из легких нефтяных фракций.

**Экстракторы различают:** 1) по способу смешения и разделения фаз, 2) по характеру энергии, интенсифицирующей контакт фаз.

Существуют **три основных типа экстракторов**: 1) «смеситель-отстойник», 2) колонные (в т.ч, вибрационные, роторно-дисовые) и 3) центробежные экстракторы.

**4.1. Аппарат типа «смеситель-отстойник»** характеризуется определенным числом ступеней, в каждой из которых происходит контактирование исходных фаз и последующее разделение вновь образующихся. В целом в аппарате за счет соединения ступеней по потокам рафинатных и экстрактных растворов реализуется противоточное движение фаз.

**Разделение фаз** осуществляется методом отстаивания или центробежным способом, **премешивание фаз** - при помощи механических мешалок, статических смесителей, насосов, инжекторов. Многоступенчатые экстракторы, выполненные в общем корпусе, получили название «ящичных».

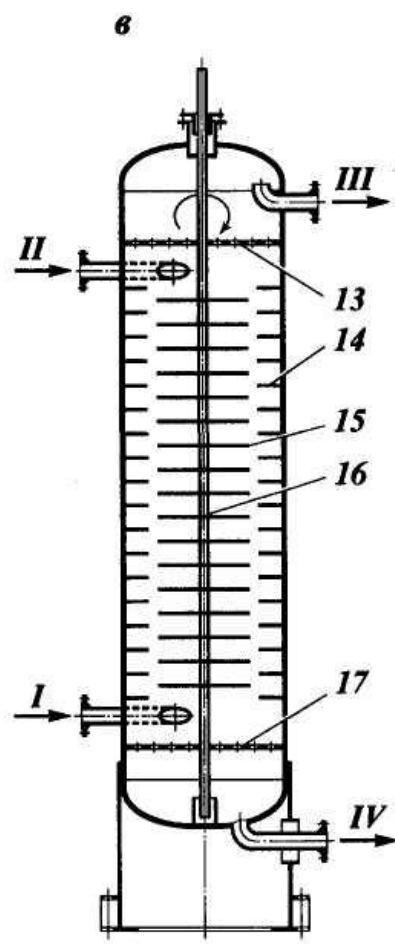
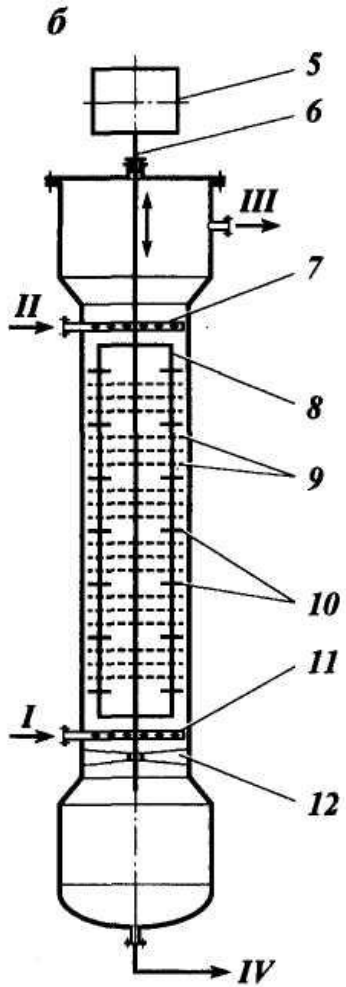
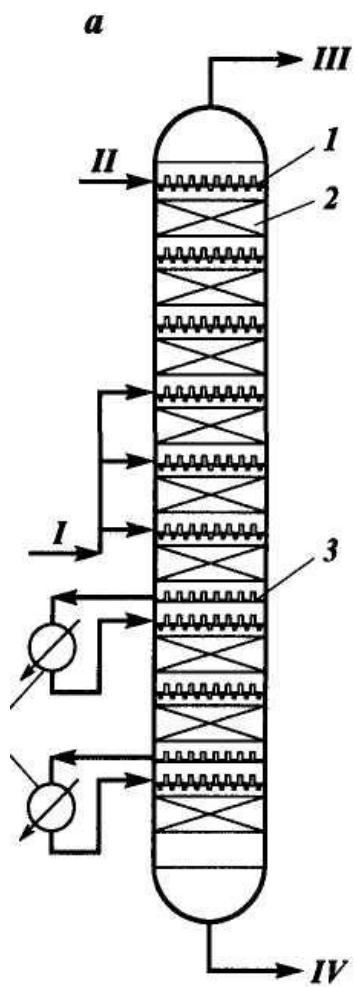
**4.2. Экстракторы колонного типа** с непрерывно изменяющимся составом фаз бывают:

