

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
АЛЬМЕТЬЕВСКИЙ НЕФТЯНОЙ ИНСТИТУТ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ПО ДИСЦИПЛИНЕ:
**«ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
НЕФТИ И ГАЗА»**

АЛЬМЕТЬЕВСК, 2003

УДК

ББК

Суфиянов Р.Ш. Учебное пособие по технологии переработки нефти и газа. Альметьевск, тип АлНИ, 2003 г. - 28 с.

В настоящем пособии рассмотрены методы подготовки нефтяного сырья к переработке и основные технологические схемы, действующие на современных нефтеперерабатывающих заводах. Описаны технологические параметры процессов и экологические проблемы, стоящие перед нефтеперерабатывающей отраслью.

Пособие предназначено для студентов специальности 060800 «Экономика и управление на предприятии нефтяной и газовой промышленности».

Рецензенты:

Рассмотрено и одобрено на заседании кафедры прикладной химии.

Утверждено учебно-методическим советом АлНИ

Альметьевский нефтяной институт, 2003 год.

СОДЕРЖАНИЕ:

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ПОДГОТОВКА НЕФТИ НА ПРОМЫСЛАХ	6
2. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ	11
3. ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ	13
3.1. Термические процессы	13
3.1.1. Термический крекинг	13
3.1.2. Коксование	16
3.1.3. Пиролиз	19
3.2. Термокаталитические процессы	21
3.2.1. Каталитический крекинг	22
3.2.2. Каталитический риформинг	25
3.2.3. Каталитическая изомеризация	27
3.2.4. Гидрогенизационные процессы	28
4. ПЕРЕРАБОТКА НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ	32
4.1 Подготовка газа к переработке	33
4.1.1. Осушка газа	33
4.1.2. Очистка газа	34
4.2. Разделение газа на компоненты	36
4.3. Производство алкилата	37
5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА	39
6. ЛИТЕРАТУРА	42

ВВЕДЕНИЕ.

Нефть известна человеку с глубокой древности. В трудах Геродота (V век до нашей эры), Плутарха (I век до нашей эры) приводится описание источников нефти, расположенных в Индии и Персии. Гиппократом (IV- V века до нашей эры) были составлены рецепты многих лекарств, в состав которых входила нефть. Более двух тысяч лет тому назад нефть применяли в военном деле («греческий огонь» – смесь нефти, серы и селитры).

Знаменитый итальянский путешественник Марко Поло, живший в средневековье, пишет о нефтяных источниках Баку, где добывали нефть и на верблюдах возили в Индию и Сирию.

Нефть приобрела промышленное значение лишь в XVIII веке. В 1745 году Ф.Прядуновым построен первый в России нефтеперерабатывающий завод на реке Ухте. Второй завод был построен на Северном Кавказе около города Моздока крепостными крестьянами братьями Дубиниными. На этих примитивных заводах целевым продуктом перегонки являлся осветительный керосин, а остальные фракции (бензин, мазут) не найдя применения сжигали. После изобретения в 1876 году В.Шуховым форсунки мазут начали применять в качестве жидкого топлива для паровых котлов. Следующим направлением применения мазута явилось использование его в виде сырья для производства минеральных смазочных масел, т.к. в 80-х годах XX столетия в связи с бурным развитием капитализма в России стал формироваться и расширяться парк станков, машин и механизмов. К тому времени Д.И. Менделеевым был разработан метод получения из мазута минеральных смазочных масел перегонкой его в вакууме или с водяным паром. Первый завод для получения минеральных смазочных масел был построен в г.Балахне (Нижний Новгород) В.Рогозиным в 1877 году. Производимые масла были высокого качества и пользовались спросом, как на внутреннем, так и внешнем рынке.

Изобретение двигателя внутреннего сгорания и последующее стремительное развитие автомобильной, а затем авиационной промышленности вызвали огромный спрос на бензин. Получение его из нефти становится приоритетной задачей нефтепереработки. Но количество бензина, получаемое лишь прямогонными методами, не могла удовлетворить всё возрастающие из года в год потребности в нем. Разрабатываются новые методы нефтепереработки, подвергающие нефтяное сырьё глубоким химическим превращениям, такие как термический крекинг, коксование, пиролиз, термokatалитические процессы и другие.

Выбору оптимального варианта переработки способствует технологическая классификация нефтей. В её основу положены:

- содержание серы в нефтях и светлых нефтепродуктах;
- выход фракций, выкипающих до 350°C ;
- потенциальное содержание базовых масел;
- индекс вязкости базовых масел;
- суммарное содержание парафина.

Переработка нефти физическими и физико-химическими методами позволяет получить гамму продуктов топливного назначения и сырья для нефтехимического синтеза.

На первой стадии идет обезвоживание и обессоливание нефти, её ректификация, т.е. разделение на фракции – бензиновую, светлые дистилляты, вакуумный газойль и гудрон (нефтяной остаток с началом кипения выше 538°C).

Прямогонные бензиновые фракции поступают на риформинг, где происходит превращение парафиновых и циклических насыщенных углеводородов в ароматические, и далее идут на смешение с другими бензиновыми фракциями для получения высокооктановых бензинов.

Таблица 1.

Технологическая классификация нефтей.

По содержанию серы						По выходу светлых нефтепродуктов	
Класс	Название	Содержание серы, мас.%					
		В нефти	В бензине (н.к.-200 ⁰ С)	В реактивном топливе (120-240 ⁰ С)	В дизельном топливе (240-350 ⁰ С)	Тип	Выход фракций до350 ⁰ С, мас.%
I	Малосернистые	≤0.50	≤0.15	≤0.10	≤0.20	T ₁	≥45
II	Сернистые	0.51-2.0	≤0.15	≤0.25	≤1.0	T ₂	30-44.9
III	Высокосернистые	>2.0	>0.15	>0.25	>1.0	T ₃	<30

По содержанию базовых масел			По индексу вязкости базовых масел		По содержанию парафина		
Группа	Потенциальное содержание базовых масел, мас.%		Подгруппа	Индекс вязкости базовых масел	Вид	Название	Содержание парафина в нефти, мас.%
	На нефть	На мазут (выше 350 ⁰ С)					
M ₁	<25	<45	I ₁	>85	П ₁	Малопарафинистые	≤1.50
M ₂	15-25	<45	I ₂	40-85	П ₂	Парафинистые	1.51-6.0
M ₃	15-25	30-45			П ₃	Высокопарафинистые	>6.0
M ₄	<15	<30					

1. ПОДГОТОВКА НЕФТИ НА ПРОМЫСЛАХ.

Сырая добытая нефть содержит растворенные газы, воду и соли. Содержание газов колеблется от 1-2 до 4 мас.%. Эти колебания зависят в

основном от типа нефти, условий ее стабилизации на промысле, вида транспортирования, атмосферных условий и ряда других факторов.

Подготовка нефти на промыслах заключается в ее сепарации (снижении давления с отделением попутных газов), обезвоживании с разрушением эмульсий и отстое от механических примесей.

На месторождениях нефть, как правило, подвергается двух- или трехступенчатой сепарации. Газы I ступени сепарации под давлением 0.6 – 0.7 МПа направляют на газоперерабатывающие заводы (ГПЗ); газы II и III ступеней сепарации после компримирования также направляют на ГПЗ.

В зависимости от физических свойств нефти данного месторождения для более полного удаления попутного газа, а также лучшего разрушения эмульсии «вода-нефть», нефть перед последней ступенью сепарации подогревают. В этом случае, с одной стороны, улучшаются свойства нефти для дальнейшего транспорта, с другой – увеличивается объем выделяющихся газов, направляемых на ГПЗ.

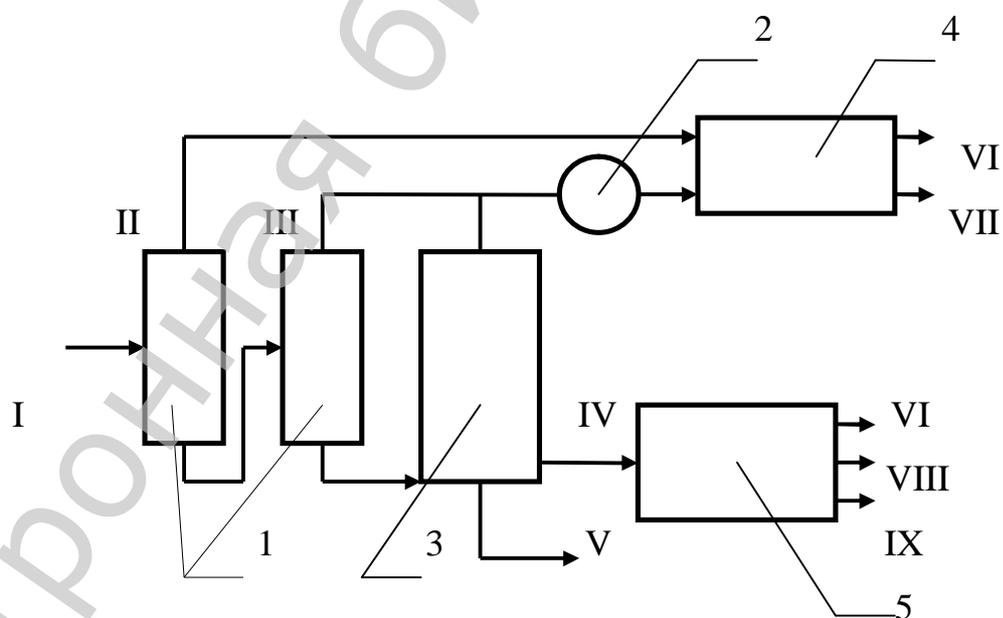


Рис 1.1 Подготовка нефти на промыслах: 1-сепараторы; 2-компрессор; 3-отстойник; 4-газоперерабатывающий завод; 5- установка для стабилизации нефти; I-пластовая нефть; II-газы первой сепарации; III- газы второй сепарации; IV- нефть на стабилизацию; V-вода для закачивания в пласт; VI-метан, этан; VII- нестабильный бензин; VIII-фракция легких углеводородов; IX--стабилизованная нефть.

