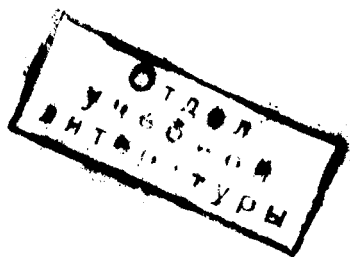




А. К. Мановян

Технология первичной переработки нефти и природного газа



ИЗДАНИЕ 2-Е, ИСПРАВЛЕННОЕ

*Рекомендовано Министерством
общего и профессионального образования
Российской Федерации
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
"Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов"*



МОСКВА
"ХИМИЯ"
2001

ББК 35.514
М 23
УДК 665.8



Федеральная программа
книгоиздания России

Рецензенты:

кафедра химической технологии топлив и углеродных материалов
Ставропольского химического университета
(зав. кафедрой докт. техн. наук, проф. А.Н.Переверзев);
чл.-корр. РАН., докт. хим. наук, проф. С.Н.Хаджиев

Мановян А.К.

М 23 Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учебное пособие для вузов. 2-е изд. – М.: Химия, 2001. – 568 с.: ил.
ISBN 5-7245-1192-4

Рассмотрены физико-химические свойства нефти и ее фракций, методы разделения смесей и характеристика получаемых из них товарных продуктов.

Освещены вопросы подготовки нефти к переработке и технологии ее первичной перегонки, а также методы обогащения дистиллятов. Изложены пути дальнейшего совершенствования процессов переработки, экологические вопросы, дана характеристика основных типов аппаратуры.

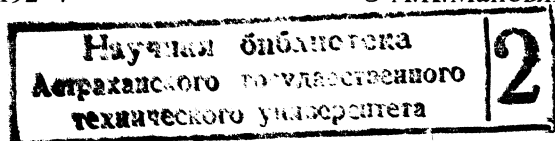
Для студентов вузов, инженерно-технических и научных работников, занятых проблемами первичной переработки нефти и газа.

М 2804020200 – 031
050(01) – 01 Без объявл.

ББК 35.514

ISBN 5-7245-1192-4

© А.К.Мановян, 2001



СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
Глава 1	
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОИСКЕ, ДОБЫЧЕ, ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ И ТРАНСПОРТЕ НЕФТИ И ГАЗА	21
1.1. Происхождение нефти; ее скопления в недрах Земли	21
1.2. Поиск и разведка нефтяных и газовых месторождений	25
1.3. Методы разработки нефтяных и газовых месторождений	31
1.4. Промысловая подготовка нефти и газа	36
1.5. Транспорт и хранение нефти и газа	38
Глава 2	
МЕТОДЫ ВЫРАЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НЕФТИ И ГАЗА	44
2.1. Компонентный состав	44
2.2. Фракционный состав	49
2.2.1. Методы простой дистилляции	50
2.2.2. Дистилляция с дефлегмацией	55
2.2.3. Ректификация	56
2.2.4. Имитированная дистилляция	61
2.2.5. Расчетные методы определения фракционного состава	63
2.3. Элементный химический состав	69
2.4. Групповой химический состав	72
2.4.1. Алканы (парафиновые углеводороды)	73
2.4.2. Цикланы (нафтеновые углеводороды)	81
2.4.3. Арены (ароматические углеводороды)	84
2.4.4. Алкены (олефиновые углеводороды)	89
2.4.5. Гетероатомные соединения (ГАС)	89
2.4.6. Смолы и асфальтены	97
Глава 3	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ	100
3.1. Средняя температура кипения	100
3.2. Плотность	103
3.3. Молярная масса	107
3.4. Давление насыщенных паров	110
3.4.1. Методы определения ДНП	110

смесью, в которой затем (выпариванием) определяют количество десорбированных смол.

На таком же принципе основан метод определения смол в нефтяных маслах (ГОСТ 15886-70). Легкие смолы как продукт окисления углеводородов могут образовываться и в легких бензинокеросиновых фракциях в процессе их получения из нефти и последующего хранения. Для контроля их количеств в таких моторных топливах существуют методы определения путем выпаривания топлив до смолистого остатка (ГОСТ 8489-85 "Топливо моторное. Метод определения фактических смол по Бударову" и ГОСТ 1567-83 "Топливо моторное. Метод определения фактических смол").

