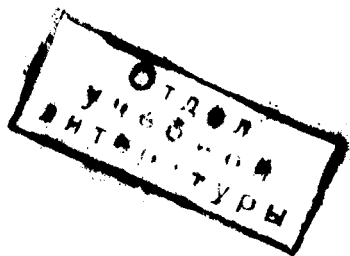




А. К. Мановян

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.

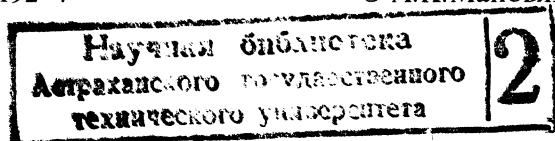
Для студентов вузов, инженерно-технических и научных работников, занятых проблемами первичной переработки нефти и газа.

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

го отверстия бюретки. Этот метод является по принципу вариантом капиллярного, но точнее его, так как исключает погрешности, связанные с характером смачивания капилляра жидкостью.

Поверхностное натяжение нефтепродуктов может быть также найдено расчетным путем по уравнению

$$\sigma = 10^{-5} (5\rho_{20}^4 - 1,5). \quad (3.56)$$

Пересчет от одной температуры к другой можно вести по соотношению

$$\sigma_t = \sigma_0 - 10^{-3} K' (T - T_0), \quad (3.57)$$

где $K' = 0,07 \div 0,1$.

Применительно к нефтяным фракциям получено [65] также эмпирическое уравнение

$$\sigma = 681,3 / K [1 - (T / 13,488)^{1,7654} (\rho_{15}^{15})^{2,125}]^{1,2056}, \quad (3.58)$$

где K – фактор парафинистости; T – температура в К, при которой рассчитывается σ .

Значения поверхностного натяжения при 20 °С (в Н/м) некоторых веществ приведены ниже:

Гексан.....	0,0184	Нафталин.....	0,0280 (127 °С)
Октан.....	0,0219	Этиловый спирт.....	0,0220
Гексен.....	0,0249	Бензин автомобильный...	0,0216
Циклогексан.....	0,0280	Лигроин.....	0,0236
Бензол.....	0,0288	Керосин.....	0,0266
Толуол.....	0,0284	Дизельное топливо.....	0,0308

3.7. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

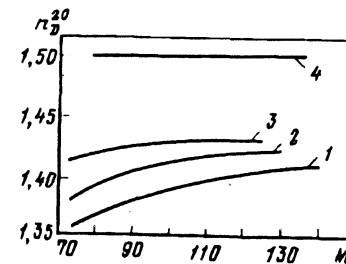
К оптическим свойствам нефти и ее фракций относят коэффициент лучепреломления, удельную рефракцию, цвет и оптическую активность. Все эти показатели существенно зависят от химической природы вещества, поэтому оптические свойства нефтепродуктов косвенно могут характеризовать их химический состав.

Коэффициент лучепреломления, иногда называемый показателем преломления, характеризует поворот падающего луча света в слое нефтепродукта относительно угла его падения, т. е.

$$n_D^{20} = \sin \alpha_1 / \sin \alpha_2, \quad (3.59)$$

где α_1 и α_2 – угол падающего луча и угол луча, проходящего через слой нефтепродукта; n_D^{20} – коэффициент лучепреломления.

Рис. 3.20. Зависимость коэффициента лучепреломления n_D^{20} от молекулярной массы M для парафиновых (1), олефиновых (2), нафтеновых (3) и ароматических (4) углеводородов



Поскольку $\alpha_1 > \alpha_2$, то всегда для нефтепродуктов $n_D^{20} > 1$. Показатель

преломления зависит от многих факторов, в частности:

он тем меньше, чем больше в углеводородах относительное содержание водорода (Н:С), т. е. чем меньше плотность вещества;

при равных значениях Н:С он больше для циклических углеводородов и меньше для алифатических, и по этому признаку углеводороды располагаются в ряду: ароматические > нафтенновые > парафиновые (для бензола $n_D^{20} = 1,5011$, циклогексана – 1,4262 и гексана – 1,3749);

он изменяется от температуры, учет которой производится по формуле

$$n_D^t = n_D^{20} - 0,0004(t - 20); \quad (3.60)$$

для различных групп углеводородов он в разной степени зависит от молекулярной массы (рис. 3.20).

Связь показателя преломления для нефтяных фракций с их плотностью (т. е. с химическим составом) наглядно иллюстрирует приведенная выше формула БашНИИ НП (3.12), в которой значение n_D^{20} используется как опорная величина для нахождения плотности.

Показатель преломления смеси углеводородов (или нефтяных фракций) вычисляют по правилу аддитивности:

$$n_{D(см)}^{20} = n_{D(1)}^{20} v_1 + n_{D(2)}^{20} v_2 + \dots + n_{D(m)}^{20} v_m, \quad (3.61)$$

где $v_1, v_2, \dots, v_m$ – содержание в смеси компонентов 1, 2, ..., m в объемных долях ($v_1 + v_2 + \dots + v_m = 1$); $n_{D(1)}^{20}, n_{D(2)}^{20}, \dots, n_{D(m)}^{20}$ – показатели преломления соответствующих компонентов смеси.