Попутные газы нефтедобычи являются ценным сырьем для нефтехимии, так как в них содержится значительное количество углеводородов $C_2 - C_5$. Однако сепарация нефти на промыслах не всегда достаточно полно обеспечивает выделение легких углеводородов из нефти и в нефти остаются углеводороды $C_1 - C_4$, которые частично выделяются при ее хранении и транспорте. В целях уменьшения потерь нефти и для получения дополнительного количества углеводородов $C_3 - C_5$ используют процесс стабилизации нефти. После отбора 2.2 – 3.2 мас.% углеводородов $C_3 - C_5$ в нефти сохраняется достаточное количество углеводородов $C_4 - C_5$, используемых в последующем при производстве бензина.

В зависимости от местонахождения промыслов, дальности транспортировки сырья и содержания в ней газов, выбирается схема подготовки нефти к транспортированию и стабилизации. Наиболее распространенная схема первичной подготовки нефти на промыслах представлена на рис.1.1. В зависимости от содержания растворенных газов применяются различные методы стабилизации нефтей. Если растворенных газов менее 1,5% (по массе), то для стабилизации нефти на промыслах используют одноколонные установки, где происходит только стабилизация нефти. В противном случае дополнительно устанавливается вторая колонна для стабилизации газового бензина.

Одна из схем стабилизации нефти представлена на рис.1.2.

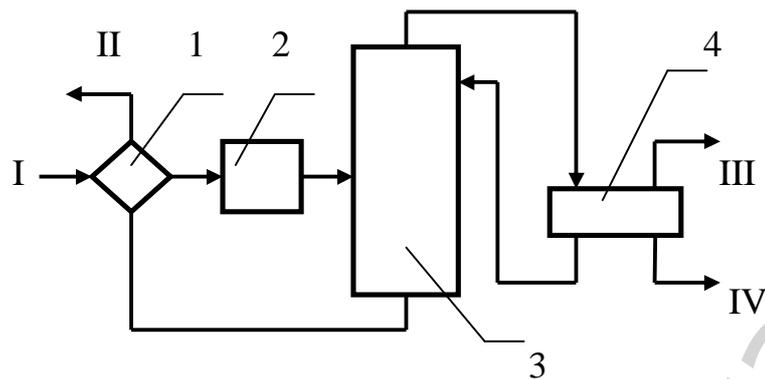


Рис.1.2 Стабилизация нефти на промыслах: 1- теплообменник; 2- печь; 3-ректификационная колонна; 4- установка для охлаждения и конденсации; I- сырая нефть; II- стабилизированная нефть; III- несконденсировавшийся газ; IV- газовый конденсат.

Нефть, поступающая с промыслов на НПЗ, после прохождения стадии подготовки к переработке должна соответствовать, в зависимости от класса нефти, следующим требованиям (таблица 1.1.)

Таблица 1.1.

Класс нефти	Примеси		
	Хлориды, мг/л	Вода, масс.%	Механические примеси, масс.%
I	Не более 100	Не более 0,5	Не более 0,05
II	Не более 300	Не более 1	Не более 0,05
III	Не более 1800	Не более 1	Не более 0,05

Снижение содержания солей в нефти, поступающей на переработку, позволяет увеличить межремонтный период работы установок как первичной, так и вторичной переработки. Чем выше остаточное содержание воды и солей, тем выше и содержание механических примесей и тем быстрее

накапливаются осадки в резервуарах. Часть солей и механических примесей постепенно накапливаются на внутренней поверхности трубопроводов и теплообменных труб, ухудшая теплопередачу и увеличивая гидравлическое сопротивление.

На рис.1.3. представлена схема электрообессоливающей установки (ЭЛОУ), применяемой на НПЗ.

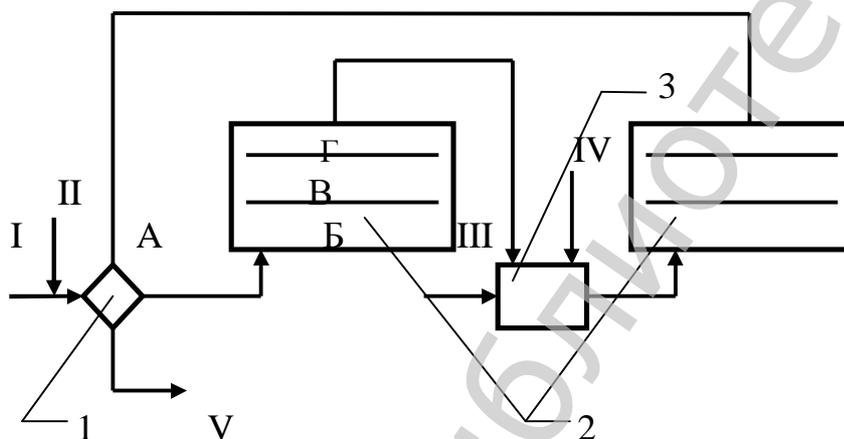


Рис.1.3. Принципиальная схема электрообессоливающей установки:

1- теплообменник; 2-электродегидратор; 3- смеситель; I- сырая нефть; II- деэмульгатор; III- раствор щелочи; IV- вода; V- обессоленная нефть; А, Б, В, Г-зоны обессоливания.

Температура и давление процесса обессоливания определяются свойствами нефти. Легкие нефти с низкой вязкостью, не образующие устойчивых эмульсий, обессоливаются при температуре $(80-100)^{\circ}\text{C}$, но ряд нефтей, например, ромашкинская обессоливается при более высоких температурах $(130-140)^{\circ}\text{C}$. Следует отметить, что с повышением температуры увеличивается электрическая проводимость и сила тока, что усложняет условия работы изоляторов.

Большое значение при подготовке нефти имеет подача в нефть деэмульгаторов, как водорастворимых, так и нефтерастворимых. Нефтерастворимые деэмульгаторы меньше вымываются водой и не загрязняют сточные воды. Подача раствора щелочи необходима для подавления сероводородной коррозии и нейтрализации кислот, используемых при добычи нефти для повышения нефтеотдачи пластов.

Электродегидратор имеет четыре основные рабочие зоны: Зона А служит для смешивания деэмульгатора с промывной водой; Зона Б предназначена для отстаивания капель образовавшийся эмульсии; в Зоне В интенсифицируется слияние мелких капель в крупные; в Зоне Г осуществляется отстой капель, поднявшихся потоком нефти.

2. ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ.

Первичная переработка нефти заключается в разделении фракций, различающихся пределами выкипания, с помощью процессов дистилляции и ректификации. Дистилляцией (перегонкой) называется процесс разделения смеси взаимно-растворимых жидкостей на фракции, которые отличаются по температурам кипения. Ректификацией называется диффузионный процесс разделения жидкостей, различающихся по температурам кипения, за счет противоточного многократного контактирования паров и жидкости.

Первичную перегонку нефти осуществляют: 1) на трубчатых установках, работающих при атмосферном давлении, иначе атмосферных трубчатках (АТ); 2) на установках, использующих вакуум, называемых также вакуумными трубчатками (ВТ); 3) на комбинированных, атмосферно-вакуумных трубчатках (АВТ).

На большинстве НПЗ наиболее широко используют комбинированные установки, на которых атмосферную перегонку нефти и вакуумную перегонку мазута проводят на одной установке.

Комбинирование процессов атмосферной и вакуумной перегонки на одной установке имеет ряд преимуществ: увеличивается производительность, сокращается число коммуникационных линий и промежуточных емкостей; из-за компактности установки уменьшаются расход металла и эксплуатационные затраты; более эффективно используется тепловая энергия.