Глава 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ

К физико-химическим свойствам нефти, ее фракций и конечных нефтепродуктов относится комплекс показателей, характеризующих их физические свойства и их связь с химическим составом, а также химмотологические свойства, т. е. свойства, определяющие поведение нефтепродукта при использовании его потребителем.

3.1. СРЕДНЯЯ ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

Температура кипения – важная физическая величина, характеризующая большинство веществ. Однако к нефти и ее фракциям она в строгом понятии применена быть не может, поскольку нефть и ее фракции – смесь очень большого количества углеводородов и других химических соединений, разделить которую на эти индивидуальные вещества невозможно.

Как уже отмечалось (см. разд. 2.2), дискретный ряд температур выкипания индивидуальных веществ, из которых состоит нефть, заменяется при определении фракционного состава нефти монотонной кривой зависимости "истинных" (усредненных) температур кипения, от выхода фракций нефти при ее кипении (состав нефти по ИТК). Эта монотонная кривая ИТК строится по конечному числу экспериментальных точек, при этом каждая

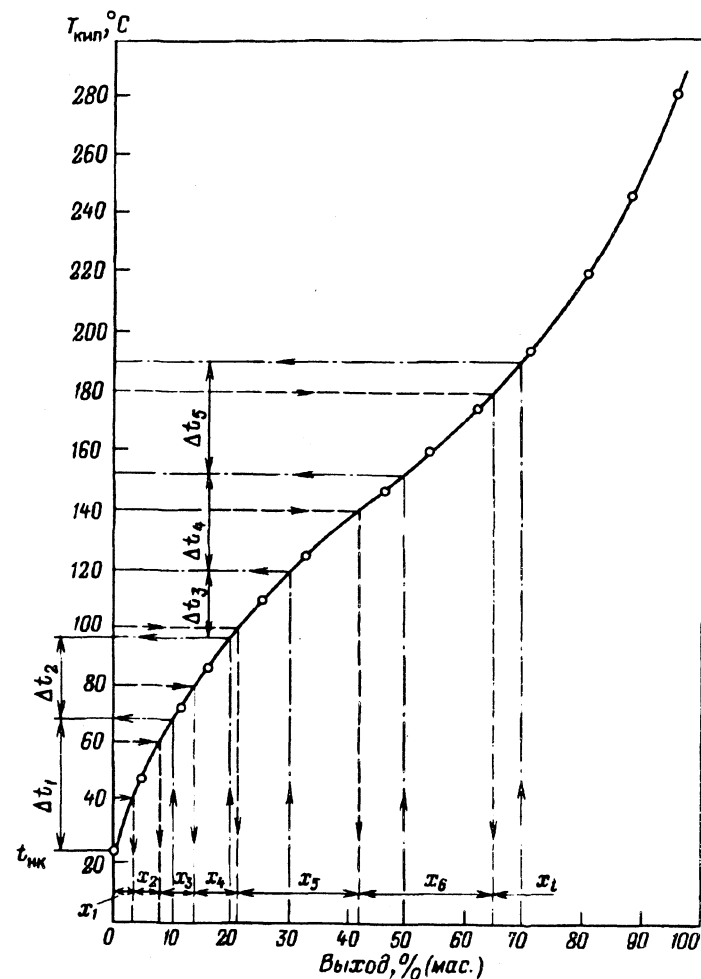


Рис. 3.1. Представление кривой ИТК условными компонентами (о – экспериментальные точки; пунктир – деление на узкие фракции по шкале температур кипения; штрих-пунктир – то же по шкале выхода фракций)

из точек выражает некую усредненную температуру кипения большой группы углеводородов, фиксируемую в момент отбора фракции.

Для технологических расчетов фракционный состав нефти должен быть представлен дискретным рядом компонентов с фиксированными (имитированными) температурами кипения, чтобы можно было по этим температурам определять их другие физические свойства. Для этого пользуются понятием средней температуры кипения.

Обычно величиной средней температуры кипения характеризуют не в целом нефть или полученный из нее нефтепродукт, интервал кипения которых составляет сотни градусов, а узкие их фракции (условные компоненты), на которые делят весь интервал кипения по кривой ИТК.