Показатель преломления, являясь функцией химического состава, широко применяется также при экспериментальном определении группового химического состава нефтепродуктов (в частности, бензиновых фракций) из соотношения

$$x_{Ар} = (n_{D(0)}^{20} - n_{D(к)}^{20}) / b, \quad (3.62)$$

где $n_{D(0)}^{20}$ и $n_{D(к)}^{20}$ – показатели преломления до и после удаления ароматических углеводородов из бензина; b – приращение n_D^{20} на 1% содержания ароматических

ских углеводородов в бензине; $x_{\text{Ар}}$ – содержание ароматических углеводородов.

Экспериментально показатель преломления определяют с помощью рефрактометров: при обычном дневном освещении – на ИРФ-22 или специальным монохроматическим светом – ИРФ-23. Точность этих рефрактометров соответственно $2 \cdot 10^{-4}$ и $1,5 \cdot 10^{-5}$.

Удельная рефракция – это производная величина, связывающая показатель преломления с плотностью:

$$R = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \frac{1}{\rho_4^{20}} = \text{const}, \quad (3.63)$$

где R – удельная рефракция; ρ_4^{20} – относительная плотность.

Величиной R пользуются при определении структурно-группового химического состава масел.

Произведение удельной рефракции на мольную массу называют *молекулярной рефракцией*, т. е.

$$R_M = [(n_D^{20})^2 - 1] / [(n_D^{20})^2 + 2] (M / \rho_4^{20}). \quad (3.64)$$

Молекулярная рефракция аддитивна для индивидуальных углеводородов, ее значениями удобно пользоваться для анализа химического состава сложных смесей. В частности, установлено, что удлинение молекулы алкана на одну группу CH_2 увеличивает молекулярную рефракцию на 4,6 единицы.

Цвет нефтепродуктов является внешним, визуальным проявлением их химического состава, в частности, содержания в них смол и асфальтенов, обладающих сильными красящими свойствами. Кроме смол и асфальтенов цвет нефтепродуктам (особенно светлым) придают продукты окисления углеводородов и некоторые олефиновые углеводороды. Чем тяжелее по фракционному составу нефтепродукт, тем больше в его составе смол и асфальтенов и тем он темнее по цвету. Поэтому по цвету нефтепродукта судят о степени удаления из него смол и асфальтенов или продуктов окисления, и в тех случаях, когда наличие этих примесей для потребителя недопустимо, цвет является одним из показателей, нормируемых по ГОСТ.

Строгих количественных оценок цветности нет, и для определения цвета нефтепродуктов используют инструментальные методы, основанные на сопоставлении их цвета с эталонами. На метод определения цвета существуют два отечественных стандарта – ГОСТ 2667–82 (для светлых нефтепродуктов на колори-

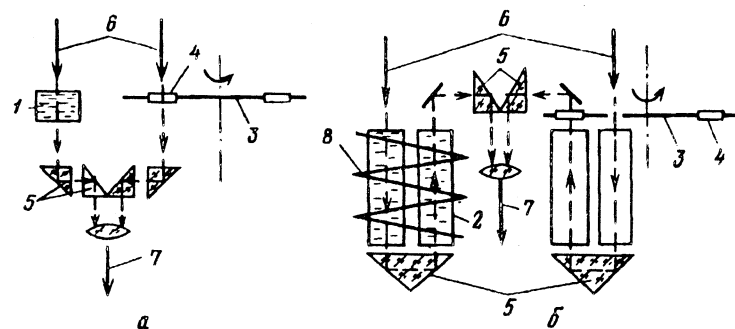


Рис. 3.21. Оптические схемы колориметров КНС-1 (а) и КНС-2 (б):

1, 2 – кюветы с нефтепродуктом; 3 – диск с набором цветных эталонов (4); 5 – призмы; 6 – луч от источника света; 7 – луч в окуляре наблюдателя; 8 – змеевик для термостатирования кюветы

метрах ЦНТ и КНС-1) и ГОСТ 25337–82 (для нефтяных парафинов на колориметре КНС-2).

Оптические схемы этих колориметров приведены на рис. 3.21. Сущность метода, реализуемого на КНС-1 (рис. 3.21, а), состоит в том, что в специальную прозрачную кювету заливают испытуемый нефтепродукт (например, дизельное топливо), включают источник света и через систему призм наблюдают в окуляр цвет прошедшего через слой нефтепродукта луча (слева в окуляре). Вращением диска 3, в котором имеется по кругу 21 светофильтр, устанавливают на пути луча 1 тот из них, который по цвету близок или совпадает с цветом нефтепродукта (справа в окуляре).

Измеренный цвет указывают номером светофильтра КНС-1.

По своему принципу КНС-2 аналогичен КНС-1, но сложнее последнего из-за того, что цвет парафина измеряют в расплавленном состоянии при 75°C . Используемая при этом кювета представляет собой двухканальный сосуд с оптической призмой внизу для поворота луча света на 180° , обогреваемый жидкостью из термостата. Цвет подбирают также поворотом диска со светофильтрами до совмещения цветности полей в окуляре (парафина и светофильтра).