На рис.1.4. представлена технологическая схема атмосферно-вакуумной установки топливного профиля:

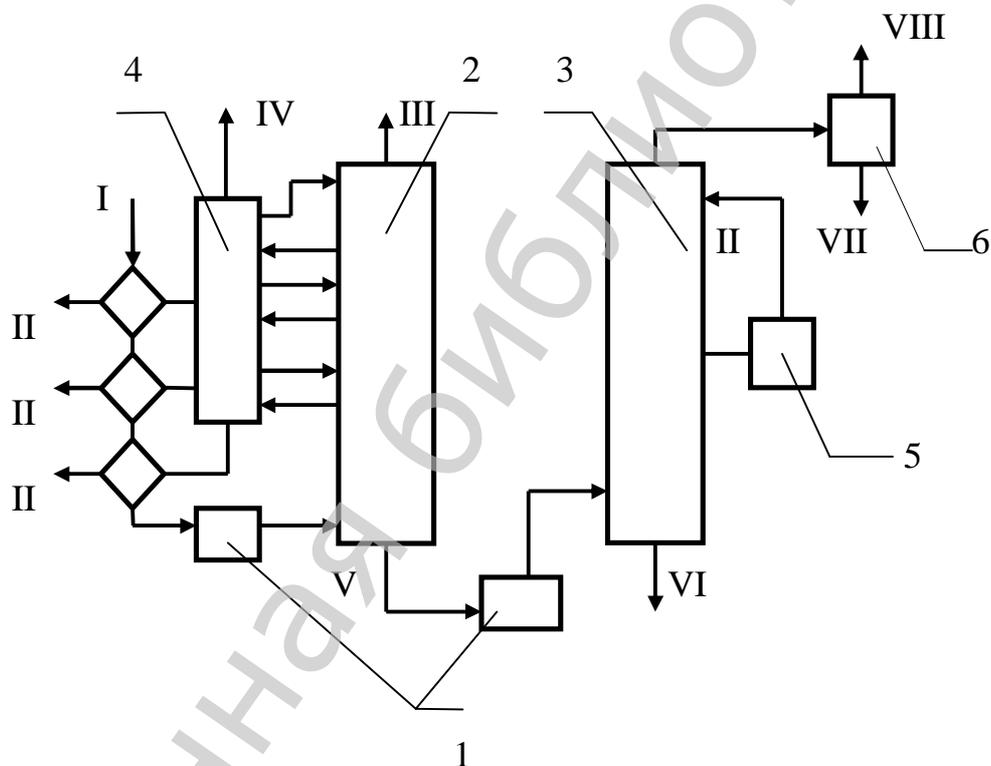


Рис.1.4. Атмосферно-вакуумная установка:

1 – трубчатая печь; 2 – атмосферная колонна; 3 – вакуумная колонна; 4 – отпарная колонна; 5-нагреватель; 6 – конденсатор-холодильник; I-нефть; II-боковой погон; III-верхний погон; IV-газ; V-мазут; VI-гудрон; VII-газовый конденсат; VIII-несконденсировавшийся пар и газ.

Возможны различные варианты комбинирования процессов на одной установке: ЭЛОУ-АВТ; АВТ- вторичная перегонка бензина; ЭЛОУ-АТ (АВТ) – вторичная перегонка бензина и т.д.

3. ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Добываемые нефть и газ все в большей степени используются для производства высококачественных нефтепродуктов. Прямая перегонка нефти (её первичная переработка) дает только тот выход фракций, который обусловлен физическими свойствами нефти. Дальнейшее углубление переработки нефти, возможно лишь при использовании деструктивных или вторичных процессов, к которым относят: термические и термокаталические процессы.

3.1. ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

Термические процессы характеризуются высокими температурами в зоне проведения реакции (от 450 до 900⁰ С) под действиями которых происходит расщепление (крекинг) нефтяного сырья. К этим процессам относят: термический крекинг; коксование; пиролиз. Процесс также сопровождается реакциями уплотнения (соединения) образовавшихся новых углеводородных молекул.

3.1.1. ТЕРМИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ.

Сырье для промышленных установок термического крекинга выбирается в зависимости от режима эксплуатации. Для получения: большого количества светлых нефтепродуктов используют мазут и гудрон (остатки атмосферной и вакуумной перегонки); сажевого сырья используют газойли каталитического крекинга и коксования, экстракты селективной

очистки масел; сырьё для коксования, применяют вакуумные дистилляты с АВТ.

В результате проведения процесса термического крекинга получают газ, бензин, газойль и крекинг-остаток. Газ направляют на газофракционирующую установку, т.к. он содержит в своем составе алканы, алкены, водород и сероводород. Получаемый бензин, используют как сырьё для установок каталитического риформинга. Газойль после гидроочистки направляют на производство дизельного топлива, а крекинг-остаток используют как котельное топливо. Основное назначение термического крекинга – получение сырья для производства технического углерода и котельного топлива пониженной вязкости.

Среди процессов термического крекинга наибольшее распространение получил крекинг мазутов по двухпечной схеме, представленной схематически на рис. 1.5. Крекинг происходит при температуре $(200-480)^{\circ}\text{C}$ и давлении (2-3) Мпа.

Продукты термического крекинга нуждаются в дополнительной переработке. Крекинг-бензины имеют низкую химическую стабильность. Под воздействием света, теплоты и растворенного кислорода они окисляются с образованием смол, которые вызывают повышенное нагарообразование в двигателях. Бензиновая фракция термического крекинга из-за высокого содержания серы отправляют на гидроочистку, а затем на процесс каталитического риформинга. Газойль также направляют на гидроочистку, а затем в дизельное топливо. Термокрекинг на современном этапе развития техники постепенно вытесняется более эффективным термокаталитическим крекингом.

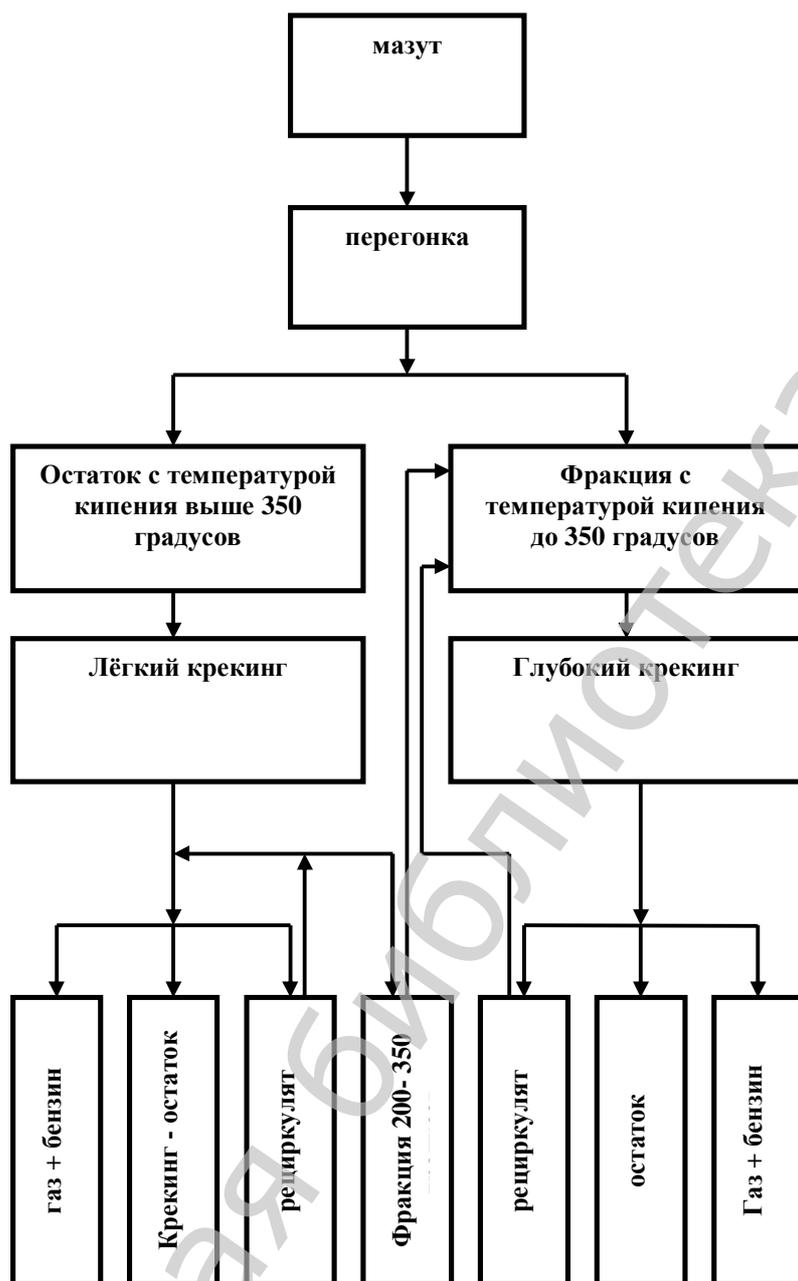


Рис 1.5. Схема двухпечного термического крекинга.