Это деление, как уже отмечалось (см. разд. 2.2.3), может осуществляться тремя способами (рис. 3.1):

по шкале температур, когда задают интервал выкипания каждой узкой фракции (обычно 10 – 20 °С) и по оси абсцисс определяют их выход – X_1 , X_2 , X_3 и т. д. Такой способ удобен, когда кривая ИТК охватывает интервал температур выкипания более 100 – 150 °С;

по шкале выхода фракции, когда задают выход каждой узкой фракции [обычно 5 – 10% (мас.), % (об.) или % (мольн.), в зависимости от того, как выражается выход фракций] и по оси ординат определяют интервалы их выкипания: Δt_1 , Δt_2 ... и т. д. Такой способ удобен, когда кривая ИТК охватывает интервал температур выкипания менее 100 – 150 °С;

по точкам фактического отбора фракций при экспериментальном определении состава по ИТК, когда известны и температурный интервал отбора фракций, и их выход.

Каждую такую узкую фракцию рассматривают в дальнейшем как условный компонент нефтяной смеси, состав которой в этом случае выражается как дискретная смесь этих компонентов со своими физическими свойствами. Первым из этих свойств является средняя температура кипения.

Для узких фракций с интервалом кипения менее 20 °С без большой погрешности средняя температура кипения может быть вычислена как среднеарифметическая из начальной и конечной температур кипения данной узкой фракции.

В общем же случае, если кривая ИТК в пределах выкипания одного условного компонента имеет большую кривизну, эту температуру определяют как среднеаддитивную:

$$t_{\text{ср}} = (t_1 \Delta n_1 + t_2 \Delta n_2 + \dots + t_n \Delta n_n) / (\Delta n_1 + \Delta n_2 + \dots + \Delta n_n), \quad (3.1)$$

где t_1 , t_2 , ..., t_n – промежуточные температуры в интервале выкипания узкой фракции, °С; Δn_1 , Δn_2 , ..., Δn_n – выход, соответствующий этим промежуточным температурам в пределах узкой фракции.

Выход фракций Δn_1 , Δn_2 и т. д. может быть выражен в массовых, мольных или объемных долях (процентах), и соответственно величины средней температуры кипения будут среднемассовая ($t_{\text{ср}}$), среднемольная ($t'_{\text{ср}}$) и среднеевобъемная ($t''_{\text{ср}}$).

3.2. ПЛОТНОСТЬ

Для нефтей и их узких фракций плотность принято выражать абсолютной и относительной величиной.

Абсолютная плотность – масса единицы объема, измеряется в кг/м³ или г/см³ при нормальной температуре (20 °С).

Относительная плотность – величина безразмерная, представляет собой отношение плотностей нефтепродукта и воды при определенных температурах:

$$\rho_{t_b}^{t_n} = \frac{\rho_n^{t_n}}{\rho_b^{t_b}}, \quad (3.2)$$

где $\rho_{t_b}^{t_n}$ – относительная плотность; $\rho_n^{t_n}$ – плотность нефтепродукта при температуре t_n , кг/м³ (г/см³); $\rho_b^{t_b}$ – плотность воды при температуре t_b , кг/м³ (г/см³).

В России приняты $t_n = 20$ °С и $t_b = 4$ °С, поэтому относительная плотность обозначается ρ_4^{20} . Численно абсолютная (в г/см³) и относительная плотность в этом случае совпадают, так как плотность воды при 4 °С равна единице. В США t_n и t_b приняты равными 60 °F (15,6 °С), и поэтому относительная плотность обозначается ρ_{15}^{15} . Плотности связаны между собой соотношением

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + \frac{0,0035}{\rho_4^{20}}. \quad (3.3)$$

В США и в научной литературе других стран мерой плотности нефтепродуктов принята и широко используется величина, измеряемая в градусах API, связанная с ρ_{15}^{15} соотношением

$$^\circ \text{API} = \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}} - 131,5, \quad (3.4)$$

или в табличной форме:

ρ_{15}^{15}	1,075	1,00	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65
$^\circ \text{API}$	0	9,5	16,5	24,5	34	44,5	56,5	69,5	84,5

Для углеводородных и других газов относительную плотность принимают при 20 °С по отношению к плотности воздуха при той же температуре, т. е.

$$\rho_{20(\text{г})}^{20} = \rho_{(\text{г})}^{20} / \rho_{(\text{возд})}^{20}. \quad (3.5)$$

титрованием, раствором гидроксида калия в присутствии цветного индикатора.