а) пустотелыми (распылительные колонны) и б) с внутренними устройствами, в качестве которых используют насадки (насыпные и регулярные, например, жалюзийного типа), тарелки, роторно-дисковые устройства (**Рис.6**).

***Многообразие конструкций внутренних устройств*** обусловлено широким спектром рабочих условий процесса экстракции и физических характеристик контактирующих фаз. Для равномерного распределения фаз по сечению экстрактора используют распределительные решетки и коллекторы из перфорированных труб. В экстракторах колонного типа в результате разности плотностей контактирующих фаз происходит ***противоточное движение***.

**Интенсификация процесса разделения** достигается как за счет энергии потоков, так и внешней энергии (использование перемешивающих устройств, создание пульсации, вибраций, ультразвукового воздействия). В пульсационных экстракторах пульсации подвергается поток поступающей жидкости, в вибрационных - вибрации сообщаются пакету ситчатых тарелок, установленных в аппарате.

**В аппаратах колонного типа** уровень раздела легкой и тяжелой фаз может находиться на различной высоте. Положение уровня раздела фаз выбирается в зависимости от условий проведения процесса экстракции. В тех случаях, когда плотность растворителя выше плотности исходного сырья, повышение уровня раздела фаз связано с увеличением количества растворителя в аппарате. Вместе с тем вязкость экстрактного раствора (тяжелая фаза) обычно меньше вязкости рафинатного раствора. Поэтому, когда тяжелая фаза является сплошной, диспергирование и контактирование более вязкой легкой фазы облегчаются. В этом случае желателен более высокий уровень раздела фаз.



**Рис.6.** Экстракторы колонного типа

**а** - насадочный;  
**б** - вибрационный;  
**в** - роторно-дисковый

- 1 - распределительная тарелка;
- 2 - слой насадки из колец Рашига;
- 3 - глухая тарелка;
- 4 - промежуточные холодильники;
- 5 - вариатор частоты колебаний;
- 6 - штанга;
- 7, 11 - распределители;
- 8 - стержень;
- 9 - перфорированные пластины;
- 10 - отбойные перегородки;
- 12 - нижняя опора штанги;
- 13, 17 - распределительные решетки;
- 14 - кольцо статора;
- 15 - диск ротора;
- 16 - вал ротора.

**Потоки:**

- I** - сырье;
- II** - растворитель;
- III** - рафинатный раствор;
- IV** - экстрактный раствор