В состав установок термического крекинга входят: трубчатые печи, реакторы, испарители и ректификационные колонны. Основное отличие трубчатых печей термического крекинга от печей перегонных установок заключается в том, что в них происходит не только нагревание сырья, но и химические реакции. Крекинг продолжается в реакторах, где сырье

находится до 100 с. Температура процесса несколько (на 30-40⁰С) снижается т.к. реакция эндотермическая, а сам реактор не обогревается. В реакторе образуется до 25 % от общего количества бензина и газа. Парожидкостная смесь продуктов крекинга из реактора поступает в испаритель высокого давления (0.8 – 1.2 МПа), а затем в испаритель низкого давления (0.15 – 0.3 МПа), где отгоняются легкие фракции.

Длительность безостановочной работы установок термического крекинга достигает 150 суток. Затем осуществляется очистка установок от кокса, проводимая выжигом его в паровоздушном потоке.

3.1.2 КОКСОВАНИЕ.

Кокс, получаемый при нефтепереработке (нефтяной кокс), значительно дешевле и качественней пекового кокса, получаемого на основе угля. Нефтяной кокс широко используется в металлургической промышленности: для изготовления электродов в сталеплавильных печах; для получения карбидов и сероуглерода. Основным потребителем кокса является алюминиевая промышленность. При выплавке алюминия из руд кокс используют как анодную массу (восстановитель).

Термический процесс, где в качестве конечного продукта получают нефтяной кокс, называется коксованием. Если вести термический крекинг переработки тяжелых нефтяных остатков с высоким выходом кокса, то выход светлых нефтепродуктов существенно увеличивается. Известны три основных способа получения кокса в промышленном масштабе: периодический; полунепрерывный; непрерывный.

Периодический способ заключается в разложении крекинг-остатков и смол пиролиза в горизонтальных обогреваемых кубах, представляющие

собой цилиндрические горизонтальные аппараты диаметром до 4.5 м и длиной порядка

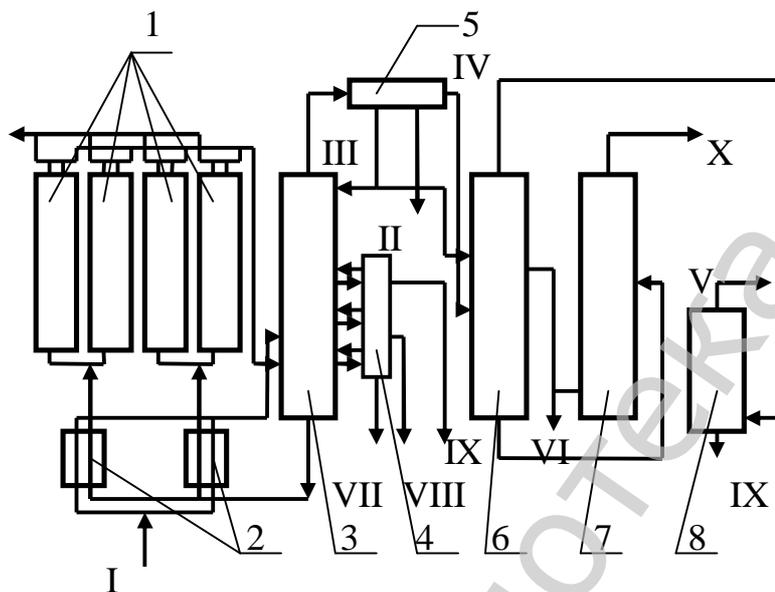


Рис.1.6 Установка замедленного коксования

1-камеры коксования; 2-печь; 3-ректификационная колонна; 4-отпарная колонна; 5-водогазоотделитель; 6,7-абсорберы; 8-стабилизационная колонна; I- сырье; II-водный конденсат; III- нестабильный бензин; IV-жирный газ; V- сухой газ; VI-стабилизированный бензин коксования; VII-тяжелый газойль; VIII-легкий газойль; IX-керосин; X- отгон стабилизации.

10 м. загруженное в куб сырье постепенно нагревают снизу, подавая в топку через форсунки топливо. Максимальная температура нагрева достигает 450°C . Выделившиеся пары поступают в систему конденсации и охлаждения. После 2-3х часового прокаливания температуру постепенно снижают, подавая водяной пар, а затем воздух. Охлажденный кокс выгружают через разгрузочный люк.

Периодическим способом получают наибольший выход кокса и соответственно, меньший выход дистиллята, но имеющего легкий фракционный состав. Это объясняется относительно низкими температурами коксования, благоприятствующими реакциям уплотнения продуктов разложения.

Полунепрерывный способ, называемый также замедленным коксованием, широко используется в промышленности для получения нефтяного кокса и дистиллятных продуктов - бензина и газойля.

На рис.1.6. представлена схема установки замедленного коксования.

Сырьё I подается в печи 2, где нагревается до $350 - 380^{\circ}\text{C}$ и направляется в нижнюю часть ректификационной колонны 3. Парообразные продукты, удаленные из камер замедленного коксования 1, также направляются в нижнюю часть колонны. В результате контакта этих потоков легкие фракции сырья вместе с легкими парообразными продуктами выходят через верхнюю часть колонны, а наиболее тяжелая часть парообразных продуктов конденсируется, смешивается с сырьем и возвращается в печи.

В ректификационной колонне 3 отбираются три боковых погона. С верха колонны уходят пары бензина, воды и газа, которые после водогазоотделителя 5 разделяются: на водный конденсат II; нестабильный бензин III, жирный газ IV. Нестабильный бензин частично подается на орошение колонны, а остальная часть вместе с жирным газом, подается во фракционирующий абсорбер 6, где бензин частично стабилизируется после отделения от него сухого газа V. Бензин из абсорбера направляется на стабилизацию в колонну 7, где с верхней части колонны из него удаляется бутан-бутиленовая и часть пропан-пропиленовой фракций, а из нижней части – стабилизированный бензин коксования VI.

Фракции боковых погон откачиваются в емкости, соответственно как фракции дистиллятов коксования: тяжелый газойль VII, легкий газойль VIII, керосин IX.

Непрерывный способ проводится на реакторах с псевдоожиженным слоем кокса с непрерывным выводом образующегося кокса. Процесс коксования происходит на поверхности частиц теплоносителя, которые представляют собой коксовые частицы, на поверхности которых

откладывается слой образующегося кокса. Процесс непрерывного коксования разделяют на 3 стадии:

1. Стадия коксования, во время которой происходит образование основной массы продукта;
2. Стадия прокаливания, в результате которой из кокса удаляются летучие компоненты.
3. Стадия распада и уплотнения газообразных продуктов коксования.

В системе реактор-коксонагреватель непрерывно циркулирует кокс-теплоноситель (порошок кокса с диаметром частиц от 0.075 до 0.3 мм). Реактор коксования представляет собой аппарат сложной конфигурации. Псевдоожиженный слой кокса размещен в конической и цилиндрической частях аппарата. Достоинством коксования в псевдоожиженном слое кокса является возможность вести процесс на установках большой мощности (до 10 тыс. тонн в сутки).

3.1.3 ПИРОЛИЗ.

Из всех известных термических процессов пиролиз характеризуется наиболее жесткими условиями проведения. Процесс осуществляют при температурах (750-900)⁰С с целью получения непредельных углеводородов (алкенов), являющихся сырьем для производства полиэтилена, полипропилена и т.д.

Установка пиролиза представляет собой сложное производство, состоящие из секций: пиролиза сырья; компрессии и очистки газов пиролиза; газоразделения; переработки смол. Сырьем для пиролиза служат газообразные (этан, пропан, бутан и их смеси) и жидкие (низкооктановые бензины, керосиногазойлевые фракции, нефтяные остатки) углеводороды.

Основным реакционным аппаратом является трубчатый пиролизный реактор, состоящий из 2-х частей: конвекционной и радиантной. В конвекционной камере (температура не превышает 500-600⁰С) происходит нагрев и испарение сырья, а в радиантной (температура до 900⁰С) протекает разложение сырья. Необходимая эффективность процесса достигается сочетанием высокой температуры и малым временем контакта (десятые доли секунды). В таблице 1.3. приведены некоторые свойства жидких продуктов, получаемых пиролизом бензина (75% прямогонного и 25% рафината) и керосиногазойлевой фракции.

Таблица 1.3. Жидких продуктов пиролиза (в скобках приведены данные в %(масс) на исходное сырье).