Кислотность и кислотное число нормируются, как правило, для всех видов товарных топлив и масел, поскольку определяют их коррозионные свойства при хранении, перекачке и в топливоподающих системах ДВС.

Глава 4
МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТИ НА ФРАКЦИИ И ИХ МЕСТО В ТЕХНОЛОГИИ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Под разделением нефти понимают выделение из нее отдельных фракций по температурам кипения, отдельных химических групп углеводородов, а также диспергированных компонентов.

Необходимость такого разделения обусловлена как проведением анализа состава нефти как вещества, так и технологиями ее промышленной переработки. Не вдаваясь в детали каждого из методов разделения (и тем более технологии), представляется целесообразным вкратце ознакомиться со всей системой методов разделения, с тем чтобы иметь представление об их основах и назначении.

Весь комплекс методов разделения нефти или ее фрагментов с некоторой долей условности можно сгруппировать по принципам, которые приведены ниже:

Разделение нефти как истинного раствора с изменением агрегатного состояния	Разделение нефти как дисперсной системы	
	без изменения агрегатного состояния	с изменением агрегатного состояния
	физические методы	химико-физические методы
Перегонка и ректификация	Экстракция (селективное растворение)	Хемосорбция
Абсорбция	Мембранное разделение	Ионный обмен
Кристаллизация	Термодиффузия	Отделение газа от жидкости
Комплексообразование	Адсорбция	Отделение твердых частиц от газа и жидкости
	Хроматография	Отделение жидкости от газа и жидкости

Условность этой классификации заключается в том, что методы разделения с изменением агрегатного состояния в процессе реализации проходят стадию образования дисперсной фазы (пузырьков пара в жидкости при перегонке и абсорбции, кри-

сталлов парафина в жидкости при кристаллизации). Однако разделение истинных растворов этими методами включает дисперсное состояние как промежуточную стадию, в то время как для четвертой группы методов это состояние исходное. Поэтому, в частности, разделение кристаллизацией и комплексобразование до выделения кристаллических фаз относят к первой группе методов, а на стадии выделения твердой фазы – к четвертой группе.

4.1. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ С ИЗМЕНЕНИЕМ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

4.1.1. Перегонка и ректификация

В основе теории разделения нефти этими методами лежит закон Рауля, устанавливающий, что для идеального жидкого раствора парциальное давление i -го компонента p_i равно произведению давления насыщенных паров того же компонента при заданной температуре P_i на его мольную концентрацию в жидкой фазе x_i' :

$$p_i = P_i x_i'. \tag{4.1}$$

С учетом закона Дальтона, согласно которому общее давление системы равно сумме парциальных давлений компонентов, входящих в эту систему, объединенный закон Рауля – Дальтона записывается уравнением

$$y_i' = P_i x_i' / P = P_i x_i' / \sum_{i=1}^n P_i x_i = K_i x_i, \tag{4.2}$$

где P – общее давление в системе; y_i – мольная концентрация i -го компонента в парах; K_i – константа фазового равновесия i -го компонента при данной температуре.

Для сложных многокомпонентных систем состав паровой и жидкой фаз в состоянии равновесия при данной температуре определяется системой уравнений (2.7) – (2.10).

Общий принцип перегонки и ректификации (дистилляции) описан в разд. 2.2, а схематически он иллюстрируется рис. 4.1.

Перегонка и ректификация – метод разделения, наиболее широко используемый как в аналитической практике, так и в промышленности при переработке нефти.

Методы определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов путем лабораторной перегонки были описаны в гл. 2.

В промышленной технологии методы ректификационного разделения используются в следующих пяти группах технологических процессов.

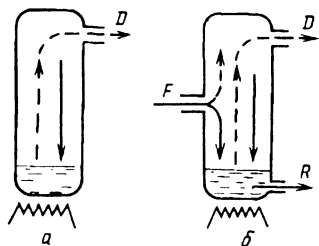


Рис. 4.1. Принципы периодической (а) и непрерывной (б) перегонки и ректификации [F – исходное сырье (нефть); D – дистиллят; R – остаток. Потоки жидкости – сплошные линии, паров – пунктирные]

Первичная дистилляция нефти – разделение нефти на фракции топлив и масел с последующим направлением их на облагораживание (очистку от примесей) или термока-

талитическую переработку (подробно изложены в гл. 8, 9, 12).