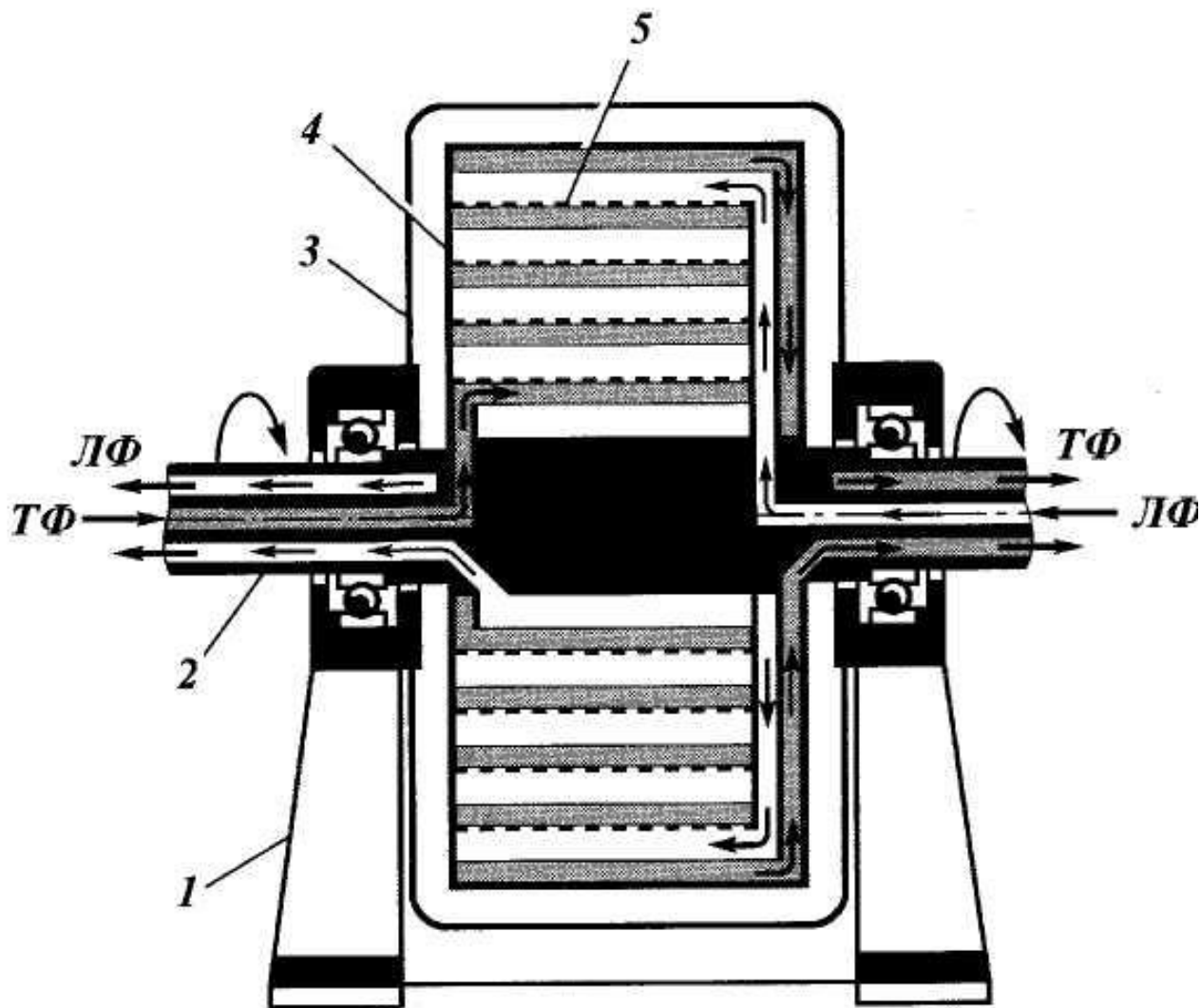
**4.3. В центробежном экстракторе** конструкции Подбельняка (Рис.7) тяжелая фаза вводится в центр, а выводится с периферии, легкая - наоборот. Противоточное движение фаз более интенсивно происходит в поле центробежных сил по сравнению с гравитационными силами. Под действием центробежных сил тяжелая фаза в каналах насадки перемещается к периферии ротора, а легкая - от периферии к оси вращения.

**Ввод и вывод обеих фаз** осуществляется через специальные каналы во вращающемся валу. Оптимальная величина частоты вращения обычно составляет 600-1200 об/мин. В ранних моделях таких экстракторов применяли навитую в виде спирали ленту (около 30 витков), образующую каналы прямоугольного сечения для прохода жидкостей. В этих каналах жидкости движутся противотоком в тесном контакте друг с другом. В экстракторах последних моделей установлены перфорированные концентрические цилиндры с отверстиями или щелями, служащими для прохода обеих жидкостей.