Характеристики	Пиролиз	
	Бензина	Керосиногазойлевой фракции
Плотность ρ_4^{20}	0.85 – 0.885	0.93 – 0.96
Иодное число, г $I_2/100$ г	70 – 85	70 – 86
Фракционный состав, % (масс.) н.к.70 ⁰ С	12	5
Фракционный состав, % (70 – 130) ⁰ С	50	21.5
Фракционный состав, % (130 – 190) ⁰ С	19.1	17.5
Фракционный состав, % (190 – 250) ⁰ С	5.5	18.2

Фракционный состав, % > 250 ⁰ С	13.4	37.8
Фракционный состав, % > 350 ⁰ С	4.3	-
Фракционный состав, % > 450 ⁰ С	-	12.8
Элементный состав, % (масс.) С	89 – 90	90.8
Элементный состав, % (масс.) Н	10 – 11	8.7
Элементный состав, % (масс.) S	0.1	0.56 – 0.6
Содержание аромат. углеводородов, % (масс.) на смолу	-	-
Бензол	27.5 (6.3)	10.9 (4.5)
Толуол	18.3 (4.2)	7.9 (3.2)
Ксилолы и этилбензол	9.2 (2.1)	3.8 (1.6)
Выход жидких продуктов, % (масс.) на сырье пиролиза	23	41

Для жидких продуктов пиролиза характерна высокая концентрация ароматических углеводородов.

3.2 ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ.

К термокаталитическим процессам относятся: каталитический крекинг; каталитический риформинг; каталитическая изомерация; гидрогенизационные процессы.

Основной целью процесса каталитического крекинга является получение высококачественного бензина. Кроме этого получают газ, богатый

бутан-бутиленовой фракцией; широко используемой при производстве алкилата-высокооктанового компонента бензина.

3.2.1. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ.

Сырьем для каталитического крекинга являются фракции, выкипающие в пределах от 200 до 500⁰С это керосиногазойлевые фракции (200-350⁰С), вакуумный газойль прямой гонки и продукты вторичных процессов: газойли коксования, термического крекинга и гидрокрекинга. Легкие фракции используют для производства компонента базового авиационного бензина, а более тяжелые для производства автобензина.

Каталитический крекинг основан на использовании алюмосиликатных катализаторов, которые являются высокопористыми веществами с удельной поверхностью от 100 до 600 м²/г. Однако по удельной поверхности катализатора ещё нельзя судить о его активности, которая связана, в первую очередь, с кислотными центрами, в состав которых входят атомы алюминия.

Повышение эффективности каталитического крекинга было осуществлено внедрением катализаторов нового типа – цеолитсодержащих катализаторов. Основные требования, предъявляемые к промышленным катализаторам: -способность достаточно продолжительное время сохранять свою активность;

- избирательно обеспечивать максимальный выход целевого продукта;
- термостойкость при регенерации;
- механическая прочность;
- стойкость к катализаторным ядам (сернистым, азотистым и др. соединениям).

Большое влияние на работоспособность катализаторов оказывает качество сырья и поэтому, сырье предварительно очищают от вредных примесей. Снижение содержания серы, азота и металлов в сырье достигают гидроочисткой. Методом деасфальтизации удаляют смолы и асфальтены, которые в значительной степени понижают эффективность катализатора, т.к. его поверхность покрывается смолисто-коксовыми отложениями. Регенерацию катализатора производят выжиганием отложений на поверхности катализатора в потоке воздуха, но количество циклов регенерации ограничено.

Известны 4 типа установок каталитического крекинга: один периодического и три непрерывного действия. В установке периодического действия, состоящего из нескольких реакторов, в каждом из них проходят реакция крекинга, удаление нефтяных паров и регенерация катализатора. Установка этого типа в настоящее время не используется.

Установки непрерывного действия подразделяются на следующие: 1) с движущимся слоем крупнозернистого (размером частиц 2-5 мм) катализатора; 2) с псевдооживленным слоем мелкозернистого (размером частиц 10-150 мкм) катализатора; 3) лифтного типа. В состав установки с движущимся катализатором входят два основных аппарата: реактор каталитического крекинга и реактор регенерации катализатора. Сырьё, предварительно подогретое в теплообменнике до 220°C , поступает в трубчатую печь, а затем в реактор, в рабочей зоне которого поддерживают температуру $440-460^{\circ}\text{C}$. Легкие фракции крекинга направляются в ректификационную колонну, где происходит их разделение на газобензиновый погон и два газойлевых дистиллята (легкий и тяжелый газойль). Отработанный катализатор с помощью пневмоподъемника потоком горячего воздуха поступает в сепаратор, а из него в реактор регенерации. Регенерация катализатора осуществляется подачей горячего воздуха через специальные форсунки, расположенные по высоте регенератора. Продукты

сгорания отложений и регенерированный катализатор непрерывно выводятся из реактора. Восстановленный катализатор через сепаратор снова поступает в реактор каталитического крекинга.

Второй тип установок непрерывного действия с псевдоожиженным слоем катализатора распространены более широко из-за высокой производительности установок и из-за возможности переработки разнообразного сырья. Они более экономичны – тепло, выделяющееся при сгорании отложившегося на катализаторе кокса, практически полностью используется для осуществления крекинга. Существуют несколько вариантов устройства реакторного блока (реактор – регенератор):

1. аппараты размещены на разных уровнях;
2. аппараты находятся на одном уровне;
3. аппараты находятся на одном уровне, но в псевдоожиженном слое катализатор имеет более высокую концентрацию;
4. аппараты размещены вертикально соосно, реактор над регенератором;
5. аппараты размещены вертикально соосно, регенератор над реактором.

Первый вариант устройства (регенератор находится на более высоком уровне) позволяет обеспечить подачу регенерированного катализатора в реактор с меньшими энергозатратами. Но высота реакторного блока при этом достигает 70 м, что в 1,5 – 2 раза превышает высоту реакторных блоков по второму и третьему варианту. Устройство этих установок отличается по режиму пневмотранспортирования катализатора. При транспортировании по третьему варианту плотность катализатора в потоке выше, а скорость потока существенно ниже. Что кроме уменьшения расхода транспортирующего агента (водяной пар, воздух) и возможности использования транспортирующих труб меньшего диаметра, ведёт к снижению абразивного износа их внутренней поверхности.

Соосное расположение аппаратов друг над другом увеличивает высоту реакторного блока, но делает установку более компактной.

Использование цеолитсодержащих катализаторов из-за их высокой активности позволило частично отказаться от установок с псевдоожиженным слоем, на смену которым пришли установки лифтного типа, имеющие различные модификации. Сырье после гидроочистки через теплообменники и печи поступает в колонну, где происходит отгонка легких фракций, образовавшихся при гидроочистке. В нижнюю часть лифта – реактора подается остаток после отгонки, регенерированный катализатор и водяной пар. Образовавшаяся взвесь поднимается в реактор, где катализатор отделяют и перемещают в отпарную секцию. Далее катализатор по наклонному катализаторопроводу перемещают в регенератор. Время нахождения сырья в реакторе крекинга составляет несколько секунд, температуры процесса 515 – 545⁰С. Катализатор регенерируется при температуре 700⁰С и давлении 2,5 МПа.

3.2.2. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ.

Каталитический риформинг, один из важнейших процессов современной нефтеперерабатывающей промышленности, широко используется для получения высокооктанового бензина и ароматических углеводородов. В процессе каталитического риформинга температуры кипения входящих в состав сырья веществ практически не меняются, но происходит изменения химического состава. Сырьём для каталитического риформинга являются бензиновые фракции с интервалом кипения от 60 до 180⁰С. Для получения высокооктановых бензинов применяют, в основном, фракции и начальной температурой кипения 105⁰С. В процессе каталитического риформинга алканы и циклоалканы превращаются в ароматические соединения, которые имеют более высокие октановые числа. При этом происходит реакции изомерации (алканы превращаются в

изоалканы), циклизации (алканы превращаются в циклоалканы) и дегидрирования (циклоалканы превращаются в ароматические соединения).

В настоящее время в качестве катализаторов для проведения каталитического крекинга используются платиновые катализаторы, которые в отличие от используемых ранее алюмомолибденовых катализаторов, позволяют осуществлять процесс в более мягком режиме $480 - 530^{\circ}\text{C}$ и давлении 3-4 МПа. Процесс каталитического риформинга, проводимый с применением платиновых катализаторов называют также платформингом. Разрабатываются и внедряются в производство новые виды биметаллических катализаторов с меньшим содержанием платины и некоторые другие.

Установки каталитического риформинга существуют со стационарным и движущимся слоем катализатора. Установки со стационарным слоем катализатора из-за необходимости периодической остановки процесса для регенерации катализатора в настоящее время не строятся, а существующие по мере их износа заменяются на установки с движущимся слоем. На рис.1.7 представлена схема установки риформинга с движущимся слоем катализатора.