Оптическая активность – это свойство нефтепродуктов поворачивать вокруг оси (вращать) плоскость луча поляризованного света (главным образом вправо). Измерение угла вращения производят при помощи поляриметров. Природа этого явления не до конца ясна, однако многие исследователи считают, что оно связано с присутствием в нефтях полициклических нафтен и аренов. Например, из фракции нигерийской нефти $340 - 550^\circ\text{C}$ были выделены две фракции с оптической активностью $17,6^\circ$ и

14,5 °, содержащие полициклические углеводороды с числом колец в молекуле до пяти [43]. По оптической активности углеводороды располагаются в ряду (по убыванию): полициклические циклоалканы, циклоалканарены, полициклические арены, моноциклические арены – алканы.

3.8. ХАРАКТЕРНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Под характерными понимают температуры, характеризующие те или иные физические свойства или фазовые переходы нефтепродуктов. К ним относятся температуры вспышки, воспламенения, самовоспламенения, помутнения, начала кристаллизации, застывания, плавления, размягчения, начала каплепадения, хрупкости, полного растворения в анилине (анилиновая точка). Все эти температуры являются показателями потребительских свойств тех или иных нефтепродуктов и входят в соответствующие стандарты.

3.8.1. Температура вспышки

Температурой вспышки называют ту минимальную температуру, при которой образующиеся над поверхностью нефтепродукта в стандартных условиях пары в смеси с воздухом образуют горючую смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени и гаснущую из-за недостатка горючей массы в этой смеси.

Эта температура является характеристикой пожароопасных свойств нефтепродуктов, и на ее основе классифицируют объекты нефтепереработки по категориям пожарной опасности.

Для индивидуальных углеводородов существует определенная количественная связь температуры вспышки и температуры кипения, выражаемая соотношением

$$T_{\text{всп}} = 0,736 T_{\text{кип}}, \quad (3.65)$$

где $T_{\text{всп}}$ и $T_{\text{кип}}$ в К.

Для нефтепродуктов, выкипающих в широком интервале температур, такую зависимость установить нельзя, но наблюдается зависимость их от испаряемости, являющейся функцией температур выкипания. Чем легче нефтяная фракция (меньше ее температура кипения), тем ниже ее температура вспышки (для бензиновых фракций она составляет, например, минус 40 °С, для керосинов и дизельных топлив 35 – 60 °С, а для масел 130 – 250 °С).

Температура вспышки – параметр очень чувствительный к наличию летучих веществ: небольшие их примеси, например в тяжелых маслах, существенно снижают эту температуру.

Существует два стандартных метода определения температуры вспышки: в открытом и закрытом тиглях.

В открытом тигле (ГОСТ 26378–84) эту температуру определяют для различных нефтепродуктов.

Сущность метода (метод Бренкена) заключается в том, что стандартный тигель с залитым в него до определенной метки нефтепродуктом помещают в обогреваемую баню и ведут нагрев с определенной скоростью. Температуру контролируют термометром, помещенным в тигель.

За 10 °С до предполагаемой температуры вспышки по краю тигля на расстоянии 10–15 мм от уровня нефтепродукта медленно проводят зажигательное приспособление с длиной пламени 3 – 4 мм.

Если при этом не произошла вспышка, нагрев продолжают и операцию с поднесением пламени повторяют через каждые 2 °С. Температуру, при которой произойдет вспышка паров в тигле, фиксируют как температуру вспышки.

В закрытом тигле (ГОСТ 6356–75) температуру вспышки определяют в специальном аппарате по ГОСТ 1421 – 79, имеющем тигель с крышкой и систему автоматического поднесения пламени при открывании крышки тигля.

После подготовки этого аппарата (промывки и осушки тигля, защиты от движения воздуха и др.) в тигель до метки заливают нефтепродукт, помещают его в нагревательную ванну с установленным в ней термометром. В процессе нагрева нефтепродукт в тигле перемешивают мешалкой с частотой вращения 90 – 120 об/мин, а нагрев ведут со скоростью 5 – 6 °С в мин.

Определение температуры вспышки начинают за 10 °С до предполагаемой температуры вспышки (если она ниже 50 °С) и за 17 °С – если она выше 50 °С.

Определение проводят через каждый градус, причем в момент определения прекращают перемешивание, включают механизм открывания крышки тигля, который одновременно опускает на 1 с в паровое пространство тигля зажигатель, и следят за вспышкой. Если она произойдет, то температуру фиксируют как искомую, если нет – продолжают нагрев и определение.

Температуры вспышки, полученные двумя этими методами, существенно отличаются друг от друга: в открытом тигле она всегда выше, чем в закрытом, где пары накапливаются быстрее и горючая смесь образуется при более низкой температуре. С повышением температур кипения нефтяной фракции эта разница возрастает.

Все вещества, имеющие температуру вспышки в закрытом тигле ниже 61 °С, относят к легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ), которые в свою очередь подразделяются на осо-