**Температура влияет на процесс экстракции:** при ее повышении увеличивается растворяющая способность и уменьшаются избирательность и вязкость среды.

**Для обеспечения необходимого температурного режима** в колонных экстракторах применяются промежуточные кожухотрубчатые холодильники и встроенные в виде трубчатых пучков подогреватели.





**Рис.7.** Схема  
центробежного  
экстрактора  
Подбельняка

- 1 - станина;
- 2 - вал ротора;
- 3 - кожух;
- 4 - ротор;
- 5 - перфорированные  
концентрические  
цилиндры.

**Потоки:**

- ЛФ** - легкая фаза;
- ТФ** - тяжелая фаза

## 5. Основы процессов кристаллизации и их место среди процессов переработки и очистки нефти и нефтепродуктов

**Кристаллизация** (англ. *crystallization*) - процесс перехода вещества из раствора или расплава в твердое состояние. Кристаллизация применяется в ряде производств нефтегазоперерабатывающей, химической, металлургической, пищевой промышленности. В нефтепереработке кристаллизацию используют при депарафинизации масел, производстве парафинов и церезинов, серы, разделении ксилолов. В газодобывающей промышленности имеет место образование кристаллогидратов компонентов природного газа – физических соединений, включающих молекулы воды. Это явление наблюдается при температурах ниже точки росы. Во избежание гидратообразования производят осушку газа и ингибирование.

*Процесс кристаллизации может проходить только в пересыщенных растворах.*

По способам создания таких растворов различают следующие методы:

- 1) удаление части растворителя** путем его испарения или вымораживания (изотермическая кристаллизация);
- 2) изменение температуры раствора** - при положительной растворимости раствор охлаждают, при отрицательной - нагревают (изогидрическая кристаллизация осуществляется при постоянном количестве растворителя);
- 3) высаливание** (добавление в раствор вещества, понижающего растворимость);
- 4) пересыщение** в результате химической реакции;
- 5) комбинированные способы**, такие как вакуумная кристаллизация (охлаждение раствора за счет его частичного испарения), дробная или фракционированная кристаллизация (при последовательном извлечении из раствора нескольких веществ). Кристаллизация, при которой одновременно получают большое количество кристаллов, называют массовой.

**Кристаллизация сопровождается выделением тепла** для веществ с положительной растворимостью и **поглощением тепла** - для веществ с отрицательной растворимостью.