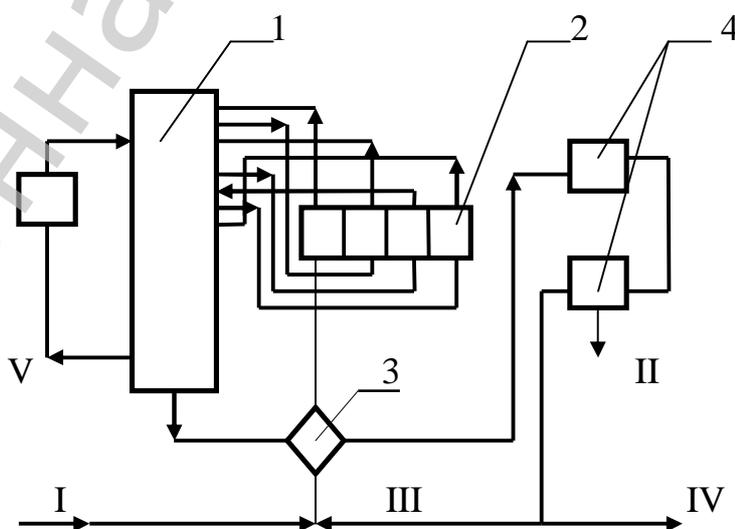


Рис.1.7 Схема реакторного блока установки риформинга с движущимся слоем катализатора: 1-реактор риформинга; 2 – печь; 3 – теплообменник; 4– сепаратор; I – сырьё; II – нестабильный катализат; III – циркуляционный водородосодержащий газ; IV – водородосодержащий газ, направляемый в блок гидроочистки; V – катализатор на регенерацию.

Регенерация катализатора происходит в блоке регенерации, где его прокачивают в потоке сухого воздуха и выжигают с его поверхности отложения кокса. Высокооктановые бензины, получаемые при каталитическом риформинге, из-за использования при их производстве сырья с началом кипения от 85 до 105⁰С, имеют недостаточную концентрацию легких фракций, влияющих по пусковые характеристики двигателей. С другой стороны более тяжелые фракции катализата содержат в своем составе значительное количество ароматических углеводородов. Повышенное содержание ароматических углеводородов в бензинах приводит к повышению нагарообразования и увеличению концентрации канцерогенных веществ в выхлопных газах двигателей. Современные требования, предъявляемые к бензину, ужесточили нормы содержания ароматических углеводородов и установки каталитического риформинга все в большей степени, будут переориентироваться на нужды нефтехимической промышленности.

3.2.3. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ.

Необходимость получения высокооктановых бензинов при условии ограниченного содержания в них ароматических соединений и запрета на использование тетраэтилсвинца, привели к поиску новых высокооктановых компонентов. Такими компонентами являются легкие изопарафины, получаемые методом каталитической изомеризации.

На рис.1.8 представлена технологическая схема установки изомеризации.

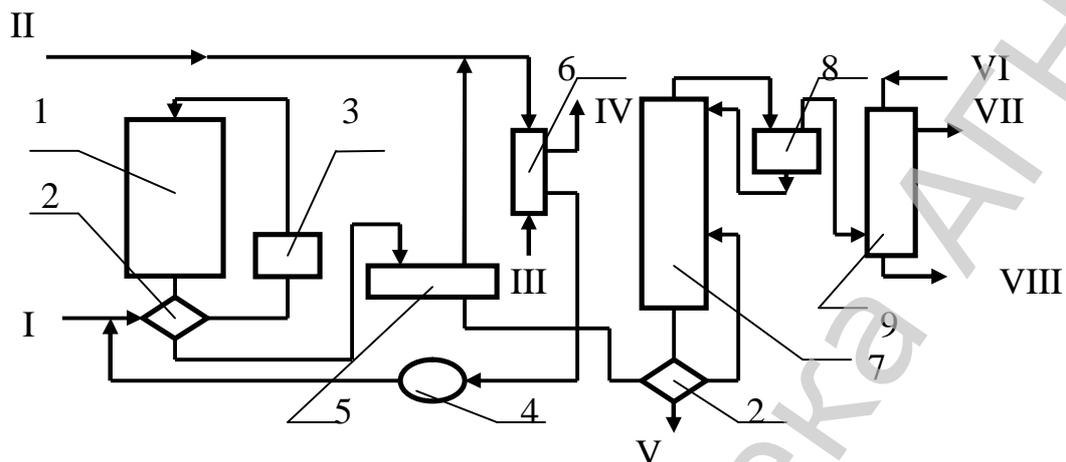


Рис.1.8. Технологическая схема установки изомеризации: 1 –реактор; 2– теплообменник; 3– печь; 4 –компрессор; 5 – сепаратор; 6– адсорбер-осушитель газа; 7 – стабилизационная колонна; 8 – сепаратор водородсодержащего газа; 9 – адсорбер изопентана; I – сырьё; II – водород; III – сухой воздух для регенерации адсорбента; IV – влажный воздух; V – стабильный изомеризат; VI – гексановая фракция (абсорбент); VII – жирный газ; VIII – насыщенный абсорбент.

Сырьё I с водородсодержащим газом и подогревается в теплообменнике 2, печи 3 и поступает в реактор 1, заполненный катализатором, где температура достигает 450°C . Смесь продуктов реакции охлаждается в аппаратах 5 и 6. В сепараторе 8 отделяется водородсодержащий газ, который затем в адсорбере 9 освобождается от влаги и поступает в компрессор 7.

Нестабильный изомеризат выводится из сепаратора 8, подогревается и стабилизируется в колонне 10.

3.2.4. ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ.

Гидрогенизационными называются процессы, протекающие в водородной среде. К ним относят гидрообессеривание, гидроочистку и гидрокрекинг. Процесс гидрообессеривания проводят с целью очистки

котельного топлива и тяжелых прямогонных остатков от сернистых соединений. Гидроочистка служит для удаления соединений серы и непредельных углеводородов из дистиллятов, а также для гидрирования ароматических углеводородов до непредельных. Гидрокрекинг является наиболее глубокой формой гидрогенизационных процессов, служащий для получения светлых нефтепродуктов из тяжелых сернистых дистиллятов и остатков.

При гидрообессеривании и гидроочистке происходит разложение большинства серосодержащих органических соединений и насыщение продуктов распада водородом с образованием сероводорода, аммиака, воды, металлов.

При гидрокрекинге распадаются высокомолекулярные соединения с гидрированием ненасыщенных продуктов распада. Происходит диалкилирование циклических, изомеризация предельных углеводородов, а также гидрирование серосодержащих соединений.

В нефтяных остатках концентрируется основная часть катализаторных ядов, таких как сера, асфальтены, металлы. В процессе вакуумной перегонки мазута происходит очистка от 40 – 50 % серы и аналогично отделяют сырьё от серы при других процессах переработки и поэтому эти методы очистки называются косвенными. К ним можно отнести: коксование тяжелых сернистых остатков, деасфальтация высокосернистых гудронов и другие.

Процесс гидрообессеривания проводят в псевдоожиженном или неподвижном слое катализатора. Принципиальная технологическая схема для сырья, содержащего невысокое количество металлов и асфальтенов, практически не отличается от схемы гидроочистки дистиллятного сырья. Дистилляты, получаемые в процессах переработки, отличаются между собой углеводородным составом, количеством сернистых соединений, поэтому методы их очистки отличаются друг от друга. В легких бензинолигроиновых дистиллятах преимущественно содержатся низкомолекулярные сернистые

соединения (сероводород, легкие меркаптаны) которые удаляются сравнительно простыми химическими методами (бокситы, хлорной медью и т.д.).

В более тяжелых дистиллятах (керосиновые фракции, фракции дизельного топлива и т.д.) содержатся в основном циклические высокомолекулярные сернистые соединения, которые очищаются с применением серной кислоты и водорода.

Обязательным звеном в технологической схеме современного НПЗ являются установки каталитического риформинга, при помощи которых осуществляется, обеспечение проведения гидрогенизационных процессов, т.к. в результате реакций каталитического риформинга происходит выделение избыточного водорода, необходимого для проведения гидрогенизационных процессов.

Оптимальной температурой для осуществления реакций гидроочистки является интервал температур от 340 до 420⁰С, давление процесса колеблется от 2.5 до 6 МПа.