Термокаталитические и термодеструктивные вторичные процессы, в которых продукты реакции подвергаются разделению на газовую головку, фракции топлив или масел и тяжелого остатка.

Процессы получения масел и парафинов селективной очисткой первичных масляных дистиллятов и остатков (гудронов), в которых из рафинатного (очищенного) и экстрактного (остаточного) растворов выделяют селективный растворитель и возвращают его в процесс.

Разделение углеводородных газов четкой ректификацией (газофракционирующие установки) с получением фракций с высокой (85 – 98%) концентрацией отдельных углеводородов или смесей нескольких углеводородов.

Получение высококонцентрированных ароматических углеводородов C_6 – C_8 из продуктов каталитического превращения бензиновых фракций с целью использования их как исходных номеров в нефтехимическом синтезе.

В каждой из этих групп существует много вариантов ректификационного разделения как по месту их в конкретной технологии, так и по принципу действия (азеотропная или экстрактивная ректификация и др.).

4.1.2. Абсорбция

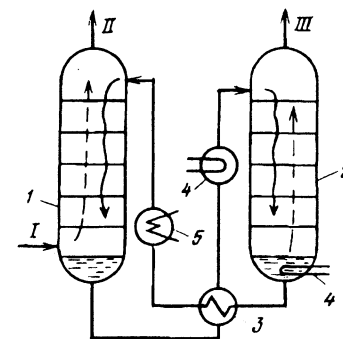
Абсорбция – процесс избирательного поглощения (растворения) компонентов газовой смеси жидким поглотителем (абсорбентом). Он служит для разделения газовых смесей на легкие и тяжелые компоненты.

Такое разделение возможно осуществить благодаря тому, что процесс абсорбции неразрывно связан с процессом десорбции, т. е. выделением поглощенных компонентов газа из поглотителя и повторным возвращением последнего на абсорбцию.

В отличие от ректификации процесс разделения при абсорбции – десорбции ведется не совмещенно, а в две самостоятель-

Рис. 4.2. Схема адсорбционно-десорбционной установки:

1 – абсорбер; 2 – десорбер; 3 – теплообменник; 4 – подогреватель; 5 – холодильник; I – исходный (жирный) газ; II, III – легкие и тяжелые компоненты газа



ные стадии: на стадии абсорбции из газа извлекаются (растворяются в поглотителе) тяжелые компоненты газа, а на стадии десорбции они из поглотителя отгоняются (рис. 4.2).

Условием абсорбционного поглощения является превышение парциального давления извлекаемого компонента в газовой фазе p_T при данной температуре над давлением того же компонента в жидкой фазе $p_{ж}$, т. е. в абсорбенте. Разность $(p_T - p_{ж}) = \Delta p$ называют *движущей силой абсорбции*.

На стадии десорбции создаются условия (температура, давление), при которых $\Delta p < 0$, т. е. $p_{ж} > p_T$ и поглощенные компоненты переходят в паровую фазу.

С учетом того, что парциальные давления компонентов пропорциональны их концентрациям, движущую силу абсорбции (десорбции) можно выразить также через концентрации в газовой и жидкой фазах:

$$\Delta y' = y' - y'^*, \quad (4.6)$$

$$\Delta x' = x'^* - x', \quad (4.7)$$

где y' и x' – фактические концентрации компонента в газовой и жидкой фазах; y'^* и x'^* – концентрации компонента, равновесные с жидкой (паровой) фазой.

Важными параметрами абсорбции являются *фактор абсорбции A* и *кратность абсорбента l*:

$$A_i = L_i / (K_i G_i); \quad (4.8)$$

$$l = L_0 / G_0, \quad (4.9)$$

где L_0 и L_i – количество абсорбента на входе в абсорбер и на i -й ступени контакта; G_0 и G_i – количество газа на входе в абсорбер и на i -й ступени контакта; K_i – константа фазового равновесия.

Чем выше фактор абсорбции и кратность абсорбента, тем меньше будет количество извлекаемого компонента на выходе газа из абсорбера, т. е. выше глубина его извлечения из газа. Последняя растет также при снижении концентрации извлекаемого компонента в свежем (регенерированном) абсорбенте.