**Теплоту кристаллизации** принимают равной теплоте растворения с обратным знаком.

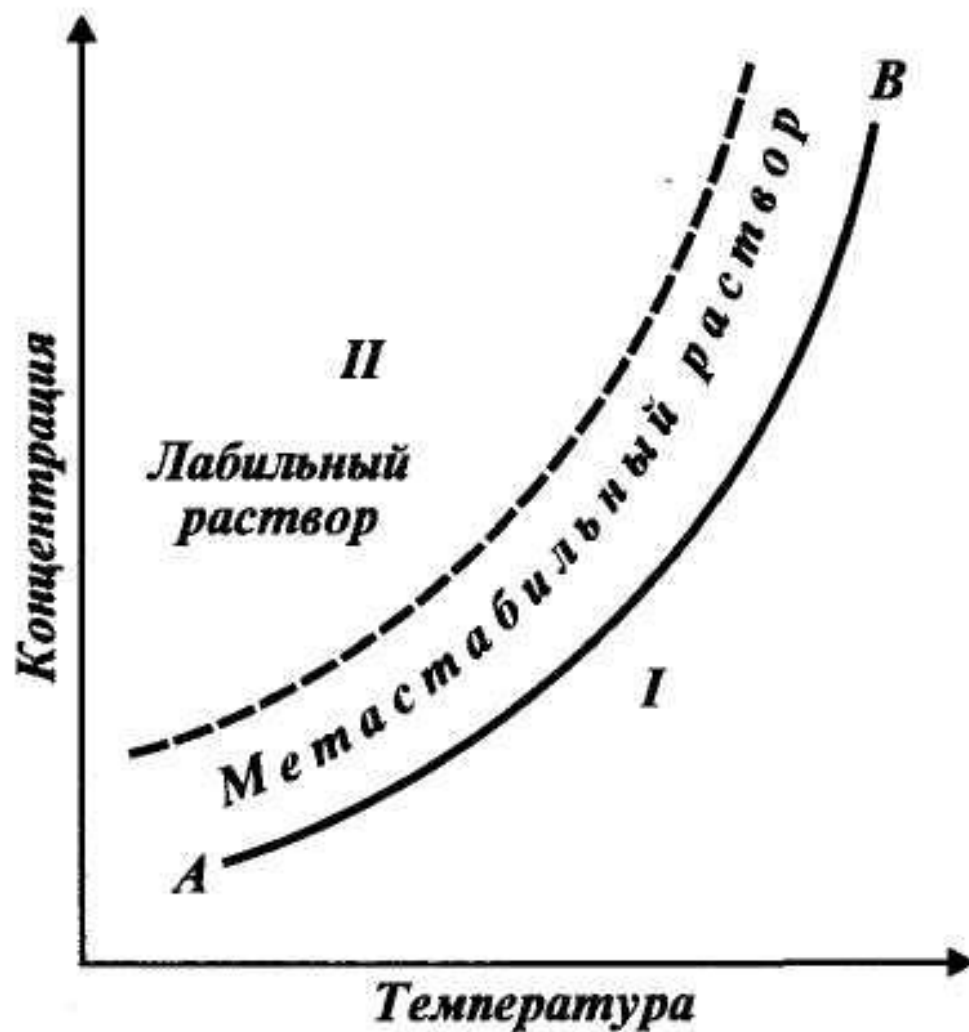
**Диаграмма состояния** растворов вещества в координатах «концентрация - температура» делится линией насыщения АВ на области ненасыщенных и пересыщенных растворов (**Рис. 8**). В последней области вблизи линии насыщения существуют устойчивые или метастабильные растворы и вне этой зоны - неустойчивые или лабильные растворы. Границы метастабильной области зависят от температуры раствора, скорости его охлаждения, перемешивания и других факторов.

**Пересыщенные лабильные растворы** кристаллизуются мгновенно, а **метастабильные** существуют то или иное время без изменения. Это время называют индукционным (латентным, скрытым) периодом. Его длительность зависит от степени пересыщения, температуры, механических воздействий, перемешивания, вибраций. В зависимости от характера диаграммы состояния растворов выбирают метод кристаллизации и способ ее осуществления.

**Рис.8.** Диаграмма состояния раствора

**AB** - линия насыщенных растворов

*I* - область ненасыщенных растворов; *II* - область пересыщенных растворов



Степень чистоты получаемого продукта при кристаллизации зависит от **1) качества исходного сырья**, **2) условий кристаллизации** и **3) последующих операций**: промывки, фильтрования, вторичной перекристаллизации.

**Кристаллизация из расплавов** используется при производстве серы, щелочей, реактивов, удобрений, при отверждении которых получают гранулы, пластинки, чешуйки и т.п. Этот процесс применяется также для **фракционного разделения бинарных и многокомпонентных смесей** на отдельные компоненты или на фракции, обогащенные некоторыми компонентами.

**Фазовое равновесие** при переходе из жидкого состояния в кристаллическое обычно характеризуется диаграммой «**давление - температура**» (Рис.9). Линия **AB** характеризует равновесие между твердой фазой и жидкостью, линия **AC** - между паром и твердой фазой, линия **AD** — между паром и жидкостью.

Переход влево через линию **AB** соответствует кристаллизации, вправо - плавлению.

**Рис.9.** Диаграмма фазового равновесия для расплава (например, в производстве бензола, ксилола, нафталина и др.).