Гидрокрекинг дистиллятного сырья протекает при температурах от 370 до 425⁰С, а остаточного сырья протекает при температурах от 425⁰С и выше. В реакторах поддерживается давление 15 – 20 МПа. В процессе гидрокрекинга происходит выделение тепла и в реакторе предусмотрены меры для отвода избыточного тепла из зоны реакции. Рассмотрим в качестве примера технологическую схему установки гидрокрекинга остаточного сырья в псевдооживленном слое катализатора, представленной на рис. 1.9

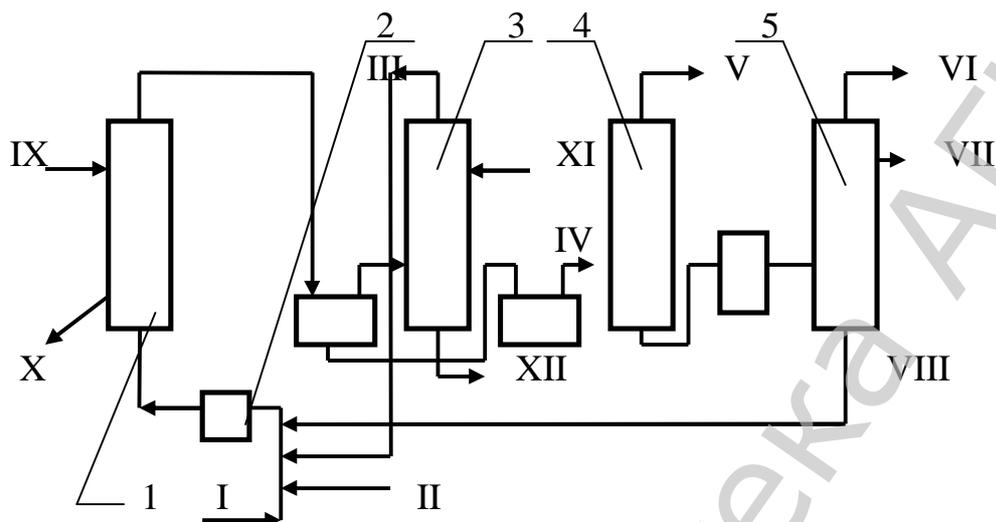


Рис.1.9. 1- реактор; 2,8-печь; 3-колонна очистки газа от сероводорода; 4-стабилизационная колонна; 5-ректификационная колонна; 6,7-сепаратор; I-сырье; II-водород; III-циркулирующий газ; IV-углеводородный газ; V-бутан; VI-пары бензина; VII-легкий газойль; VIII-тяжелый газойль; IX-катализатор; X-катализатор на регенерацию; XI-раствор моноэтаноламина; XII-отработанный раствор моноэтаноламина.

Гидрокрекинг остаточного, также как и тяжелого дистиллятного сырья, осуществляют в в псевдооживленном слое катализатора. Проведение регенерации катализатора осуществляется при давлении 3-5 МПа и температуре 480-520⁰С без его выгрузки.

Смесь сырья I, свежего водорода II и циркулирующего водородосодержащего газа III нагревается в печи 2 и поступает в реактор 1, где в псевдооживленном слое сероустойчивого(алюмо-кобальт-молибденового) катализатора происходит гидрокрекинг. С верхней части реактора продукты гидрокрекинга направляют в сепаратор 6, где отделяют циркулирующий водородосодержащий газ, который после очистки от сероводорода в колонне 3, возвращается на смешение с сырьем. С нижней части сепаратора катализат, насыщенный легкими углеводородами, подают во второй сепаратор 7, где он отделяется от газообразных углеводородов и растворенного сероводорода. Далее катализат поступает в

стабилизационную колонну 4 для отделения бутанов и остатков сероводорода. Стабилизированный гидрогенизат после нагревания в печи 8 направляют в ректификационную колонну 5, где происходит его разделение на фракции бензина VI, легкого газойля VII и ректификационного остатка-тяжелого газойля VIII, который либо возвращают на гидрокрекинг, либо используют в качестве сырья для каталитического крекинга.

4. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Газообразные углеводороды в зависимости от происхождения подразделяются на природные газы из месторождений (газовых, газоконденсатных, нефтяных) и газы, получаемые при переработке нефти. Практически все процессы переработки нефти сопровождаются образованием углеводородных газов. При первичной перегонке нефти на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) образуется порядка - 3,5% (% масс. на сырье) легких углеводородов, состоящих, в основном, из пропана, бутана и изобутана. Из всех процессов деструктивной переработки нефти максимальное количество газов образуется при проведении пиролиза (77%), далее следуют каталитический риформинг (23%), каталитический крекинг(17%), коксование(12%) т.д. При этом газы термического, каталитического крекинга и пиролиза содержат преимущественно непредельные углеводороды, а при проведении процессов каталитического риформинга образуется значительное количество водорода.

Исходя из состава углеводородного газа выбирается направление его переработки. Водородосодержащий газ каталитического риформинга направляется на производство водорода, используемого для проведения гидрогенизационных процессов. Газы, богатые непредельными углеводородами направляются для производства высокомолекулярных полимеров и других продуктов нефтехимии. Прежде чем направить газы на

переработку осуществляют их подготовку, включающую их осушку и очистку.

4.1. ПОДГОТОВКА ГАЗА К ПЕРЕРАБОТКЕ.

4.1.1. ОСУШКА ГАЗА.

Показателем влагосодержания газов на практике является точка росы, которая характеризуется температурой, при которой содержащаяся в газе водяной пар конденсируется в виде росы. Осушка газа проводится при направлении его на процессы низкотемпературной ректификации и газофракционирования или на каталитическую переработку. В первом случае даже незначительное содержание влаги в газе строго ограничено, т.к. при низких температурах ректификации нежелательный водный конденсат выпадает в осадок и влияет на качество целевого продукта. Так, к примеру, для углеводородного газа, находящегося под давлением 0,7 МПа и содержанием воды 2 г/м^3 точка росы соответствует температуре $+14^{\circ}\text{C}$, а при содержании воды $0,17\text{ г/м}^3$ температуре -20°C .

Углеводороды (этан, пропан и др.) и некоторые другие газы (сероводород) образуют с водой кристаллогидраты, похожие на лед сероватого цвета. Кристаллогидраты являются неустойчивыми комплексными соединениями и даже при незначительном изменении температуры или давления легко разлагаются на газ и воду. Образовываются кристаллогидраты при повышенных давлениях и температурах выше нуля и могут существовать в газе лишь при наличии в нем избыточной влаги. Поэтому является важным при осушке газа добиться такого содержания влаги в газе, чтобы давление паров гидрата было больше давления насыщенного водяного пара при заданной температуре.

При осуществлении осушки газа применяют твердые и жидкие поглотители влаги, которые должны иметь высокую влагоемкость, регенерируемость, длительный срок службы и низкую стоимость. Наиболее

широко применяемыми при осушке газов твердыми поглотителями являются силикагели и цеолиты (цеолиты снижают содержание влаги в газе до 0,001% и точку росы до -75°C). Среди жидких поглотителей наиболее распространены ди- и триэтиленгликоли, но они обладают более низкими характеристиками (Предельная величина снижения точки росы равна -15°C).

4.1.2. ОЧИСТКА ГАЗА.

Газы, полученные при переработке нефтей, используются в дальнейшем в качестве сырья в каталитических процессах и направляются также на производство индивидуальных углеводородов. В состав газов нефтепереработки (в особенности после переработки сернистых нефтей) входит сероводород и другие серосодержащие соединения, которые являются сильнейшими катализаторными ядами. Кроме этого их присутствие также недопустимо и в других индивидуальных углеводородных газах.

Газы нефтепереработки, содержащие значительное количество серы, перед получением индивидуальных углеводородов (в том числе бытовых газов) или перед использованием для получения продукции нефтехимии (аммиака, этилена и др.) должны быть очищены от серы и ее соединений. Методы очистки делятся на сухие и мокрые.

Сухие методы или методы очистки при помощи твердых поглотителей (адсорбентов), применяются для очистки газов с низким содержанием сероводорода. В качестве адсорбентов используются оксиды цинка и железа, активированного угля и цеолиты (молекулярные сита).

Мокрые методы применяются, если газы содержат значительное количество сероводорода и другие нежелательные компоненты и подразделяются они на две группы. Метод первой группы основан на поглощении абсорбентом (жидким поглотителем) сероводорода с образованием неустойчивого химического соединения (хемосорбция),

разлагающегося при повышении температуры раствора. Эта способность к разложению используется для регенерации абсорбента при повторном использовании его для очистки газов.

Ко второй группе относится очистка газов с применением концентрированных жидких абсорбентов за счет физической абсорбции сероводорода из газов. При этом процесс осуществляют при повышенном давлении паров с последующим отделением абсорбента при снижении давления.

Наиболее распространенными методами мокрой очистки газов, используемыми в условиях производства являются методы первой группы, большинство из которых носят название абсорбционно-десорбционных методов. В зависимости от физико-химических свойств и экономической эффективности применения используют тот или иной абсорбент.

Общие требования к абсорбентам: хорошая поглотительная способность, легкость обратного выделения сероводорода, нейтральность к остальным примесям и термоустойчивость.

Наиболее широко известные абсорбенты, применяемые при очистке газов методами первой группы, являются этаноламины. Они доступны, нетоксичны, неогнеопасны и обладают вышеперечисленными свойствами.

При проведении некоторых процессов селективной физической абсорбции (2-я группа методов мокрой очистки) в процессе десорбции наряду со ступенчатым выделением сероводорода из раствора применяют отгонку водяным паром, подогрев раствора и т.д. Используются также комбинированные абсорбенты, позволяющие сочетать физическую абсорбцию с хемосорбцией.

4.2. РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗА НА КОМПОНЕНТЫ.

Разделение газа на индивидуальные углеводороды осуществляется конденсацией, компрессией, абсорбцией, ректификацией, адсорбцией на газофракционирующих установках (ГФУ). Эти установки подразделяются в зависимости от:

- от перерабатываемого сырья (для разделения предельных и непредельных углеводородов);
- применяемого процесса разделения (конденсационно-компрессионные, абсорбционные и т.д.);

Для разделения предельных углеводородов применяются процессы конденсации, компрессии и ректификации. Сырьем, содержащим предельные углеводороды, служат газы с установок первичной перегонки нефти и головки стабилизации с установок каталитического риформинга.

Газ с установок первичной перегонки, проходит сепаратор, сжимается компрессором (температура от сжатия поднимается до 120°C) и проходит ряд конденсаторов-холодильников. Далее к сырью добавляют головку стабилизации и образовавшуюся смесь направляют в первую ректификационную колонну (деэтанозатор), где осуществляется отделение метана и этана, которые затем охлаждаются в конденсаторе-холодильнике до 0°C . Образовавшийся конденсат идет на орошение колонны, а сухой газ выводится с установки.

Далее остаток смеси направляют в депропанизатор и дебутанизатор. Пропан проходит щелочную очистку, бутановую смесь разделяют на бутан и изобутан и углеводороды выводятся из процесса. Из оставшейся смеси отгоняют с верхней части следующей колонны пентан и изопентан, а с нижней части – газовый бензин (фракция выше C_6).

При переработке газа каталитического крекинга из-за большого содержания в нем метана, применение рассмотренного конденсационно-

компрессионно-ректификационного метода является нецелесообразным вследствие высокого парциального давления метана и невозможности его конденсации. Поэтому применяют метод абсорбционно-ректификационного типа, заключающийся в разделении газовой смеси в фракционирующем абсорбере (абсорбере-десорбере). Сырье (газы каталитического и термического крекинга), конденсат компрессии и нестабильный бензин направляют в фракционирующий абсорбер, представляющую собой комбинированную установку. В верхней части колонны происходит извлечение из газа целевых компонентов (абсорбция), а в нижней части регенерация абсорбента (десорбция). С верхней части абсорбера выводится сухой газ, в составе которых углеводороды C_1-C_2 , а снизу фракция углеводородов C_3-C_4 . Регенерация абсорбента происходит за счет теплоты, обеспечиваемой нагреванием нижней части колонны. Высокая степень извлечения целевых углеводородов в фракционирующем абсорбере достигается благодаря подаче в определенной последовательности абсорбентов различного состава.

Целевыми продуктами процесса являются сухой газ, стабильный газовый бензин, бутан-бутиленовая и пропан-пропиленовая фракции. Бутан-бутиленовая и пропан-пропиленовая фракции являются сырьем для производства высокооктановых компонентов бензина.

4.3. ПРОИЗВОДСТВО АЛКИЛАТА.

Одним из основных направлений повышения качества моторных топлив в соответствии с современными требованиями является уменьшение в них ароматических углеводородов и увеличение в их составе других высокооктановых компонентов, в первую очередь алкилата. По содержанию в выпускаемых топливах алкилата, являющегося в настоящее время наиболее экологически безопасным высокооктановым компонентом, РФ отстает от развитых европейских стран и США.

Алкилатом называется смесь высокооктановых изоалканов, получаемых в результате проведения процесса алкирования, осуществляемого присоединением алкенов к алканам. Существуют различные модификации процесса алкирования, но наиболее распространенным является процесс, основанный на алкировании изобутана бутиленами. Реакция алкирования – экзотермическая и образующееся тепло непрерывно отводится из реакционной зоны, так как наиболее оптимальная температура проведения процесса находится в интервале от 0 до 10⁰С. Это объясняется тем, что при более высоких температурах начинается окисление углеводородов серной кислотой, которая используется в качестве катализатора процесса, а снижение температуры ниже данного интервала вызывает увеличение вязкости и затвердевание катализатора. Полученный в результате алкирования изобутана алкилат разделяют на легкую и тяжелую фракцию, которые используются, соответственно, как компоненты бензинов (автомобильного и авиационного) и дизельного топлива.

Установка алкирования состоит из секций подготовки сырья, реактора, обработки смеси и фракционирования продуктов. Сырьем для установок алкирования является бутан-бутиленовая фракция, направляемая с ГФУ. В секции подготовки сырья из бутан-бутиленовой фракции удаляют сероводород и меркаптаны в результате её щелочной и водной промывки. Далее сырье после отделения от воды (в отстойниках, фильтрах и адсорберах) направляют на смешение с изобутаном, а затем в реактор, куда одновременно с сырьем поступает и катализатор. После проведения процесса алкирования углеводородную смесь выводят из реактора и направляют в секцию обработки, где её очищают от серной кислоты и сложных эфиров щелочной и водной промывкой смеси. С целью более полного удаления остатков серной кислоты и сложных эфиров проводят дополнительно очистку бокситом, который служит адсорбентом и в зависимости от степени насыщенности смеси 1 кг боксита очищает от 500 до 1500 м³ углеводородов.

Очистка углеводородной смеси от этих веществ является важным этапом, так как их наличие в конечном целевом продукте - алкилате снижает его антидетонационные характеристики.

После очистки смесь углеводородов направляют в секцию разделения продуктов, где в ректификационных колоннах происходит отделение фракций пропана, бутана, изобутана, пентана и алкилата. Алкилат после вторичной перегонки разделяют на легкую и тяжелую фракцию, которые используются, соответственно, как компоненты бензинов (автомобильного и авиационного) и дизельного топлива.

5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ.

Номенклатура продукции, выпускаемая нефтеперерабатывающими заводами (НПЗ) состоит из сотен наименований. Основная часть этой продукции представляет собой взрывоопасные и токсичные вещества. Экологический ущерб от производственной деятельности НПЗ зависит от объемов сырья, технологии переработки и эффективности обезвреживания вредных выбросов в окружающую природную среду.

В 1997 году в мире перерабатывали нефть около 700 предприятий, общий объем переработанной нефти составил порядка 3.8 млрд. тонн в год. Существующие НПЗ рассчитаны на переработку миллионов тонн нефти и поэтому они являются интенсивными источниками загрязнения окружающей среды.

Установки первичной переработки нефти выделяют в атмосферу дымовые газы из трубчатых печей. Выбросы от одной трубчатой печи за один час составляют органической пыли до 5,3 кг, диоксида серы до 900 кг, оксида углерода до 33 кг и т.д. Сточные воды образуются при охлаждении оборудования в количестве 140 м³/час, при дренировании из емкостей

орошения до 50 м³/час и в них содержатся нефтепродукты, сульфиды, щелочи. Большое количество сточных вод образуется на электрообессоливающих установках при обезвоживании и обессоливании нефтяной жидкости (обводненной нефти).

Установки каталитического риформинга также являются источниками дымовых газов из трубчатых печей, а также газов, образующихся при регенерации катализатора. В атмосферу выбрасываются оксид углерода, бензол, толуол и другие углеводороды. Использованные катализаторы образуют твердые отходы порядка 20-ти тонн в год на одну установку.

Загрязнения атмосферы при гидроочистке происходит дымовыми газами, образующимися при сжигании топлива и регенерации катализатора. При проведении процессов гидроочистки образуются сточные воды, содержащие нефтепродукты и моноэтаноламин, а также сернисто-щелочные стоки, содержания отработанной щелочи в которых достигает 47 тонн в год.

При производстве битумов (дорожных, строительных и кровельных), получаемых окислением тяжелых нефтяных остатков основными выбросами в атмосферу являются дымовые и вентиляционные газы. Газы окисления подвергаются термическому обезвреживанию.

Сточные воды, образуются при промывке, пропарке оборудования, уборке помещений, при обслуживании всех установок НПЗ и они поступают в первую систему водоотведения и ливневые стоки. Во вторую систему водоотведения поступают солевые, сернисто-щелочные воды установок первичной переработки нефти и установок гидроочистки. Сточные воды с обеих систем водоотведения поступают на заводские очистные сооружения.

В настоящее время для НПЗ Российской Федерации разработана методология комплексного подхода к решению проблемы повышения уровня их экологической безопасности. Основными этапами которого является:

- оценка надежности современного НПЗ и анализ его экологической

безопасности;

- внедрение системы мониторинга окружающей среды в зоне распространения загрязняющих веществ;
- совершенствование технологии переработки нефти и газа для производства продукции с улучшенными экологическими характеристиками;
- широкое применение автоматизированной системы управления технологическими процессами и системы управления качеством окружающей среды для обеспечения экологической безопасности НПЗ.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Смидович Е.В. *Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов.* – М.: Химия, 1980. – 328 с.
2. Соркин Я.Г. *Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды.* – М.: Химия, 1975. – 295 с.
3. Челноков А.А., Ющенко Л.Ф. *Основы промышленной экологии.* – МН.: Выш. шк., 2001. – 343 с.
4. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. *Химия и технология нефти и газа.* – Л.: Химия, 1985. – 408 с.